# ÁREA INGENIERÍA QUÍMICA Y CIENCIAS AMBIENTALES TRABAJOS COMPLETOS

# ÍNDICE

01TCQA - Análisis exergético y ambiental para el secado de pulpa de zapallo
02TCQA - Análisis exergo-ecológico y de ciclo de vida (LCA) para el proceso de pirólisis de 12 biorresiduos
03TCQA - Comparación de eficiencias teóricas y rendimientos térmicos experimentales en tres prototipos de destiladores solares
04TCQA - Construcción de un colector solar experimental con materiales reciclados para calentamiento de agua
05TCQA - Estudio del proceso de recuperación de agua a partir de salmueras en un destilador solar
06TCQA - Una contribución al impacto hidrológico cero: zanjas rellenas de agregados401
07TCQA - Estabilidad ambiental de biomarcadores del petróleo en suelo y agua de mar411
08TCQA - Cambio climático. Una mirada desde la Lexicometría
09TCQA - Análisis de costos en la industrialización de alfalfa para promover el aumento del área cultivada como acción para mitigar la Emergencia Ambiental de la Cuenca del Morro
10TCQA - Embalse El Nihuil: Características hidroquímicas, macro y microflora acuática y estado trófico436
11TCQA - Fabricación de morteros de cemento con sustitución parcial de carozo de oliva446
12TCQA - Biomateriales constructivos: Reutilización de cáscaras de naranja con micelio de <i>Pleurotus ostreatus</i>
13TCQA - Evaluación térmica y espectrofotométrica de materiales compuestos elaborados a partir de raquis de palma africana y resina termoplástica459
14TCQA - Estudio cinético de la pirólisis lenta de bio-residuos de membrillo antes y después de la extracción de pectina
15TCQA - Ensayos a escala laboratorio del alcohol bencílico como trazador químico para futuras aplicaciones en la industria petrolera478
16TCQA - Ensayos de barridos dinámicos para incrementar la recuperación de petróleo con diferentes fluidos desplazantes
17TCQA - Estudios reológicos de polímeros lineales, asociativos y sus mezclas para su aplicación en la recuperación mejorada de petróleo500
18TCQA - Cristalización isotérmica de poli(ε-caprolactona) PCL, en copolímeros ramificados513
19TCQA - Calibración del proceso de molienda de maíz bajo el enfoque de modelado por elementos discretos
20TCQA - Estudio de las curvas de adsorción en una columna de lecho fijo
21TCQA - Reconciliación No lineal de Datos Robusta con incertidumbre paramétrica y mediciones no gaussianas
23TCQA - Evaluación de la incidencia de las fases de la digestión anaerobia en la degradación de bisfenol A y sildenafil

24TCQA - Optimización mediante dFBA de la producción de lípidos en cultivo batch alimentado a partir de <i>Rhodosporidium toruloides</i> 555
26TCQA - Diseño de redes de sensores para observabilidad de procesos químicos no lineales565
27TCQA - Localización óptima de sensores para estimación de estados en procesos químicos573
28TCQA - Recubrimientos precursores del componente mineral óseo obtenido por deposición electroforética
29TCQA - La respuesta de la comunidad de barros activados ante la presencia de Cloruro de Benzalconio se relaciona con el tiempo de exposición al desinfectante
30TCQA - Proceso combinado de electrocoagulación y electrooxidación para el tratamiento de aguas residuales de la industria pesquera
31TCQA - Remoción de cianobacterias mediante tratamientos convencionales de potabilización. 
32TCQA - Inactivación de una peroxidasa comercial por peróxido de hidrógeno615
33TCQA - Soporte de carbón activado diseñado para el transporte de dacarbazina: dependencia de la adsorción con el pH
34TCQA - Síntesis, caracterización y evaluación de la remoción de Arsénico en matrices de quitosano con hierro630
35TCQA - Colorimetría mediante imágenes digitales para el monitoreo en campo de la eficiencia de la etapa floculación-filtración de una planta de remoción de arsénico
36TCQA - Adsorbente eco-compatible de PVA/quitosano para la remoción de colorantes sintéticos: Estudio del equilibrio, cinética de adsorción y estabilidad643
37TCQA - Evaluación de adsorción del colorante Rojo Reactivo 195 mediante ensayos batch y dinámicos usando matriz biocompuesta de quitosano/pellet de alúmina655
38TCQA - Secuestro de Cu <sup>2+</sup> por matrices poliméricas de alginato: propiedades reológicas y estudio de eficacia
39TCQA - Relevancia de la morfología de la superficie de la sílica en la adsorción del fármaco ampyra672
40TCQA - Síntesis de 5-hidroximetilfurfural a partir de melaza de remolacha sintética mediante tratamiento hidrotermal asistido por microondas
41TCQA - Isótopos Estables de Carbono como Proxy de Estrés Hídrico: Tendencias en Vides de Mendoza
42TCQA - Valoración de la calidad nutricional de ensilados de sorgo elaborados por productores familiares de la localidad de Vaqueros (Salta, Argentina)700
43TCQA - Nano y microfibras orientadas funcionalizadas con aceite esencial de <i>Mentha piperita</i> 
44TCQA - Gestión integrada del agua en la puna salteña714
45TCQA - Gestión de sustancias y residuos peligrosos en la universidad723
46TCQA - Ensayos con rociado térmico de aluminio por arco eléctrico en la pintura naval730

### 01TCQA - Análisis exergético y ambiental para el secado de pulpa de zapallo

### Exergetic and environmental analysis for squash pulp drying

Iside Mut<sup>1,2</sup>, Yanina Baldán<sup>1,2</sup>, Marcelo Echegaray<sup>1,2</sup>, M. Paula Fabani<sup>2,3</sup>, Mathías Riveros<sup>1,2</sup>, Rosa Rodriguez<sup>1,2</sup>.

 Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Av. Lib. San Martín (Oeste) 1109 CPA J5400ARL - San Juan – Argentina. 2. CONICET. 3. Instituto de Biotecnología, Universidad Nacional de San Juan. Av. Lib. San Martín (Oeste) 1109 CPA J5400ARL - San Juan – Argentina. rrodri@unsj.edu.ar

### Resumen

Los descartes de pulpa zapallo (*Cucurbita moschata*) son generalmente desechados y dispuestos en rellenos sanitarios produciendo diferentes impactos negativos al ambiente. El secado de pulpa de zapallo es una alternativa eficaz para disminuir las pérdidas postcosecha, debido a que involucran la eliminación de humedad del producto a un punto en el que los microorganismos y las actividades enzimáticas se reducen considerablemente. Además, es una alternativa para agregarles valor pudiendo ser utilizados como ingrediente en distintas recetas culinarias.

En este trabajo, se cortó la pulpa de zapallo en forma de cubos y secó a 70 y 80 °C en un deshidratador convectivo. Se llevó a cabo un análisis de la eficiencia, tanto energética como exergética, y se calcularon el consumo energético específico y las emisiones de CO<sub>2</sub>. También se calcularon los índices ambientales (sostenibilidad y potencial de mejora exergética). Comparando ambas temperaturas de secado, se observó que a una temperatura igual a 80°C, la eficiencia energética y exergética fue mayor y las emisiones de CO<sub>2</sub>, menores. Además, los índices de sostenibilidad y potencial de mejora indicaron que, a esta temperatura, el comportamiento de secado, desde el punto de vista ambiental, es más eficiente y sostenible.

Palabras clave: Pulpa de zapallo, Análisis energético, Análisis exergético, Índices ambientales.

### Abstract

Pumpkin pulp (Cucurbita moschata) discards are generally discarded and disposed of in sanitary landfills, producing different negative impacts on the environment. Pumpkin pulp drying is an effective alternative to reduce post-harvest losses since it involves removing moisture from the product to a point where microorganisms and enzymatic activities are considerably reduced. In addition, it is an alternative to add value and that can be used as an ingredient in different culinary recipes.

In this work, pumpkin pulp was cut into cubes and dried at 70 and 80 °C in a convective dehydrator. Efficiency analysis was carried out, both energy and exergetic, and specific energy consumption and  $CO_2$  emissions were calculated. Environmental indices (sustainability and exergy improvement potential) were calculated, too. Comparing both drying temperatures, it was observed that at a temperature equal to 80 °C the energy and exergetic efficiency was higher and the  $CO_2$  emissions, lower. Furthermore, the sustainability and improvement potential indices indicated that, at this temperature, the drying behavior, from an environmental point of view, is more efficient and sustainable.

Keywords: Pumpkin pulp, Energetic analysis, Exergetic analysis, Environmental indices.

### 1. Introducción

El zapallo es una hortaliza ampliamente cultivada alrededor del mundo. El área de cosecha es de aproximadamente 1,5 millones de hectáreas producción у la es de aproximadamente 23 millones de toneladas, encabezada por China e India. En América Latina; México, Cuba y Argentina son los mayores productores de zapallo (FAO, 2019). En Argentina, el consumo de esta hortaliza aumenta año tras año, con una producción de 267.450 toneladas. Gracias a los beneficios para la salud de su ingesta, la perspectiva de este cultivo es aumentar la producción y el consumo (Mercado Central de Buenos Aires, 2018).

Las verduras frescas, incluidos los zapallos, son productos extremadamente perecederos debido a que se dañan fácilmente durante el transporte desde el campo hasta el consumidor. Aproximadamente el 14% de los alimentos del mundo se pierden cada año antes de ingresar al mercado. Estos descartes contienen alto porcentaje de humedad y contenido de carga microbiana, por lo que han sido identificados como una de las principales causas de carga ambiental global en los últimos años (Ismail et al., 2019; Rico et al., 2020). Estos impactos ambientales representan el 8% de las emisiones globales de gases de efecto invernadero (GEI) (FAO, 2020). La huella de carbono del desperdicio de alimentos se estima en 3.300 millones de toneladas de dióxido de carbono equivalente al año, según la FAO (2014).

El agregado de valor a descartes es un gran reto en la actualidad debido a que posibilitaría la obtención de materias primas con alto potencial en diferentes industrias como la alimentaria, farmacéutica o cosmética para la obtención de una gran variedad de productos (Gullón *et al.*, 2018).

El secado de zapallo es una alternativa eficaz para disminuir las pérdidas postcosecha, debido a que involucran la eliminación de humedad del producto a un punto en el que los microorganismos y las actividades enzimáticas se reducen considerablemente (Stephenie *et al.*, 2021).

El secado convectivo de zapallo ha sido estudiado por otros autores previamente. López Mejía *et al.* (2016) secaron pulpa de zapallo (*Cucurbita moschata* 'Abanico') para su posterior uso en la elaboración de espaguetis. Por su parte, Bravo *et al.* (2017) también desarrollaron técnicas de secado por convección para obtener harina de zapallo (*Cucúrbita máxima*) de dos variedades "Rosita" y "Burro". Asimismo, Ashraf *et al.* (2020) efectuaron secado con aire caliente de pulpa de zapallo de Pakistán para la elaboración de panificados.

No obstante, la tecnología de secado industrial generalmente consume entre el 20% y el 25% de la energía utilizada en la industria alimenticia (Masud et al., 2020). La energía es un recurso muy valioso que debe resguardarse para las generaciones futuras y así lograr una sociedad sostenible. Al mismo tiempo, un mayor consumo de energía conduce a mayores emisiones de dióxido de carbono (Adebayo et al., 2021). De este modo, las emisiones de dióxido de carbono indicador consideran un holístico se trascendental para cuantificar el impacto de un proceso sobre el calentamiento global.

La exergía sirve para medir la desviación del sistema y el equilibrio ambiental, y para cuantificar la irreversibilidad, se puede utilizar como estimador de los cambios ambientales provocados por el proceso (Dincer y Rosen, 2013). Es innegable que cuando se mejora la eficiencia, se pueden reducir las materias primas y los combustibles, y se pueden reducir los residuos vertidos al medio ambiente, reduciendo así el impacto medioambiental potencial (Rosen y Dincer, 2001; Dincer y Rosen, 2013). Además, a diferencia de la energía, la exergía puede destruirse debido a irreversibilidades internas, por lo que su análisis puede mejorar la sostenibilidad (Beigi et al., 2017). En el caso de la industria alimentaria, se han realizado varios trabajos para investigar el desempeño exergético del proceso de deshidratación de diferentes productos agrícolas y alimenticios (Akpinar et al., 2006; Aghbashlo et al., 2016; Beigi et al., 2017; Ghasemkhani et al., 2016)

Por lo expuesto, el presente trabajo tiene como objetivo promover el aprovechamiento de los descartes de pulpa zapallo (*Cucurbita moschata*) con el fin de agregarle valor al secarlos para emplearlos como ingrediente en diferentes preparaciones alimenticias con el menor impacto ambiental posible. Para tal fin se lleva a cabo un análisis exergético y se calculan los indicadores ambientales para las diferentes temperaturas consideradas.

### 2. Materiales y métodos

**Muestras.** Las muestras de zapallo, *Cucurbita moschata*, fueron recolectadas de FECOAGRO LTDA, situado en la provincia de San Juan, Argentina. Posteriormente, las muestras se

conservaron en la oscuridad a temperatura ambiente hasta su análisis dentro de los 15-20 días subsiguientes al muestreo.

Realización de las experiencias de secado. Los zapallos se lavaron, pelaron y cubetearon (1,5 cm<sup>3</sup>). Las muestras se secaron en un horno con circulación de aire forzado, evaluando dos temperaturas diferentes: 70 y 80 °C. La temperatura de secado de 70 °C es un valor altamente referenciado en la literatura de tecnología alimentaria para procesos de secado de banana, de cebolla, sandía, entre otros (Campuzano et al., 2018; Román et al., 2019; Fabani et al., 2021). En el presente trabajo se utilizó una temperatura superior, de 80 °C, para reducir los tiempos del proceso de secado y evaluar si esta temperatura influye en los indicadores ambientales. Las experiencias de secado se realizaron en un equipo de secado de acero inoxidable descrito por Baldán et al. (2020). La velocidad del aire fue constante (0.25 m/s) durante todos los experimentos de deshidratación.

**Eficiencia energética.** La eficiencia energética se define como la relación entre la energía necesaria para la evaporación de la humedad en la muestra y la energía total consumida (Beigi, 2016):

$$\eta_{e} = \frac{Q_{w}}{E_{\text{total}}}$$
(1)

donde  $Q_w$  ha consumido energía para la evaporación de la humedad (kJ) y se calculó usando la Ec. (2) (Beigi, 2016):

$$Q_{w} = h_{fg} m_{w}$$
 (2)

 $m_w$  es la masa de agua extraída (kg), y  $h_{fg}$  es el calor latente de vaporización, se calculó usando la Ec. (3) (Tagnamas *et al.*, 2021):

$$h_{\rm fg} = (7.33 \times 10^{12} - 1.60 \times 10^7 {\rm T_{abs}}^2)^{0.5}$$
(3)

donde  $T_{abs}$  es la temperatura absoluta del aire de secado.

La energía térmica se estima mediante la siguiente ecuación (Bahammou *et al.*, 2019):

$$E_{th} = Av \rho_a C_a \Delta T t \tag{4}$$

donde A es el área de la sección del recipiente en el que se coloca la muestra, v es la velocidad del aire (m/s),  $\rho_a$  es la densidad del aire (kg/m<sup>3</sup>),  $\Delta T$ 

es la diferencia de temperatura entre el secado del aire y la temperatura ambiente (K),  $C_a$  es el calor específico del aire (kJ / kg K) y t es el tiempo total de secado de cada muestra (s).

La densidad del aire  $\rho_a$  se calculó como (Bahammou *et al.*, 2019):

$$\rho_a = \frac{101.325}{0.287 T_{abs}}$$
(5)

El calor específico del aire de entrada se calculó mediante esta fórmula (Bahammou *et al.*, 2019):

$$C_{a} = 1.04841 - \frac{3.83719 T_{abs}}{10^{4}} + \frac{9.45378 T_{abs}^{2}}{10^{7}} - \frac{5.49031 T_{abs}^{3}}{10^{10}} + \frac{7.92981 T_{abs}^{4}}{10^{14}}$$
(6)

**Análisis de exergía y eficiencia.** Las pérdidas de exergía asociadas con el proceso de secado se deben principalmente al calor transferido a través de las paredes del equipo de secado, ya que las pérdidas de exergía en el producto seco son insignificantes (Tagnamas *et al.*, 2021). Debido a la irreversibilidad, la exergía total del sistema no se preserva y parte se destruye, Ex<sub>dest</sub>, aumentando la entropía.

Los supuestos realizados para el análisis de exergía fueron (Rovas y Zabaniotou, 2015):

- Se supone que el flujo dentro del equipo de secado es constante;
- No hay cambios en el contenido de humedad del aire que sale del equipo de secado;
- Se ignoran las variaciones de energía cinética y potencial;
- Las condiciones de referencia para temperatura y presión fueron 298 K y 1 atm, respectivamente.

El balance de exergía del proceso de secado fue (Castro *et al.*, 2018):

$$\sum Ex_{in} - \sum Ex_{out} = \sum Ex_{des}$$
(7)

La entrada y salida de exergía vienen dadas por las siguientes ecuaciones (Zalazar-García *et al.*, 2020):

$$Ex_{in} = mC\left[(T_{in}-T_0)-T_0ln\left(\frac{T_{in}}{T_0}\right)\right]$$
(8)

$$Ex_{out} = mC\left[(T_{out} - T_0) - T_0 ln\left(\frac{T_{out}}{T_0}\right)\right]$$
(9)

donde m la masa de biomasa (kg), C es la capacidad calorífica (kJ / kg K). Se debe tener en cuenta que:

$$Ex_{in} = Ex_{aire, in} + Ex_{zapallo, in}$$
(10)

$$Ex_{out} = Ex_{aire, out} + Ex_{zapallo, out}$$
(11)

C se calculó mediante la siguiente ecuación (Choi y Okos, 1986):

$$C_{\text{zapallo}} = \sum_{i} x_i C_i \tag{7}$$

Donde  $C_{zapallo}$  es el calor específico del zapallo (kJ / kg K), x<sub>i</sub> es la fracción del componente (%) y C<sub>i</sub> es el calor específico de cada componente (kJ / kg K). El calor específico del componente del producto es función de la temperatura. Las ecuaciones que se utilizaron en el cálculo del calor específico del zapallo se presentan en la Tabla 1.

La eficiencia exergética del proceso se define como la relación entre la energía de salida total y la energía de entrada total (Arslan y Aktaş, 2020):

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{\text{Ex}_{\text{out}}}{\text{Ex}_{\text{in}}} \tag{10}$$

**Consumo energético específico (SEC) y emisiones de CO<sub>2</sub>.** El consumo de energía específico (SEC) en el proceso de secado de la muestra se puede calcular utilizando la siguiente termodinámica (Dolgun *et al.*, 2020):

$$SEC = \frac{E_{total}}{m_{w}}$$
(11)

Donde SEC es el consumo de energía específico (kWh/kg),  $m_w$  es el peso del agua vaporizada (kg) y E es el consumo de energía (kW). Las emisiones de CO<sub>2</sub> se calcularon de acuerdo con Climate Transparency (2020). El factor de emisión de CO<sub>2</sub> de la electricidad para Argentina es de 0.3583 kg CO<sub>2</sub>/kWh (Fabani *et al.*, 2020), este factor debe ser multiplicado por el valor SEC para calcular las emisiones de CO<sub>2</sub>.

## Tabla 1. Ecuaciones que se utilizaron en el cálculo del calor específico del zapallo.

Comp.	Ecuación
Proteína	$C_{\text{prot}} = 2.0082 + 1.2089 \times 10^{-3} \text{T} - 1.3129 \times 10^{-6} \text{T}^2$
Lípidos	$C_{lip} = 1.9842 + 1.4733 \times 10^{-3} \text{T} - 4.8008 \times 10^{-6} \text{T}^2$
Carbohidratos	$C_{carb} = 1.5488 + 1.9625 \times 10^{-3} \text{T} - 5.9399 \times 10^{-6} \text{T}^2$
Fibra	$C_{\rm fibra} = 1.8459 + 1.8306 \times 10^{-3} \text{T} - 4.6509 \times 10^{-6} \text{T}^2$
Cenizas	$C_{ceniza} = 1.0926 + 1.8896 \times 10^{-3} \text{T} - 3.6817 \times 10^{-6} \text{T}^2$
Agua	$C_{agua} = 4.0817 + 5.3062 \times 10^{-3} \text{T} - 9.9516 \times 10^{-6} \text{T}^2$

Índice de sostenibilidad y potencial de mejora. El potencial de mejora exergético (IP) es un concepto útil para analizar sistemas o procesos de manera eficiente. Gool (1997) sugirió que el uso del potencial de mejora podría ser útil para evaluar diferentes procesos en la economía. Para aumentar la eficiencia exergética de un sistema o proceso, se debe reducir la pérdida de exergía. El IP se puede expresar de la siguiente manera (Benhamza *et al.*, 2021):

$$IP = \left[1 - \left(\frac{Ex_{loss}}{Ex_{in}}\right)\right] Ex_{loss}$$
(12)

El análisis de exergía se puede utilizar para evaluar un sistema y su impacto ambiental. El factor de impacto ambiental del secado es un parámetro significativo para mostrar si produce daño o no al medio ambiente por la destrucción de la exergía (Castro *et al.*, 2018). El índice de sostenibilidad (SI) se define como la relación entre la exergía de entrada y las pérdidas de exergía del sistema (Benhamza *et al.*, 2021; Zalazar-García *et al.*, 2020):

$$SI = \frac{1}{\left(1 - \frac{\eta_{ex}}{100}\right)} \tag{13}$$

### 3. Resultados y Discusión

Se procedió al secado de la pulpa de zapallo mediante método convectivo a 70 y 80 °C. En la industria del secado, el objetivo es utilizar una cantidad mínima de energía para la máxima eliminación de humedad para las condiciones finales deseadas del producto (Yousef Abbaspour-Gilandeh *et al.*, 2019). Es por ello, que es importante analizar la eficiencia energética y exergética del proceso.

En la Figura 1 se puede observar un aumento de la eficiencia energética con el aumento de la temperatura del proceso de secado. Esto coincide con lo reportado por Beige *et al.* (2016) para el secado convectivo de las rodajas de manzanas a 50, 60 y 70 °C. Con el aumento de temperatura en 10 °C hubo un aumento de 9% aproximadamente en el rendimiento energético, ya que, al aumentar la temperatura, el tiempo de secado se acortó debido al gradiente de temperatura mejorado y, por lo tanto, tuvo lugar una liberación de humedad más alta y más rápida de los materiales vegetales (Kaveh *et al.*, 2021).



La eficiencia exergética del proceso aumentó con el incremento de la temperatura del aire de entrada de secado, ya que una mayor temperatura provoca un aumento mayor en la tasa de evaporación de exergía en comparación con la tasa de exergía del aire de entrada (Beigi, 2017). La misma tendencia de variación se encontró en el estudio de secado de rodajas de calabazas a 70 y 80 °C (Akpinar *et al.*, 2006), y en el proceso de secado de pulpa de algarroba a 50, 60, 70 y 80 °C (Tagnamas *et al.*, 2021).

A medida que aumenta la temperatura, el valor de SEC disminuye como se puede observar en la Figura 2. Un aumento de la temperatura como es sabido, disminuye el tiempo de secado, reduciendo los valores de SEC, debido al gradiente térmico y a la rápida eliminación de humedad (Fabani *et al.*, 2020).

Las emisiones de  $CO_2$  están asociadas al consumo de energía, disminuyen con la disminución de un valor de SEC más bajo. Esta tendencia puede deberse a una mayor diferencia de temperatura entre el producto y el aire del deshidratador, lo que mejora la liberación de humedad y, por lo tanto, disminuye el tiempo de secado y la energía requerida. La misma tendencia observó Kaveh *et al.* (2021) para el secado de guisantes verdes en proceso convectivo a 40, 55 y 70 °C.



Figura 2. Consumo de SEC y emisiones de CO<sub>2</sub> vr Temperatura

El impacto ambiental se puede disminuir realizando acciones para aumentar la eficiencia exergética, disminuyendo las pérdidas de exergía (Echegaray et al., 2019). Por lo tanto, IP y SI pueden informar de las consecuencias del proceso de secado en el medio ambiente, y se consideran parámetros de seguimiento. A valores de eficiencia exergética más altos, el índice de sostenibilidad aumenta y el impacto ambiental será menor. Se observa que, al aumentar la temperatura de secado, disminuye el valor de IP y aumenta el valor de SI (Castro et al., 2018). Es importante señalar que los valores más altos de SI muestran un bajo impacto ambiental. Esta misma tendencia fue observada por Castro et al. (2018). Para disminuir el impacto ambiental, se debe mejorar la eficiencia exergética de las operaciones intensivas en energía, como el proceso de secado.



### 4. Conclusiones

En este estudio se llevó a cabo el proceso de secado convectivo (70 y 80 °C) de los descartes de pulpa de zapallo (*Cucurbita moschata*).

Teniendo en cuenta los resultados y hallazgos obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones del trabajo:

- El mejor rendimiento energético lo tenemos a una temperatura de secado de 80 °C con un valor de 53%.
- La eficiencia exergética más alta fue de 83% para una temperatura de secado de 80 °C.
- A mayor eficiencia exergética del proceso de secado, menor es el impacto ambiental y al mismo tiempo mejora la sostenibilidad.
- Se obtuvo un valor más bajo de impacto ambiental y mayor sostenibilidad a 80 °C.

Desde el punto de viste energético, exergético e indicadores ambientales la mejor temperatura de secado, de las dos comparadas, es 80 °C. Se puede decir que el proceso de deshidratación es un proceso eficiente, desde el punto de vista energético y exergético, y por lo tanto sustentable, promoviendo el aprovechamiento de los descartes con el fin de otorgarles valor agregado como ingredientes de alimentos.

### 5. Referencias

Adebayo, T.S.S. y otros cuatro autores. (2021). Mitigating human-induced emissions in Argentina: role of renewables, income, globalization, and financial development. Environmental Science and Pollution Research.

Aghbashlo, M. (2016) *Exergetic simulation of a combined infrared-convective drying process*. Heat Mass Transf. 52, 829e44.

Akpinar, E. K.; Midilli A.; Bicer, Y. (2006) *The first and second law analyses of thermodynamic of pumpkin drying process.* J Food Eng. 72, 320e31.

Arslan, E.; Aktaş, M. (2020). *4E analysis of infrared-convective dryer powered solar photovoltaic thermal collector*. Solar Energy, 208(April), 46–57.

Bahammou, Y. y otros cinco autores. (2019). Valorization of co-products of sardine waste by physical treatment under natural and forced convection solar drying. Renewable Energy, 142, 110–122.

Baldán, Y. y otros cinco autores. (2020). Nonisothermal drying of bio-wastes: Kinetic analysis and determination of effective moisture diffusivity. Journal of environmental management, 262, 110348.

Beigi, M (2020). *Thermodynamic and environmental analyses for paddy drying in a semi-industrial dryer*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 146(1), 393-401. Beigi, M. (2016). *Energy efficiency and moisture diffusivity of apple slices during convective drying*. Food Science and Technology, 36(1), 145–150.

Benhamza, A. y otros seis autores. (2021). *Multiobjective design optimization of solar air heater for food drying based on energy, exergy and improvement potential*. Renewable Energy, 169, 1190–1209.

Bravo, J.; García, M.; Ulloa, J.; Matute F. (2017). Proceso tecnologico e impacto productivo de la harina de zapallo (cucúrbita máxima) de dos variedades rosita y burro. Obserbvatorio de la Economía Latinoamericana, pp. 1–13.

Campuzano, A.; Rosell, C.M.; Cornejo, F. (2018). *Physicochemical and nutritional characteristics of banana flour during ripening*. Food Chemistry, 256, 11-17.

Castro, M. y otros cuatro autores. (2018). *Exergy* analyses of onion drying by convection: *Influence of dryer parameters on performance*. Entropy, 20(5), 1–9.

Choi, Y., & Okos, M. R. (1986). *Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods.* Food engineering and process applications. Transport phenomenon, Vol. 1 (pp. 3e101). In L. Maguer, & P. Jelen Publishers, New York: Elsevier.

Climate Transparency. (2020). *Comparing G20 climate action and responses to the covid-19 crisis.* July, 1–20. https://www.climatetransparency.org/

Dincer, I.; Rosen, M. (2013). *In: Exergy: Energy, environment and sustainable development* (2nd edition). Oxford, UK: Elsevier.

Dolgun, E.C.; Karaca, G.; Aktaş, M. (2020). *Performance analysis of infrared film drying of grape pomace using energy and exergy methodology*. International Communications in Heat and Mass Transfer, 118, 104827.

Echegaray, M.; García, D. Z: Mazza, G.; Rodriguez, R. (2019) *Air-steam gasification of five regional lignocellulosic wastes: exergetic evaluation*, Sustain. Energy Technol. Assessments 31, 115e123, https://doi.org/10.1016/j.seta.2018.12.015.

Fabani, M.P. y otros cinco autores. (2021). Producing non-traditional flour from watermelon rind pomace: Artificial neural network (ANN) modeling of the drying process. Journal of Environmental Management, 281, 111915. Fabani, M.P. y otros tres autores. (2020). Minimization of the adverse environmental effects of discarded onions by avoiding disposal through dehydration and food-use. Journal of Environmental Management, 271(April), 1–11.

FAO. (2014). *Food wastage footing. Impacts on natural resources.* Disponible en: http://www.fao.org/3/i3347e/i3347e.pdf

FAO. (2019). Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database. Disponible en http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC.

FAO. (2020). *El estado mundial de la agricultura y la alimentación*. Disponible en: http://www.fao.org/publications/sofa/es/

Ghasemkhani, H.; Keyhani, A.; Aghbashlo, M.; Rafiee, S.; Mujumdar, A. S. (2016) *Improving exergetic performance parameters of a rotatingtray air dryer via a simple heat exchanger*. Appl. Therm. Eng. 94, 13e23.

Gool, W.V.A.N. (1997). *Energy policy: fairy tales and factualities willem van gool*. Emeritus professor Utrecht University, Netherlands Jachtlaan 53, 3972 TXDriebergen, Netherlands. Energy, 93–105.

Gullón, B. y otros siete autores. (2018). *Valorisation of olive agro-industrial by-products as a source of bioactive compounds*. Science of The Total Environment, 645, 533-542.

Ismail, B. y otros cinco autores. (2019). Characterizing the phenolic constituents of baobab (Adansonia digitata) fruit shell by LC-MS/QTOF and their in vitro biological activities. Science of the Total Environment, 694, 133387.

Kaveh, M.; Abbaspour-Gilandeh, Y.; Nowacka, M. (2021) *Comparison of different drying techniques and their carbon emissions in green pea.* Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 160, 108274.

López Mejía, N.; Andrade M.; Martínez H. (2016). *Harina de zapallo: caracterización y uso como ingrediente funcional en el desarrollo de espagueti*. Agronomía Colombiana, vol. 34, no. September, pp. 1100–1103, doi: 10.15446/agron.colomb.v34n1supl.58302.

Masud, M.H. y otros cuatro autores. (2020). *Experimental investigation of a novel waste heat based food drying system*. Journal of Food Engineering, 281, 110002.

Mercado Central de Buenos Aires. (2018). *Boletín de Frutas y Hortalizas*. Disponible en http://www.mercadocentral.gob.ar/sites/default/f iles/docs/boletin-INTA-CMCBA-84zapallo\_0.pdf

Rico, X.; Gullon, B.; Alonso, J.L.; Yanez, R. (2020) *Recovery of high value-added compounds from pineapple, melon, watermelon and pumpkin processing by-products: An overview.* Food Research International, 132, 109086.

Roman, M.C. y otros cinco autores. (2020). Convective drying of yellow discarded onion (Angaco INTA): Modelling of moisture loss kinetics and effect on phenolic compounds. Information Processing in Agriculture, 7(2), 333-341.

Rosen, M.A.; Dincer I. (2001). *Exergy as the confluence of energy, environment and sustainable development*. Exergy, An International Journal, vol. 1, no. 1, pp. 3–13, doi: 10.1016/s1164-0235(01)00004-8.

Rovas, D.; Zabaniotou, A. (2015). *Exergy* analysis of a small gasification-ICE integrated system for CHP production fueled with Mediterranean agro-food processing wastes: The SMARt-CHP. Renewable Energy, 83, 510-517.

Stephenie, A.U.; Obiora-Okafo, E.D.I.; Nnamdi, N.J. (2021). Determination Of Drying Characteristics Of Local Seeds (Melon And Fluted Pumpkin Seeds): Drying Kinetics Models. Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology, 8, 13819-13826.

Tagnamas, Z. y otros seis autores. (2021). *Energy and exergy analyses of carob pulp drying system based on a solar collector*. Renewable Energy, 163, 495–503.

Zalazar-García, D. y otros siete autores. (2020). Cleaner and sustainable processes for extracting phenolic compounds from bio-waste. Journal of Environmental Management, 273(August).

### 02TCQA - Análisis exergo-ecológico y de ciclo de vida (LCA) para el proceso de pirólisis de 12 biorresiduos

# Exergo-ecological and life cycle assessment (LCA) for the pyrolysis process of 12 biowastes

Leandro Rodriguez-Ortiz<sup>1</sup>, Daniela Zalazar<sup>1</sup>, Anabel Fernandez<sup>1</sup>, Daniela Asensio<sup>2</sup>, Germán Mazza<sup>2</sup>, Rosa Rodríguez<sup>1</sup>

 Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería (UNSJ), Grupo Vinculado al PROBIEN (CONICET-UNCo), San Juan, Argentina. 2. Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN (CONICET-UNCo), Neuquén, Argentina. Correo electrónico de contacto: <u>rrodri@unsj.edu.ar</u>, <u>learodri@unsj.edu.ar</u>

### Resumen

El desarrollo e incremento de la actividad agroindustrial genera biorresiduos que representan cantidades significativas y ocasionan impactos ambientales, como efluentes residuales y desechos sólidos. Estos biorresiduos se pueden convertir en diferentes productos mediante los procesos de pirólisis. En este trabajo se describe la realización del Análisis de Ciclo de Vida (LCA), basado en la Demanda Exergética Acumulada (CExD) del proceso de pirólisis a 673, 773 y 873 K de 12 biorresiduos. En el análisis de CExD las categorías de impacto más significativas en los resultados fueron, (no renovable fósil, no renovable nuclear, renovable agua y renovable potencial). Los biorresiduos que más afectaron a las categorías de impactos anteriores fueron, la cáscara de almendra, la cáscara de nuez y el exocarpio de pistacho. La mayor demanda exergética la registró el biorresiduo de cáscara de almendra con 25.78 MJ a 873 K en la categoría de (no renovable fósil). Según estos resultados, los residuos biológicos de cáscara de almendra, cáscara verde pistacho y cáscara de nuez indican la mayor demanda de exergética total, sus valores fueron (30,89, 36,78 y 44,13 MJ) a 673, 773 y 873 K, respectivamente. Los biorresiduos de huesos de ciruela representan adecuados para el medio ambiente, porque para el valor más bajo en la demanda exergética total fue de 17.25 MJ a 673 K.

Palabras clave: Pirólisis, Biorresiduos, Análisis de ciclo de vida.

### Abstract

The development and increase of the agro-industrial activity generate bio-waste that represents significant quantities and causes environmental impacts, as residual effluents and solid wastes. This work describes the performance of the Life Cycle Analysis (LCA), based on the Cumulative Exergetic Demand (CExD) for the pyrolysis at 673, 773, and 873 K of 12 types of bio-wastes. CExD analysis, the most significant impacts categories on the results were, (fossil non-renewable, nuclear non-renewable, water renewable water, and potential renewable). The Almond shell, Pistachio green shell, and Nut shell bio-wastes were they highest affected at the previous impacts categories. The Almond shell bio-waste present the highest exergetic demand with 25.78 MJ at 873 K in the fossil non-renewable category. By these results, the Almond shell, Pistachio green shell, and Nut shell bio-wastes indicate the highest total exergetic demand, their values were (30.89, 36.78, and 44.13 MJ) at 673, 773, and 873 K, respectively. Plum pits bio-waste represent environmental suitable, becaus for lowest value in the total exergetic demand was 17.25 MJ at 673 K.

Keywords: Pyrolysis, Bio-waste, Life cycle analysis.

### 1. Introducción

La agroindustria, que representa un aspecto fundamental para la economía de las regiones de Cuyo y Patagonia Norte en Argentina ha crecido en forma sustancial en los últimos años (Saffe et al., 2019; Sette et al., 2020). Por otra parte, el aumento de la población y la demanda de alimentos generan grandes cantidades de residuos provocando diversos impactos ambientales (Zalazar-García et al., 2020a). disposición inadecuada La de residuos agroindustriales provoca alteraciones en los diferentes entornos abióticos, bióticos v socioeconómicos e incluso puede generar pérdidas económicas para las empresas (Sette et al., 2020). La reutilización de biorresiduos y su conversión en productos de valor agregado resuelven estos problemas (Rodríguez Ortiz et al., 2020; Sette et al., 2020; Zalazar-García et al., 2020b, 2020a). Como consecuencia, la aplicación del enfoque de economía circular adquiere importancia. Este nuevo paradigma comprende avances sostenibles, reduciendo el consumo y desperdicio de materias primas, agua y fuentes de energía a través de la obtención de bienes v servicios.

Una de las alternativas para la transformación de los biorresiduos son los tratamientos termoquímicos. Los más importantes son la combustión, la gasificación y la pirólisis. Éste último es un proceso que convierte los biorresiduos en gas, bio-oil y biochar, mediante calentamiento a una temperatura moderadamente alta (623-923 K) y en ausencia de oxígeno (Sette et al., 2020; Torres et al., 2020). El gas producido en el proceso de pirólisis puede utilizarse como combustible y también como fuente de calor (Sharma et al., 2015). Así mismo el bioaceite obtenido puede ser utilizado posteriormente para producción de energía y productos (Sharma et al., 2015). El bio-carbón se puede utilizar como combustible sólido, catalizador de gasificación y enmienda del suelo (Kim et al., 2012; Suman, 2018).

Los impactos ambientales de un sistema pueden ser analizado mediante la evaluación del ciclo de vida (LCA), por sus siglas en inglés. El LCA es un instrumento eficaz que utiliza un método desde la cuna hasta la tumba para evaluar los efectos perniciosos y potenciales sobre el medio ambiente (Han et al., 2019; Salehi et al., 2019). Además, se ha utilizado el LCA junto con un análisis de exergía para determinar el consumo de recursos de un sistema completo (Salehi et al., 2019). La exergía representa el trabajo máximo adecuado que puede realizar un sistema al alcanzar reversiblemente el estado de equilibrio con su entorno (Rodríguez-Ortiz et al., 2020; Salehi et al., 2019; Torres et al., 2020; Zalazar-García et al., 2020b). Así, el análisis de exergía permite determinar las ineficiencias reales

de un sistema termodinámico, sus impactos ambientales, la fuente y la forma en que se provocan estas ineficiencias. En este contexto, la demanda de exergía acumulada (CExD), por sus siglas en inglés, es un índice de rendimiento utilizado para optimizar el sistema considerado. Este enfoque considera el consumo total de la fuente: incluidas las fuentes energéticas y no energéticas (desde la obtención de biorresiduos hasta la adquisición de productos durante todo el ciclo de vida). Varios investigadores aplicaron el CExD para evaluar las formas de energía requeridas por un sistema o subsistemas asociados (Hao et al., 2021; Mostashari-Rad et al., 2020; Ordikhani et al., 2021; Wang et al., 2019). Hao et al., (2021) implementó CExD en la mejora de la eficiencia de utilización del tallo de maíz para la generación de biocombustible a reacción. Mostashari et al., (2020), examinó los daños ambientales y evaluó el potencial energético en los sistemas agrícolas para la producción de productos sostenibles a través del LCA y CExD. Ordikhani et al., (2021) estudió el consumo de energía y los daños ambientales utilizando el enfoque LCA y CExD para diferentes sistemas de cultivo. Wang et al., (2019) aplicaron LCA y CExD para determinar las fuentes de consumo, capital económico y los impactos en el medio ambiente.

Este presente trabajo tiene como objetivo estudiar el proceso de pirólisis a 673, 773 y 873 K de 12 tipos de biorresiduos para determinar el desempeño correspondiente en diez categorías de impacto basadas en exergía. Se utilizaron los datos de inventario proporcionados por una simulación realizada con el software libre COCO. Se usó el software SimaPro (Licencia Académica) para realizar el LCA basado en exergía.

### 2. Materiales y métodos

2.1 Descripción del proceso de pirolítico y los biorresiduos evaluados

La Fig. 1 muestra el diagrama de flujo utilizado en el proceso de pirolítico. El reactor calienta los biorresiduos a través de resistencias eléctricas. Se utilizó nitrógeno como gas inerte. El bio-carbón se separa en la parte inferior del reactor a través de una rejilla, y el gas productor se separa en gas condensable o no condensable a través del sistema flash.

La Tabla 1 y 2 muestra los resultados del análisis inmediato, elemental y el poder calorífico superior (HHV) por Sheng *et al.*, (2005), de los doce biorresiduos estudiados.



Figura 1. Diagrama de flujo de recursos, materiales y emisiones del proceso pirolítico.

## Tabla 1. Análisis inmediato de los biorresiduos estudiados.

Pierresidues	Análisis inmediato (wt. % base seca)				
סווופועעט	CE	MV	HU	CF	
AS (Rodriguez-Ortiz et al., 2020)	5.94	69.07	6.99	18.00	
APL (Sette et al., 2020)	1.55	7.97	6.39	7.97	
MC (Fernandez <i>et al.,</i> 2016)	8.81	68.60	8.38	21.98	
MC2 (Sette <i>et al.,</i> 2020)	3.88	74.30	6.76	15.03	
NS (Rodriguez Ortiz et al., 2020)	1.29	78.29	6.84	13.58	
PP (Echegaray et al., 2019)	4.03	79.1	10.00	69.43	
PGH (Echegaray et al., 2019)	11.69	61.09	16.01	11.20	
PS (Echegaray et al., 2019)	1.00	73.42	4.01	21.70	
PLP (Fernandez <i>et al.,</i> 2016)	0.73	77.86	5.86	15.55	
PUS (Demiral y Şamdan, 2016)	3.90	70.97	7.60	17.53	
SK (Fernandez et al., 2016)	10.16	55.84	7.70	23.07	
SK2 (Sette et al., 2020)	7.96	74.34	6.06	19.13	

	Aná			
	(wt.	нну		
Biorresiduos	С	Н	0	<b>(MJ/kg)</b> (Sheng <i>et</i> <i>al.</i> , 2005)
AS (Rodriguez- Ortiz <i>et al.</i> , 2020)	49.62	5.96	44.23	19.80
APL (Sette <i>et al.,</i> 2020)	43.59	5.69	42.11	17.05
MC (Fernandez et al., 2016)	52.91	5.93	30.41	20.39
MC2 (Sette <i>et al.,</i> 2020)	43.37	5.55	39.88	16.85
NS (Rodriguez Ortiz <i>et al.</i> , 2020)	48.79	5.99	44.84	19.56
PP (Echegaray et al., 2019)	53.01	5.90	36.89	20.67
PGH (Echegaray et al., 2019)	45.17	1.83	38.98	15.40
PS (Echegaray et al., 2019)	48.1	6.10	44.61	19.42
PLP (Fernandez et al., 2016)	48.95	1.38	48.41	13.71
PUS (Demiral y Şamdan, 2016)	48.79	7.52	39.72	19.92
SK (Fernandez et al., 2016)	46.14	5.74	37.54	18.28
SK2 (Sette <i>et al.,</i> 2020)	42.14	8.40	37.98	18.42

## Tabla 2. Análisis elemental de los biorresiduos estudiados.

### a. Análisis de ciclo de vida

i.

### Descripción el sistema, técnica y límites del LCA

El LCA proporciona un enfoque integral para evaluar procesos, productos, sistemas industriales, facilitando la evaluación de los impactos ambientales acumulativos. Este enfoque permite fundamentar el origen y la cuantificación de las emisiones directas e indirectas. Por lo tanto, los productos y procesos pueden mejorarse ambientalmente mediante la minimización de los impactos del daño (Mostashari-Rad *et al.*, 2021; Pohl et al., 2019).

El gas producido no fue considerado como un producto en este estudio, por su bajo valor calórico y su baja calidad (Martínez González *et al.*, 2020). Los valores promedios de los gases combustibles producidos en este estudio corresponden a (0.127 kg CH<sub>4</sub>,  $1.49 \times 10$ -4 kg H<sub>2</sub> y  $2.45 \times 10$ -6 kg CO). El gas producido en este trabajo se emite a la atmósfera y se considera como un agente contaminante directo.

Los supuestos y limitaciones de este estudio se describen a continuación:

- 1. No se consideraron el consumo de combustible derivado del transporte de los biorresiduos.
- 2. La unidad funcional (UF) se definió como 23 kg de biorresiduos consumidos.
- 3. Se consideró la entrada de biorresiduos en la planta con humedad.
- 4. Los datos de inventario se extrajeron de los resultados de la simulación de software libre COCO.
- 5. En este estudio no se consideró para la evaluación de LCA el uso final del bio-carbón y del bio-aceite.
- 6. El gas producido se consideró como emisiones a la atmósfera.
- ii. Objetivo y alcance del estudio de LCA

El objetivo del LCA es la evaluación energética y exergo-ambiental del proceso de pirólisis de doce biorresiduos. En este sentido, el LCA se lleva a cabo siguiendo los estándares 14040/44 de la Organización Internacional de Normalización (ISO). El software SimaPro se utilizó para determinar la Demanda de Exergía Acumulada del sistema.

### iii. Análisis y técnica del CExD

El análisis CExD es un implemento importante en este estudio, este evalúa la calidad de la demanda energética e incluye la exergía de los portadores de energía (Parascanu et al., 2021; Pré, 2014). CExD se define como la suma de exergía de todos los recursos y emisiones necesarios para proporcionar un proceso o producto (Sabre et al., 2020). La exergía en este método se utiliza para medir la pérdida potencial de recursos energéticos útiles (Pré, 2014). Varios estudios del LCA con CExD se han realizado, Mostashari-Rad et al., (2021) analizan el daño ambiental en cultivos hortícolas, utilizando las técnicas anteriores. Hao et al., (2021) aplicaron la evaluación CExD para evaluar la producción de combustible a partir de la conversión de biomasa en fase acuosa. Stougie et al., (2018) desarrollaron la pérdida total acumulada de exergía, para evaluar la sostenibilidad exergo-ambiental de los sistemas de generación de energía a partir de la combustión de biorresiduos.

### iv. Análisis de inventario

El software libre COCO proporcionó los datos de inventario del proceso de pirólisis. Los datos del inventario se utilizaron en el software SimaPro para simular el proceso de pirólisis. El software libre COCO suministró el consumo eléctrico del sistema de reacción, el compresor, el separador de flash y el intercambiador de calor. Además, se determinó el consumo de agua, nitrógeno y biorresiduos.

### 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Análisis CExD del proceso de pirólisis

El análisis CExD incluye todos los consumos de recursos naturales y fósiles en la entrada de LCA. En este estudio, los consumos incluidos fueron, biorresiduos, nitrógeno, electricidad y agua. La Figura 2 muestra los resultados del análisis CExD para los 12 biorresiduos estudiados.

En las Fig. (2-4), la categoría con mayor demanda de exergía es la (no renovable, fósil). La cáscara de nuez, el exocarpio de pistacho y la cáscara de almendra registraron el valor más alto (alrededor de 16.99, 21.27 y 25.78 MJ), cuando se pirolizaron a 673, 773 y 873 K. Además, el carozo de ciruela registró el valor más bajo (alrededor de 9.16, 12.10 y 14.23 MJ), correspondientemente a tres temperaturas de pirólisis. Hao *et al.*, (2021), reporta en su trabajo un consumo de exergía acumulado proveniente de energías renovables y no renovables, que representan el 96.06 y 3.94 % respectivamente. Los altos valores en la categoría de (no renovables, fósil) se deben al consumo de diésel, según (Mostashari-Rad *et al.*, 2021; Sabre *et al.*, 2020).

Los biorresiduos con mayor demanda de exergía de la categoría (no renovable, nuclear) fueron las cáscaras de almendra, el exocarpio de pistacho y cáscara de nuez a 673, 773 y 873 K. En consecuencia, sus valores fueron 2.01, 2.52 y 3.052 MJ. Además, el carozo de ciruela registró el valor más bajo 1.08, 1.43 y 1.68 MJ respectivamente. Estos resultados se debieron al consumo de combustible nuclear en plantas nucleares para producir electricidad.

En la categoría (renovable, potencial), los biorresiduos de cáscara de almendra, cáscara de nuez y el exocarpio de pistacho fueron los que representaron la mayor demanda de exergía. Sus valores fueron 4.05, 5.07 y 6.15 MJ a 673, 773 y 873 K, correspondientemente.

Los biorresiduos de cáscara de almendra y cáscara de nuez representan la mayor demanda de exergética en esta categoría de (renovable, agua). A las tres temperaturas de pirólisis, sus valores fueron 7.67, 6.15 y 8.89 MJ, correspondientemente.

El suministro de electricidad en las centrales eléctricas es el principal motivo del mayor consumo de exergía (Mostashari-Rad *et al.*, 2021). En este trabajo, el consumo de energía eléctrica está relacionado con la producción del nitrógeno utilizado, bombas de agua, calentadores y separadores flash.

Los biorresiduos de carozo de ciruela registraron el menor valor en la demanda exergética en ambas categorías.



Figura 2. Categorías de impacto a una temperatura de pirólisis de 673 K



Figura 3. Categorías de impacto a una temperatura de pirólisis de 773 K.



Figura 4. Categorías de impacto a una temperatura de pirólisis de 873 K.

Las Fig. 5-7 representan la demanda exergética total de los biorresiduos. Los biorresiduos de cáscara de almendra, exocarpio de pistacho y cáscara de nuez representan la mayor demanda exergética total, sus

valores fueron 30.89, 36.78 y 44.13 MJ. Estos causan ineficiencia exergo-ambiental en el proceso de pirólisis a 673, 773 y 873 K. En contraste con los resultados anteriores, el biorresiduo de caroso de ciruela el más adecuado ambientalmente, porque represento el valor más bajo en la demanda exergética total (17.25, 22.19 y 25.44 MJ) a las tres temperaturas de pirólisis correspondientemente.



Figura 5. Demanda exergética total por biorresiduos a una temperatura de pirólisis de 673 K.



Figura 6. Demanda exergética total por biorresiduos a una temperatura de pirólisis de 773 K



Figura 7. Demanda exergética total por biorresiduos a una temperatura de pirólisis de 873 K

4. Conclusiones

Del estudio de LCA anterior aplicando el análisis de CExD se puede concluir que el software Sima Pro versión 9.1.1.1, permitió detectar las ineficiencias exergo-ambientales del proceso de pirólisis. Las principales conclusiones de este estudio se describen a continuación:

- El biorresiduo que mayor demanda exergética registró fue la cáscara de almendra con 25.78 MJ a una temperatura de pirólisis de 873 K en la categoría de impacto (no renovable, fósil). Estos resultados implican que cuando se piroliza la cáscara de almendra a una temperatura de 873 K, el proceso pirolítico demanda una alta calidad de energía en los recursos naturales como (el flujo de agua y biorresiduo) y recursos fósiles como la electricidad consumida. Consecuentemente la alta demanda de energía induce a un impacto ambiental negativo.
- El biorresiduo que menos ineficiencia exergoambiental presentó fue el carozo de ciruela con 17.25 MJ a una temperatura de pirólisis de 673 K. Esto se debe a los valores bajos de consumo de energía fósil, (0.682 kW), que demanda el proceso de pirólisis de este biorresiduo en particular. Por consiguiente, y en su comparación con los 11 biorresiduos evaluados, este biorresiduo presentó un impacto exergoambiental positivo.
- 3. Este estudio es una base útil para futuras investigaciones sobre la evaluación ambiental, centrado en el enfoque de Demanda de Exergía Acumulada, para mejorar la detección de las fuentes de daños e impactos durante el proceso de pirólisis.

### Abreviaciones

APL	Biorresiduos de manzana
AS	Cáscaras de almendra
CF	Carbón fijo
CE	Cenizas
CExD	Demanda de exergía acumulada
HU	Humedad
HHV	Poder calorífico alto
LCA	Análisis de Ciclo de Vida
MV	Materia volátil
MC	Orujo de uva tinta
MC2	Orujo de uva blanca
NS	Cáscaras de nuez
PGS	Exocarpio de pistacho
PS	Cáscaras de pistacho
PLP	Carozo de ciruela
PP	Carozo de durazno
PUS	Semilla de zapallo

SK	Escobajo de uva tinta
SK2	Escobajo de uva blanca
UF	Unidad funcional

### 5. Referencias

Demiral, I.; Şamdan, C. (2016). Preparation and Characterisation of Activated Carbon From Pumpkin Seed Shell Using H3PO4, Anadolu Univ. J. Sci. Technol. Appl. Sci. Eng. 17.

Saffe, A.; Fernandez, A.; Echegaray, M.; Mazza, G.; Rodriguez, R. (2019). *Pyrolysis kinetics of regional agro-industrial wastes using isoconversional methods*, Biofuels 10, 245–257.

Sette, P.; Fernandez, A.; Soria, J.; Rodriguez, R.; Salvatori, D.; Mazza, G. (2020). Integral valorization of fruit waste from wine and cider industries, J. Clean. Prod. 242, 118486.

Salehi, N.; Mahmoudi, M.; Bazargan, A.; McKay, G. (2019). *Exergy and Life Cycle-Based Analysis*. *Handb. Environ*, Mater. Manag. 1057–1078.

Stougie, L.; Tsalidis, G.A.; Kooi, H.J.; Korevaar, G. (2018). *Environmental and exergetic sustainability assessment of power generation from biomass*, Renew, Energy 128, 520–528

Torres, E.; Rodriguez-Ortiz, L.A.; Zalazar, D.; Echegaray, M.; Rodriguez, R.; Zhang, H.; Mazza, G. (2020). *4-E (environmental, economic, energetic and exergetic) analysis of slow pyrolysis of lignocellulosic waste*, Renew. Energy 162, 296–307.

Mostashari-Rad, F.; Ghasemi-Mobtaker, H.; Taki, M.; Ghahderijani, M.; Saber, Z.; Chau, K.W.; Nabavi-Pelesaraei, A. (2020). Data supporting midpoint-weighting life cycle assessment and energy forms of cumulative exergy demand for horticultural crops, Data Br. 33, 106490.

Kim K.H.; Kim J.Y.; Cho T.S.; Choi J.W. (2012) Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (Pinus rigida), Bioresour. Technol. 118 158-162.

Suman S.G. (2018). Biochar derived from agricultural waste biomass act as a clean and alternative energy source of fossil fuel inputs, Energy Syst. Environ. I 13.

Han, D.; Yang, X.; Li, R.; Wu, Y. (2019). Environmental impact comparison of typical and resource-efficient biomass fast pyrolysis systems based on LCA and Aspen Plus simulation, J. Clean. Prod. 231, 254–267.

Rodriguez-Ortiz, L.; Torres, E.; Zalazar, D.; Zhang, H.; Rodriguez, R.; Mazza, G. (2020). *Influence of pyrolysis temperature and bio-waste composition on biochar characteristics*, Renew. Energy 155, 837–847 (2020).

Hao, J.; Xiao, J.; Song, G.; Zhang, Q. (2021). *Energy* and exergy analysis of bio-jet fuel production from lignocellulosic biomass via aqueous conversion, Therm. Eng. 26, 101006.

Ordikhani, H.; Parashkoohi, M.G.; Zamani, D.M.; Ghahderijani, M. (2021). Energy-environmental life cycle assessment and cumulative exergy demand analysis for horticultural crops (Case study: Qazvin province), Energy Reports 7, 2899–2915.

Wang, S.; Liu, C.; Liu, L.; Xu, X.; Zhang, C. (2019). *Ecological cumulative exergy consumption analysis of organic Rankine cycle for waste heat power generation*, J. Clean. Prod. 218, 543–554.

Sheng, C.; Azevedo, J.L.T. (2005). *Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data*, Biomass and Bioenergy 28, 499–507.

Saber, Z.; Esmaeili, M.; Pirdashti, H.; Motevali, A.; Nabavi-Pelesaraei, A. (2020). Exergoenvironmental-Life cycle cost analysis for conventional, low external input and organic systems of rice paddy production, J. Clean. Prod. 263, 121529.

Zalazar-García, D.; Torres, E.; Rodriguez-Ortiz, L.; Deng, Y.; Soria, J.; Bucalá, V.; Rodriguez, R., Mazza, G. (2020b). *Cleaner and sustainable processes for extracting phenolic compounds from bio-waste*, J. Environ. Manage, 273.

Zalazar-García, D.; Feresin, G.E.; Rodriguez, R.A. (2020a). Optimal operation variables of phenolic compounds *extractions from pistachio industry waste* (*Pistacia vera var. Kerman*) *using the response surface method*, Biomass Convers. Biorefinery.

Fernandez, A.; Saffe, A.; Pereyra, R.; Mazza, G.; Rodriguez, R. (2016). *Kinetic study of regional agro-industrial wastes pyrolysis using nonisothermal TGA analysis*, Appl. Therm. Eng. 106, 1157–1164.

### 03TCQA - Comparación de eficiencias teóricas y rendimientos térmicos experimentales en tres prototipos de destiladores solares

### Theoretical efficiencies and experimental thermal performances Comparison in three solar distiller prototypes

Omar Masini<sup>1</sup>, Rocío B. Garate<sup>1</sup>, Javier A. Carletto<sup>1</sup>

1. Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias - Universidad Nacional de San Luis (UNSL). Ruta Prov. 55 Ex. 148 Ext. Norte - 7530 - Villa Mercedes - San Luis – Argentina. segu.omar@gmail.com

### Resumen

Se presenta en este trabajo el desarrollo de los balances de energía que engloban prototipos de destiladores solares con superficies vidriadas de distintas transmitancias. Se modelan prototipos de destiladores de batea liviana cuya cubierta superior se construyó con tres superficies distintas: en el destilador 1 se utilizó vidrio común, en el destilador 2, vidrio difuso y en el destilador 3 doble vidrio hermético (DVH). Se procedió a la realización de la comparación de los valores obtenidos con los modelos de cada uno de los prototipos, a efectos de conocer el comportamiento de los dispositivos, usando datos experimentales registrados desde el mes de setiembre de 2019 al mes de mayo de 2020. La eficiencia teórica y los rendimientos térmicos experimentales fueron concordantes en la mayoría los meses evaluados para los destiladores 1 y 2, sin embargo, no resultan concordantes para el destilador con cubierta de DVH para lo cual deberán replantearse las ecuaciones y suposiciones en futuros estudios.

Palabras clave: destilación solar, eficiencias, rendimientos, transmitancia.

### Abstract

The development of energy balances that include prototypes of water solar distillers with different transmittances glazed surfaces is presented in this work. Prototypes of light tray distillers are modeled whose upper deck were built with three different surfaces: common glass was used in distiller 1, diffuse glass in distiller 2, and double hermetic glass (DVH) in distiller 3. A comparison of the values obtained with the models of each prototypes was carried out, in order to know the behavior of the devices, using experimental data recorded from September 2019 to May 2020. The theoretical efficiency and the experimental thermal yields were consistent in most of the months evaluated for distillers 1 and 2, however, they are not consistent for the DVH-covered distiller so replacement of equations and assumptions in future studies are needed.

Keywords: solar distillation, efficiencies, performances, transmittance.

### 1. Introducción

Si bien es cierto que más de tres cuartas partes del Planeta Tierra están cubiertas por agua, también es cierto que sólo un pequeño porcentaje de ésta es potable. Muchas regiones sufren serios problemas de disponibilidad de agua apta para el consumo, para que el agua sea potable en muchas ocasiones es necesario retirar gran parte de las sales presentes. La desalinización de agua por vía solar es una solución posible para la producción de agua potable o agua destilada, en regiones de alta insolación, principalmente en zonas rurales. (Fonseca-Fonseca et al 2012).

Algunos trabajos, demuestran que la destilación solar es una alternativa ecológica y económica, que posee la ventaja de no consumir electricidad ni agua de enfriamiento y con resultados de calidad de agua totalmente aceptables, (Carletto *et al.*, 2014; Fasulo *et al.*, 2004; Carletto *et al.*, 2019).

La construcción de los destiladores solares de batea es ampliamente conocida, una batea, con superficie de color negro, contiene el agua salobre. Su parte superior está cubierta con un techo a dos aguas de un material de alta transmitancia a la radiación solar y alta conductividad térmica. El techo desagua en canaletas situadas a ambos lados de la bandeja.

Los rayos solares que atraviesan la cubierta son absorbidos por el fondo, de color negro, de la batea, que contiene de 2 a 5 cm del agua cruda a destilar. A medida que se caliente el agua su presión de vapor sube, el vapor de agua condensa en la cara inferior del techo formándose una película uniforme de líquido que corre hacia las canaletas, que conducen el agua destilada a un tanque de almacenamiento. El destilador funciona como una trampa de calor, ya que la cubierta vidriada es transparente a la luz solar incidente, pero prácticamente impermeable a la radiación emitida por el agua caliente, impidiendo la pérdida de vapor y el enfriamiento del agua a evaporar.

Los prototipos sobre los que se desarrolla el modelado y cuyos ensayos fueron presentados por (Carletto *et al.*, 2019) presentan reformas constructivas en su cubierta vidriada con el fin de mejorar su rendimiento, y su construcción ya fue presentada en detalle por Masini en el 2013 y Carletto en el 2014.

Básicamente son tres prototipos de destilador solar fabricado con materiales livianos, económicos y de fácil utilización y de tamaño pequeño ( $30 \text{cm} \cdot 40 \text{cm}$ ), aproximadamente 0,12 m<sup>2</sup> de área de calentamiento (Fig. 1). Los dispositivos constan de la batea propiamente dicha, y la cubierta que

contiene el condensador vidriado, los canales colectores de agua destilada y laterales de apoyo y cierre con la batea. Para la provisión de agua de las bateas, los equipos poseen válvula de corte y flotante individuales para cada destilador, tal como se describió en Carletto *et al.*, (2014).



Figura 1: Vistas de los prototipos de destiladores en funcionamiento

Las cubiertas vidriadas poseen configuraciones distintas de superficie superior: vidrio común (también llamado vidrio de sílice, cal y sosa o monolítico) de 4 mm, DVH 4+9+4 (dos vidrios de 4mm separados por una cámara de 9 mm) y vidrio difuso de 4 mm. Los equipos están independizados en la alimentación de agua con válvula de corte y flotante.

Se presentan las ecuaciones correspondientes para cada fenómeno que está involucrado en el proceso de destilación solar, y se contrastan los datos obtenidos analíticamente con los datos experimentales obtenidos durante los años 2019 y 2020 con el fin de verificar el modelo.

### 2. Objetivos

Se pretende en este trabajo correlacionar los resultados experimentales de rendimientos obtenidos en ensayos con valores de eficiencia, calculadas en función de la radiación incidente y la energía necesaria para evaporar el agua resultante de la producción

### 3. Materiales y métodos

### Diseño del modelo experimental:

A continuación, se desarrolla el análisis térmico que comprende el balance de energía en las partes principales del destilador solar (vidrio, agua y colector) valorando el calor que ingresa y las pérdidas del sistema por conducción, radiación y convección, para así comparar datos de eficiencia teórica con datos reales de la producción de agua destilada registrados diariamente de cada equipo, que se han recopilado durante el periodo del 2019-2020 con variables como las temperaturas, radiación, tiempo, alimentación de agua y volumen final de destilado.

Para obtener las ecuaciones necesarias para el cálculo de la eficiencia se consideran dos sistemas que cumplen con siguientes consideraciones (Fonseca-Fonseca et al., 2012):

- No existen fugas de vapor en el equipo.

- Las superficies del agua y la cubierta se consideran paralelas.

- La viscosidad, conductividad y el calor de vaporización se consideran constantes.

- Se considera que no existen gradientes de temperatura en la dirección vertical ni horizontal en la bandeja, el agua y la cubierta.

- La temperatura de la cubierta de vidrio externa e interna son aproximadamente las mismas.

- Las características ópticas de transmitancia, reflectancia, absorbancia y emitancia se suponen constantes. Esto se considera válido ya que, aunque dichas características varían de acuerdo con el ángulo de incidencia del sol, lo hacen de una manera insignificante para nuestros objetivos.

- La irradiación solar se simula por una función sinusoidal.

- En el periodo de muestreo de datos se considera que el equipo opera en un rango horario desde las 9:00 hasta las 16:00 (7 horas diarias), basados en que durante este intervalo de tiempo se percibe la mayor cantidad de radiación solar.

# Cálculo de la radiación directa sobre una superficie inclinada

En los cálculos de energía solar térmica se considera por efectos prácticos solamente la radiación comprendida entre el rango de longitudes de onda de 0.38  $\mu$ m <  $\lambda$  < 1.9  $\mu$ m, ésta consideración hace que finalmente a nivel terrestre se tenga que contemplar la componente directa difusa y terrestre de la radiación solar mientras que a nivel extraterrestre tenemos la componente directa. (Luque Di Ruggiero y Romero Castellanos 2017) La radiación solar directa sobre nuestro planeta y más específicamente sobre una superficie de orientación arbitraria se le puede describir como sigue:

 $\varphi$ : (Phi) Simboliza la latitud geográfica, esto es la posición angular del lugar en donde se encuentre el plano en cuestión, respecto del ecuador terrestre, positivo en el hemisferio norte -90°  $\leq \varphi \leq 90^{\circ}$ .

**δ**: (Delta) declinación solar, permite mediante coordenadas geocéntricas, localizar la posición angular del sol, y es el ángulo formado por la línea sol-tierra y el plano del ecuador terrestre (norte positivo). La declinación solar es cero en las fechas de los equinoccios, (21 de marzo y 22 de septiembre) variando cíclicamente de + 23,45° que corresponde al solsticio de verano (diciembre 22) a - 23,45° que corresponde al solsticio de invierno (junio 22) y viene dada por siguiente ecuación (Almanza Salgado, R., y Muñoz Gutiérrez F., 1994):

$$\delta = 23.45 \cdot sen\left[\left(360 \cdot \frac{(284+n)}{365}\right)\right]$$
(1)

Dónde:

n: Numero de día del año, desde el 1 de enero, 1 < n < 365

 $\delta$ : Declinación solar (°)

Con la ecuación 2 se puede calcular el cambio que ocurre en el transcurso del día en el ángulo de incidencia de la radiación:

$$\frac{R_b}{R_b} = \frac{\operatorname{sen}(\delta)\operatorname{sen}(\emptyset - \theta)(t_2 - t_1) + \frac{12}{\pi}\cos\delta\cos(\emptyset - \theta)(\operatorname{sen}(15t_1) - \operatorname{sen}(15t_2))}{\operatorname{sen}(\delta)\operatorname{sen}(\emptyset)(t_2 - t_1) + \frac{12}{\pi}\cos\delta\cos(\emptyset)(\operatorname{sen}(15t_1) - \operatorname{sen}(15t_2))} (2)$$

Dónde:

*Rb*: Factor de medición de pérdida por el cambio de ángulo de incidencia de radiación solar en el transcurso del día.

 $\theta$ : Angulo de inclinación de la cubierta (20°)

Ø: Latitud de Villa Mercedes – San Luis (33.690662s)

t1: Tiempo inicial medido a partir de la media noche, (9:00 h)

*t*2: Tiempo final medido a partir de la media noche, (16:00 h)

 $\delta$ : Ángulo de declinación solar (°)

Se calculó la declinación solar correspondiente a los días de muestreo entre septiembre del 2019 y mayo del 2020, luego se utilizó para conocer los valores de Rb necesarios para el cálculo de la

radiación solar en una superficie inclinada mediante la siguiente ecuación:

$$IT = I_b R_b + I_d \left(\frac{1 + \cos\theta}{2}\right) + I\left(\frac{1 - \cos\theta}{2}\right) \rho_d (3)$$

Dónde:

I: Radiación global horaria. (W/m<sup>2</sup>día)

*lb*: Radiación solar directa horaria en superficie horizontal. (W/m<sup>2</sup>día)

Id: Radiación solar difusa horaria en superficie horizontal. (W/m<sup>2</sup>día)

 $\rho d$ : Albedo o coeficiente de reflexión del suelo (0,1).

 $\theta$ : Angulo de inclinación de la cubierta (20°)

Para cada día de medición de datos, se consultó la base de datos The Power Project (NASA, 2021) para conocer los valores de radiación global horaria (I) y la radiación directa en superficie horizontal (Ib) de la ciudad de Villa Mercedes. Conociendo ambos valores se puede obtener la radiación solar difusa horaria en superficie horizontal (Id) a partir de la siguiente ecuación:

$$I_d = I - I_b (4)$$

Dónde:

I: Radiación global horaria. (W/m<sup>2</sup>dia)

*lb*: Radiación solar directa horaria en superficie horizontal. (W/m<sup>2</sup> día)

Id: Radiación solar difusa horaria en superficie horizontal. (W/m<sup>2</sup> día)

El cálculo de radiación solar en la superficie inclinada dio valores que varían entre 67  $W/m^2$  y 571  $W/m^2$ , con un promedio en el periodo de investigación de 300  $W/m^2$ , estos valores están sujetos a los cambios climáticos diarios y variaciones según la estación del año, por lo que se calculó la radiación solar en la superficie inclinada para cada día de medición de datos.

### Calor Perdido por Conducción

Se establecerá que el modelo experimental se encuentra sobre una estructura, por lo cual sufrirá perdidas de calor por conducción a través de la base y de las paredes del destilador. Considerando el área de transferencia de calor de las paredes con respecto a la base se asume que la cantidad de calor que el sistema perderá a través de las paredes es relativamente despreciable con respecto a aquel calor que pierde a través de la base. Para el cálculo del calor perdido por conducción a través de las paredes del equipo por unidad de área se determina mediante la siguiente ecuación (Almanza Salgado, R., y Muñoz Gutiérrez F., 1994):

$$qc = Kb'(Tw - Ta) \quad (5)$$

Dónde:

qc= calor perdido por conducción a través de las paredes  $(W/m^2)$ 

Tw: Temperatura media del agua [K].

Ta: Temperatura ambiente [K].

Kb': Resistencia térmica equivalente del aislante.  $(W/m^2{\cdot}\,K)$ 

La resistencia térmica se calcula, como:

$$K'_b = \frac{1}{R_{eq} + \frac{1}{h_{ct}}} \quad (6)$$

Dónde:

 $h_{ct} = \mbox{ coeficiente } de \mbox{ transferencia } de \mbox{ calor convectivo del fondo, } W/m^2 \ ^oC$ 

 $R_{eq}$ = Resistencia térmica equivalente de las paredes aislantes (los materiales que componen el fondo son poliestireno expandido y hierro dulce enlosado)

Para realizar este cálculo es necesario primero determinar la resistencia térmica equivalente de las paredes aislantes con la siguiente ecuación:

$$R_{eq} = \frac{X_a}{K_a} + \frac{X_m}{K_m} \quad (7)$$

Dónde:

Req: Resistencia equivalente de los materiales.

x<sub>a</sub>: Espesor de hierro dulce (2 mm).

 $K_a$ : Coeficiente de conductividad calorífica del hierro dulce. (56.987 W/m °C)

x<sub>m</sub>: Espesor de poliestireno expandido (5 cm).

 $K_m$ : Coeficiente de conductividad calorífica del polietileno expandido. (0.038 W/m °C)

Reemplazando los valores correspondientes

$$R_{eq} = \frac{0.002m}{56.98\frac{W}{m^{\circ}c}} + \frac{0.05m}{0.038\frac{W}{m^{\circ}c}} = 1,313 \frac{m^{2} \circ C}{W} \quad (8)$$

Teniendo en consideración el fino espesor del hierro y el alto coeficiente de conductividad, puede

afirmarse que es despreciable su resistencia frente a la del aislante. Luego, se procede a calcular  $h_{ct}$ , el coeficiente de calor convectivo, a partir de la ecuación dada por W.H. McAdams (1954), donde el término v es la velocidad media del viento registrada dentro del periodo de investigación:

$$h_{ct} = 5,7 + 3,8 * v$$
 (9)

Conociendo el valor del coeficiente de transferencia de calor convectivo se determina la resistencia térmica equivalente del aislante Kb', el cual varía entre 0,70 - 0,75.

### Calor Perdido por Radiación del vidrio

La superficie del vidrio del destilador se pierde calor por radiación y esta se puede calcular mediante la siguiente formula cuya ecuación está dada por la Ley de Stefan Boltzmann:

$$q_{rv} = \varepsilon_v \sigma[(T_v)^4 - (T_s)^4] \quad (10)$$

Dónde:

 $q_{vr}$ = Calor perdido por radiación del vidrio (W/m<sup>2</sup>)

 $\epsilon_v = emitancia del vidrio$ 

 $\sigma$  = constante de Stefan Boltzmann

 $T_v$ = Temperatura del vidrio correspondiente en el día de la medición, K

T<sub>s</sub>= Temperatura del cielo, K

Al contar con equipos que tiene tres tipos de vidrios diferentes, las emitancias correspondientes son:

 $\epsilon_{v1} = 0,84$  (vidrio estándar)  $\epsilon_{v2} = 0,60$  (vidrio difuso)  $\epsilon_{v3} = 0,15$  (vidrio DVH)

Para obtener el valor de la temperatura del cielo  $T_s$  se aplica la siguiente ecuación:

$$T_s = T_a * \left(0.8 + \frac{T_r - 273}{250}\right)^{0.25}$$
 (11)

Donde

 $T_a$  = Temperatura ambiente correspondiente al día de medición (K)

 $T_r$  = Temperatura de rocío (K)

La temperatura de rocío se calcula por:

$$T_r = \sqrt[8]{\frac{Hr}{100}} * (110 + T_a) - 110 \quad (12)$$

Dónde:

Hr = Humedad relativa correspondiente al día de la medición (%)

 $T_a$  = Temperatura ambiente correspondiente al día de medición (K)

### Calor Perdido por Convección de la cubierta

El movimiento del fluido generado por la diferencia de temperatura interna transfiere calor de una parte del fluido a otra por un proceso llamado convección. Este tipo de movimiento, debido exclusivamente a la no uniformidad de la temperatura del fluido, se denomina convección natural, debido a la velocidad del viento y a la diferencia de temperatura de la cubierta y el aire existe perdida de calor por el efecto combinado de la conducción y la convección que está dado por la ecuación:

$$q_{cv} = h_{cv}(T_v - T_a)$$
 (13)

Dónde:

q<sub>cv</sub>= Calor perdido por convección (W/m<sup>2</sup>)

 $h_{cv}$ = coeficiente de transferencia de calor convectivo del vidrio, W/m K

T<sub>v</sub>: Temperatura del vidrio correspondiente en el día de la medición (K)

T<sub>a</sub>: Temperatura Ambiente (K)

El coeficiente de transferencia de calor convectivo del vidrio es expresado con la misma ecuación dada por W.H. McAdams (1954).

### Calor perdido por radiación del agua

La radiación es un fenómeno volumétrico y todos los sólidos, líquidos y gases emiten, absorben o reflejan radiación en diversos grados, a diferencia de la conducción y la convección, la radiación no necesita un medio de transmisión. En lo que respecta a la transferencia de calor es de interés la radiación térmica o forma de radiación emitida por los cuerpos debido a su temperatura.

La radiación solar que incide en un plano inclinado, IT (W/m<sup>2</sup>), sufre reflexión, absorción y transmisión, y por lo tanto la radiación que entra al destilador es IT (1-  $\alpha$ g), donde  $\alpha$ g es un factor que incluye la reflexión y la absorción de la radiación solar en el vidrio. Después la radiación solar impacta contra la superficie del agua, parte es reflejada y parte es absorbida y la mayoría llega al fondo del destilador en el cual, la mayor parte es absorbida y otra parte de la radiación es nuevamente reflejada, siendo ésta dada por IT  $(1 - \alpha_a) (1 - \alpha_g)$  donde  $\alpha_a$  es un factor que incluye la reflexión y absorción por el agua y la reflexión por el fondo del destilador. Según Cooper (1972) los valores de  $\alpha_a$  y  $\alpha_g$  son aproximadamente 0.3 y 0.02, respectivamente.

### Radiación del agua

El agua irradia calor hacia el vidrio y la expresión para evaluar esta transferencia se obtiene de la ley de Stefan-Boltzmann, considerando que las placas entre las que hay radiación (superficie del agua y placa de vidrio en este caso) son planas y paralelas, por lo que el factor geométrico es la unidad, entonces la expresión es:

$$q_{rw} = \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_w + \frac{1}{\varepsilon_{cubierta}} - 1}} [(T_w)^4 - (T_{cubierta})^4] \quad (14)$$

Dónde:

ε<sub>w</sub>: Emitancia de agua.

T<sub>w</sub>: Temperatura de agua (K)

T<sub>cubierta</sub>: Temperatura de la cubierta (K)

 $\sigma$ : Constante de Stefan Boltzman 5,6697x10<sup>-8</sup> (W/m<sup>2</sup>·K<sup>4</sup>)

### Calor Perdido por Convección natural

Para el cálculo del calor perdido por convección natural se requiere determinar el coeficiente de transferencia de calor por convección.

$$qcw = h_c(Tw - T_{cubierta}) \quad (15)$$

Dónde:

 $h_c$ : Coeficiente de Transferencia de Calor por Convección Natural del agua (W/m<sup>2</sup>)

T<sub>w</sub>: Temperatura del agua (K)

T<sub>cubierta</sub>: Temperatura de la cubierta (K)

# Coeficiente de transferencia de calor por convención natural

Entre el agua y el vidrio hay un espacio ocupado por aire, y conforme el agua se va calentando y el vidrio también, pero en menor grado debido al efecto refrigerante del aire, empieza a haber corrientes de aire caliente de la superficie del agua hacia el vidrio, que provoca la pérdida de calor por convección natural. Se puede demostrar que la relación funcional de este proceso es del tipo:

$$Nu = f(Gr, Pr)$$

Nu = numero de Nusselt =  $\frac{h_c l}{K_a}$  (16)

Gr = numero de Grashof = 
$$\frac{l^3 \delta^2 g \beta \Delta T}{\mu^2}$$
 (17)

$$Pr = numero de Prandtl = \frac{C_{pa}\mu}{K_a} \quad (18)$$

Donde:

 $h_c = Coeficiente de transferencia de calor por convección natural, <math display="inline">W\!/\!m^2 \,\,^\circ \! C$ 

l = espacio entre el agua y el vidrio, m

 $K_a$ = conductividad térmica del aire, W/m °C

 $\delta$  = densidad del aire, kg/m<sup>3</sup>

 $\beta$ = coeficiente de expansión volumétrica, 1/K

 $\Delta T$ = diferencia de temperaturas del agua y del vidrio, °C

 $\mu$ = viscosidad del aire kg/ms, y;

C<sub>pa</sub>= calor especifico del aire, J/kg °C

En el caso del destilador solar la relación funcional es similar a la dada por Jakob (1949):

$$Nu = C (Gr Pr)^n$$

Y para el régimen turbulento, con valores de Grashof entre 8.2 x  $10^5$  -  $10^7$ , se tiene que C=0,075 y n= 1/3; entonces:

 $Nu = 0.075 (Gr Pr)^{1/3}$  (19)

Se puede ver que el espacio entre el agua y el vidrio no interviene en esta transferencia de calor.

La transferencia de calor por convección natural dentro de un destilador solar se ve influenciada por la transferencia de masa simultánea (vapor de agua) lo que obliga a usar un Gr modificado, según Sherpey y Boelter(1938):

$$Gr' = \frac{l^3 \delta_s^2 g}{\mu_s^2} \beta' \Delta T' \quad (20)$$

$$\beta' \Delta T' = \left[\frac{Tw - Tv}{Tv} + \frac{Pw - Pwv}{M_{as}/(M_{as} - M_w) \operatorname{Pt} - Pw} * \frac{Tw}{Tv}\right]$$
(21)

Pw= presión de vapor del agua a Tw Pwv= presión de vapor de agua a Tv Ma=Peso molecular del aire, Mw=peso molecular del agua

Pt= Presión total

Combinando la ecuación 20 y la 21, el número de Grashof queda expresado como:

$$Gr' = \frac{l^3 \delta_s^2 g}{\mu_s^2} \left[ \frac{Tw - Tv}{Tv} + \frac{Pw - Pwv}{M_{as}/(M_{as} - M_w) \operatorname{Pt} - Pw} * \frac{Tw}{Tv} \right]$$
(22)

El subíndice s significa que las propiedades son del aire saturado con vapor. Entonces las propiedades irán a variar dependiendo de la temperatura del aire el día de la medición.

El coeficiente de transferencia se obtiene sustituyendo la ecuación 16 y la 22 en la 15 despejando el  $h_c$ .

$$h_{c} = 0.075 \ K \left(\frac{\delta_{SB}^{2}}{\mu_{S}^{2}}\right)^{1/3} \left(\frac{C_{\text{pa}\mu}}{K_{a}}\right)^{1/3} \left[Tw - Tv + \frac{Pw - Pwv}{2.65 \text{ Pt} - Pw} * Tw\right]^{1/3}$$
(23)

Para poder simplificar la ecuación se consideran las temperaturas promedio de 55 °C para el agua y 35 °C para el vidrio, entonces la ecuación queda

como:

### Calor perdido por evaporación

El coeficiente de convención natural del aire dentro del destilador es:

$$h_{c} = 0.884 * \left[ Tw - Tv + \frac{Pw - Pwv}{268,9 \times 10^{3} - Pw} * (Tw + 273) \right]^{1/3}$$
(24)

A efectos de las mediciones tomadas de Tw y Tv durante el año se obtienen las presiones Pw y Pv para cada una de las mismas. La pérdida de calor por convección natural se calcula como

$$q_{cw} = h_c (Tw-Tv) \quad (25)$$
$$q_{cw} = m_a C_{pa} (T_w - T_v) \quad (26)$$

Dónde:

 $\dot{m}_a$ = flujo másico de aire, kg/hm<sup>2</sup>

Igualando las ecuaciones de perdida de calor por convección natural y por evaporación se obtiene:

$$\dot{m}_a = \frac{h_c}{C_{pa}}$$

El flujo de vapor de agua que sale de la superficie del agua junto con el aire es según el desarrollo de Almanza Salgado, R., y Muñoz Gutiérrez F. (1994):

$$\dot{m}_{vw} = \frac{h_c}{C_{pa}} \frac{Mw}{Ma} \frac{Pw}{Pt - Pw}$$

Y la masa de vapor de agua que se condensa sobre el vidrio es

$$\dot{m}_{vc} = \frac{h_c}{C_{va}} \frac{Mw}{Ma} \frac{Pwv}{Pt - Pwv}$$

Dónde:

Pw: Presión de vapor del agua a Tw (Pa)

Pwv: Presión de vapor del agua a Tv (Pa)

Pt: Presión total atmosférica (Pa)

Por tanto, el flujo neto de vapor de agua es:

$$\dot{\Delta m}_{v} = \dot{m}_{vw} - \dot{m}_{vc} = \frac{h_{c}}{C_{pa}} \frac{Mw}{Ma} \left( \frac{Pw}{Pt - Pw} - \frac{Pwv}{Pt - Pwv} \right)$$

$$=\frac{h_c}{C_{pa}}\frac{Mw}{Ma}(Pw-Pwv)\frac{Pt}{(Pt-Pw)(Pt-Pwv)}$$

Entonces el calor transferido por evaporación es:

$$q_e = \frac{h_c}{C_{pa}} \frac{Mw}{Ma} (Pw - Pwv) \frac{Pt}{(Pt - Pw)(Pt - Pwv)} \lambda$$

Donde  $\lambda$ = calor latente de evaporación a Tw, J/kg y P<sub>T</sub> es presión total del sistema; aproximado:

$$\frac{Pt}{(Pt-Pw)(Pt-Pwv)}\approx \frac{1}{Pt}$$

Entonces,

$$q_e = \frac{h_c}{C_{pa}} \frac{Mw}{Ma} \frac{\lambda}{Pt} (Pw - Pwv)$$
$$= h_e (Pw - Pwv)$$

Definiendo  $h_e$ = coeficiente de transferencia de calor evaporativo:

$$h_e = \frac{h_c}{C_{na}} \frac{Mw}{Ma} \frac{\lambda}{PT}$$

Calculando con los valores promedio se obtiene

$$h_{e} = 0,0013h_{c}$$

Y entonces el calor evaporativo es:

$$q_e = 13x10^{-3}h_c(Pw - Pwv) \quad (27)$$

Se obtienen Pw y Pwv correspondiente a los valores de Tw y Tv medidos durante el periodo de toma de datos.

#### Balance global

Este tipo de dispositivos poseen un diseño simple y ciclos sencillos de funcionamiento, donde del total de la radiación solar incidente en la cubierta del destilador solar una pequeña parte es absorbida y otra es reflejada por el vidrio, gran parte atraviesa el vidrio y es absorbida por el agua y el material del fondo del destilador.

La energía absorbida calienta el agua a destilar y el fondo del destilador, el cual transfiere gran parte de su energía en forma de calor a la masa de agua, la cual eleva su temperatura, por lo que aumenta el movimiento de sus moléculas. Este movimiento se hace más intenso a medida que aumenta la temperatura del agua lo que provoca que una parte de las moléculas deje la superficie del agua por evaporación e incrementa la humedad del aire cercano a la superficie del agua, lo que genera corrientes convectivas dentro del destilador.

La transferencia del vapor de agua del evaporador al condensador se lleva a cabo por difusión y por la convección del aire húmedo. El aire húmedo y caliente sube hacia la cubierta de vidrio, donde parte del vapor de agua se condensa y resbala hacia la canal de recolección, ya como agua destilada. Para lograr modelar matemáticamente este equipo se tienen en cuenta los términos más relevantes que intervienen en el proceso de trasferencia de calor para poder realizar los cálculos necesarios para obtener la eficiencia de cada equipo en cada día de medición.

El cálculo de la eficiencia se realiza considerando dos sistemas y los valores más representativos de transferencia y pérdida de calor en el sistema, el primer sistema (Fig. 2) que representa el balance del flujo de calor en el vidrio (qc') y el segundo sistema (Fig. 3) que abarca el balance del flujo calor en el agua (qa). Posteriormente, se considera el mismo como un todo para conocer el calor total absorbido por el sistema ( $q_T$ ) y se suma el flujo calor necesario para calentar el vidrio y para calentar y evaporar el agua ( $q_N$ ) para obtener finalmente el flujo de calor utilizado en la evaporación-condensación del agua (q) el cual se usa para calcular la eficiencia.

#### Balance de energía en el vidrio

El flujo de calor en el vidrio (qc') es resultante de su interacción con el interior y el exterior del equipo. En la figura 2 se representa cada una de ellas y se las plasma en la ecuación del balance térmico.



Figura. 2 Balance de energía en el vidrio

De acuerdo con el esquema demarcado por la circunferencia de la Figura 2 (vidrio) y tomando en consideración el principio de la conservación de la energía se tiene que la energía que entra menos la energía que sale es igual a la energía que se almacena.

Las energías que ingresan al sistema están dadas por las pérdidas de calor del agua (sistema de la Figura 2) a causa de la radiación (qrw), la convección (qcw) y la evaporación (qe) que sufre la misma y la radiación que ingresa a través del vidrio la cual sufre reflexión, absorción y transmitancia ( $\alpha_g$ ·IT). Por otra parte, las energías salientes del sistema son el calor perdido por el propio vidrio a causa de la radiación y la convección natural. De esta manera, para obtener el calor almacenado en el vidrio (qc') se debe plantear el siguiente balance (Rojas, Constanza Pallante. 2015) (Ec.28):

 $qc' = qrw + qcw + qe + \alpha_g \cdot IT - (qrv + qcv)$ (28)

Dónde los términos de lo componen son los siguientes:

qrw: Flujo de calor perdido por radiación del agua  $(W/m^2)$ 

q*cw*: Flujo de calor perdido por convección del agua  $(W/m^2)$ 

qe: Flujo de calor perdido por evaporación  $(W/m^2)$ 

IT: Radiación directa en una superficie inclinada  $(W/m^2)$ 

qrv: Flujo de calor perdido por radiación del vidrio  $(W/m^2)$ 

q*cv*: Flujo de calor perdido por convección  $(W/m^2)$ 

 $\propto g$ : Factor de reflexión de la radiación, incluye la reflexión y la absorción de la radiación solar en el vidrio

Cada uno de estos términos se calculó midiendo las temperaturas del agua, del vidrio de manera experimental y consultando a la Red de estaciones meteorológicas del Ministerio de ciencia y tecnología del Gobierno de San Luis (REM, 2020) para conocer los valores de velocidad de viento, temperatura y humedad ambiente correspondiente en cada día de medición.

### Balance de calor en el agua

El calor almacenado en el interior del sistema (qa), es la suma de energías que ingresan y salen del agua contenida en la batea. De acuerdo con el sistema demarcado por la elipse de la Figura 3 y tomando en consideración el principio de la conservación de la energía, se tiene que al sistema ingresa la radiación que sufre de reflexión y absorción en el vidrio y posteriormente al ingresar al destilador impacta con la superficie del agua donde parte es reflejada y parte es absorbida (IT·(1- $\alpha$ g)·(1- $\alpha$ a)), y el calor perdido se debe a los fenómenos de radiación (qrw), evaporación (qe), convección (qcw) y conducción (qc) que ocurren en el agua.



### Figura. 3 Balance de calor en el agua.

De esta manera, para obtener el flujo de calor en el agua (qa) se debe plantear el siguiente balance (Ec. 29):

$$\begin{split} qa &= IT \cdot \left(1-\alpha_g\right) \cdot (1-\alpha_a) \\ &- \left(qrw+qcw+qe+qc\right) (29) \end{split}$$

Dónde:

IT: Radiación directa en una superficie inclinada  $(W/m^2)$ 

aa: Coeficiente que incluye la reflexión y la absorción de la radiación solar por el agua y por la superficie interior de la batea colectora

 $\alpha g$ : Coeficiente de reflexión de la radiación, incluye la reflexión y la absorción de la radiación solar en el vidrio

qrw: Flujo de calor perdido por radiación (W/m<sup>2</sup>)

q*cw*: Flujo de calor perdido por convección del agua  $(W/m^2)$ 

qe: Flujo de calor perdido por evaporación  $(W/m^2)$ 

qc: Flujo de calor perdido por conducción (W/m<sup>2</sup>)

Balance de energía en el sistema total – Eficiencia: El balance general de energía y masa en todo el sistema es el producto de los balances de energía de las partes del destilador donde se produce intercambio de calor (vidrio y agua). Teniendo como resultado la evaluación del principio de la conservación de energía del sistema como un conjunto, el flujo de calor total absorbido por el sistema ( $q_T$ ), corresponde a la energía que absorbe el destilador y está basado en la siguiente ecuación (Ec. 30):

$$q_T = qc' + qa~(30)$$

Dónde:

qc': flujo de calor en el vidrio  $(W/m^2)$ 

qa: flujo de calor en el agua  $(W/m^2)$ 

Para conocer la eficiencia teórica de cada dispositivo, además de calcular el calor total absorbido por el sistema  $(q_T)$  es necesario conocer la cantidad de calor necesaria para poder elevar la temperatura tanto del vidrio como del agua, y de esta última poder alcanzar su evaporación en las 7 horas diarias que se considera que opera el equipo (Rodríguez Leiva, Roberto Rafael, 2008), este término queda expresado como (Ec. 31):

$$Q_{N} = Q_{cv} + Q_{ca} + Q_{ev} \ (31)$$

Dónde:

QN: Calor total necesario (J)

Qcv: Cantidad de calor necesario para calentar el vidrio (J)

*Qca*: Cantidad de calor necesario para calentar el agua (J)

*Qev*: Cantidad de calor necesaria para evaporar x porcentaje de agua (J)

El vidrio inicialmente se encuentra a la temperatura ambiente y posteriormente este elevará su temperatura paulatinamente hasta alcanzar un valor Tv, este cuerpo absorberá determinada cantidad de calor del total disponible. Por lo que el calor para calentar el vidrio está dado por (Ec. 32):

$$Q_{cv} = mv \cdot C_{pv} \cdot (T_v - T_a)$$
(32)

Dónde:

Qcv: Cantidad de calor necesario para calentar el vidrio (J)

mv: Masa del vidrio (kg)

Ta: Temperatura ambiente (K)

*Tv*: Temperatura del vidrio (K)

*Cpv*: Calor especifico del vidrio ( $800 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ )

Con estos valores en conjunto con los medidos experimentalmente de temperatura del vidrio y ambiental es posible calcular el calor necesario para calentar el vidrio.

De la misma manera, se requiere estimar la cantidad de calor necesaria para calentar y evaporar el agua de la bandeja, para esto se requiere el dato del volumen, el cual viene dado por las dimensiones de la bandeja del colector y altura del agua, para conocer el área con la cual se procede a determinar el valor de la masa de agua (*ms*) que se colocará en la bandeja colectora del modelo experimental. Con el valor de *ms* se puede determinar el siguiente calor sensible necesario para calentar el agua (Ec. 33):

$$Q_{ca} = ms \cdot C_p \cdot (T_w - T_a)$$
(33)

Dónde:

*Qca*: Cantidad de calor necesario para calentar el agua (J)

*ms*: Masa de agua en el colector (kg)

*Cp*: Calor especifico del agua (4186 J/kg·K)

Ta: Temperatura ambiente K

Tw: Temperatura de equilibrio del agua K

Para que exista la evaporación del agua, el sistema debe alcanzar el cambio de fase, es decir, debe tener una energía extra para que el sistema pueda cumplir su función. Para estos cálculos se realiza un promedio mensual (entre septiembre de 2019 y mayo de 2020) de la cantidad de agua evaporada, y por lo tanto, bajo estas condiciones, la cantidad de calor necesaria para evaporar el agua está dado por la (Ec. 34):

$$Q_{ev} = x \cdot ms \cdot \lambda$$
 (34)

Dónde:

*Qev*: Cantidad de calor necesaria para evaporar "x "porcentaje de agua (J)

*x*: Porcentaje de masa evaporada (evaporación promedio del agua, x=4%)

*ms*: Masa de agua en el colector (kg)

 $\lambda$ : Entalpia de vaporización a la temperatura Tw (J/kg)

Una vez conocidos los tres términos que componen el calor necesario ( $Q_N$ ), se procede a calcular el mismo teniendo en cuenta que se supone un uso de los dispositivos de 7 horas diarias y un área de 0,12 m<sup>2</sup>, quedando el término de flujo de calor necesario ( $q_N$ ) con unidades de W/m<sup>2</sup>.

#### Cálculo de la Eficiencia de un destilador solar

La intensidad de la energía solar que incide en el destilador es el parámetro más importante que afecta la producción de agua del destilador solar. La eficiencia del destilador solar es la cantidad de energía utilizada en la evaporación-condensación de agua en el destilador ( $[q] = W/m^2$ ) sobre la cantidad de energía solar incidente en el destilador ( $[I] = W/m^2$ ).

La energía utilizada en la evaporacióncondensación de agua (q) es la suma del flujo de calor absorbido por el mismo ( $[q_T]$ = W/m<sup>2</sup>), obtenido a partir de los balances en el vidrio y el agua, y el flujo de calor total necesario para calentar y evaporar el agua ( $[q_N]$ = W/m<sup>2</sup>). Por lo que, la eficiencia puede expresarse de la manera siguiente (Ec. 12) (Castro Sáenz *et al.*, 2018):

$$Eficiencia_{teórica} = \frac{q}{IT} \frac{\left(\frac{W}{m^2}\right)}{\left(\frac{W}{m^2}\right)} \cdot 100 = \frac{q_T + q_N}{IT} \frac{(W/m^2)}{(W/m^2)} \cdot 100 (35)$$

Dónde:

q: Flujo de calor utilizado en la vaporización  $(W/m^2)$ 

IT: Irradiación total (W/m<sup>2</sup>)

### 4. Resultados y Discusión

Se muestra a continuación los resultados obtenidos del estudio en forma gráfica lo que permite una rápida comparación de los resultados.

### Eficiencia teóricas

La eficiencia teórica de un destilador solar es un indicador de cuan productivos pueden resultar los dispositivos sobre la base de los valores teóricos que se han calculado en mediante el modelo planteado. Se expresan los resultados gráficamente comparando los tres destiladores mes a mes en el periodo de 09/2019-05/2020:



Figura 4: Gráfica de eficiencia mensual de cada dispositivo

Rendimiento experimental de los destiladores: Durante el periodo citado se recolectaron datos experimentales del volumen que cada destilador producía, teniendo en cuenta la alimentación y lo recolectado de agua destilada. En la Figura 5, se puede observar que el rendimiento del destilador que posee el vidrio difuso es considerablemente mayor a los demás dispositivos.



Figura 5: Gráfica de rendimientos mensuales de cada dispositivo

### 5. Conclusiones

Considerando los resultados de las eficiencias y rendimientos de los equipos, las cuales se expresaron gráficamente, se puede concluir que el destilador 2 (vidrio difuso) y el 3 (doble vidrio) son los prototipos con eficiencias teóricas más altas, mayores que el 1. Al ser un equipo que cuenta con un vidrio DVH, se considera que los fenómenos de transferencia de calor deben ser analizados de una forma más amplia para que los cálculos teóricos reflejen el comportamiento de los datos experimentales, a causa de que este prototipo cuenta con dos vidrios separados por una capa de aire.

Por otro lado, realizando un cálculo simple con el promedio general de los rendimientos de cada equipo, vemos que el vidrio difuso mejora un 27% la producción con respecto al vidrio común y un 47% respecto al DVH, esto es que, (al contrario NO), a diferencia con lo que se visualiza en la eficiencia, el rendimiento del equipo 3 es el más bajo de los tres equipos, superado por el 2 y este al 1.

Asociando los valores obtenidos de eficiencia y rendimiento entre el equipo 2 y 1, se puede ver que coinciden en valores mayores en el equipo 2 (vidrio difuso) con respecto al equipo 1 (vidrio común), pero no evidencian los mismos comportamientos en el equipo 3 (doble vidriado). Al respecto se puede considerar que el modelo teórico propuesto para el cálculo de las eficiencias es representativo del funcionamiento de los equipos debiéndose replantear las ecuaciones y suposiciones en el equipo 3 de doble vidrio hermético.

Finalmente se debe tener en cuenta que las características climáticas influyen de una forma importante en el rendimiento de los equipos, dado que como era previsible, se ven afectados negativamente en los días nublados y fríos, principalmente entre abril y julio, y muestran su mejor desempeño en los días de verano y despejados en concordancia con valores de mayor radiación y temperaturas más altas que aumentan la transferencia y mejoran el rendimiento de los equipos.

### 6. Referencias

Almanza Salgado, R., y Muñoz Gutiérrez F. (1994) *Ingeniería de la energía solar*. No. 621.47 A5.

Carletto J. A., Masini O., Gimeno P., Demichelis J. P., Rodrigo V (2014) *Estudio comparativo de rendimiento de destiladores solares con precalentadores de agua* – V Congreso Internacional sobre Gestión y tratamiento integral del agua.

Carletto, J. A., Masini, O., y Demichelis, J. P. (2019) *Ensayo de superficies vidriadas de distinta transmitancia para destiladores solares-primeros resultados*. Acta de la XLII Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente Vol. 7, pp. 02.37-02.42, 2019. Impreso en la Argentina. ISBN 978-987-29873-1-2 Castro Sáenz, J. E., y Peña Moreno, D. M. (2018). *Revisión del estado del arte de la determinación del rendimiento de destiladores solares*. Recuperado de: http://hdl.handle.net/11371/1565.

Cooper, P.I., (1972) "Some Factors Affecting the Absorption of Solar Radiation in Solar Stills", Solar Energy, 13, 373.

Fasulo A., J Follari, J Adaro, J Marchesi, L Odicino y R Monasterollo (2004) *Planta de Destilación Solar-Eléctrica en la U.N.S.L.* Actas de la 27a Reunión de trabajo de ASADES y 13<sup>a</sup> de IASEE-Vol 8 pp 03 .07-10.

Fonseca-Fonseca, S., Miranda-Perdomo, E., y Torres-Ten, A. (2012). *Modelo matemático y solución analítica del funcionamiento de un destilador solar de bandeja*. Tecnología Química, 32(2), 180-190.

Luque Di Ruggiero, F. R., y Romero Castellanos, M. A. (2017). *Diseño y construcción de un destilador de agua salada alimentado por medio de energías renovables* (Bachelor's thesis, Universidad Piloto de Colombia).

Masini, O., Carletto, J., Gimeno, P., y Rodrigo, V. (2013). Diseño Y Estudio Comparativo De Destiladores Solares Con Precalentadores De Agua-Resultados Preliminares. XXXVI Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente (ASADES), 22.

McAdams, W. H.: (1954) *Heat Transmission* 3d ed., McGraw-Hill Book Company, New York.

NASA [en línea] *The Power Project*. NASA. Dirección URL: https://power.larc.nasa.gov/data-access-viewer/ [consulta: 18/7/2021]

REM [en línea] Red de estaciones meteorológicas. Ministerio de ciencia y tecnología. Gobierno de San Luis. Dirección URL: https://clima.sanluis.gob.ar/Index.aspx [consulta: 10/12/2020]

Rodríguez Leiva, Roberto Rafael. (2008) Diseño y construcción de un destilador solar de aguas residuales para el laboratorio de energías renovables - DECEM. Escuela politécnica del ejército, Ecuador.

Rojas, Constanza Pallante. (2015) "Implementación de destiladores solares para la recuperación de agua desde piscinas de evaporación de Enaex planta Río Loa." Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.

Sharpley, B.F., Boelter, L.M.K., (1938) "Evaporation of Water in to Quiet Air, Ind. Eng. Chem., 30, núm. 10, 1125.

# 04TCQA - Construcción de un colector solar experimental con materiales reciclados para calentamiento de agua.

# Water heating experimental solar collector construction with recycled materials.

Javier Carletto <sup>1</sup>, Felipe Chillemi <sup>1</sup>, Omar Masini <sup>1</sup>.

 Laboratorio de Energías Renovables – Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias - Universidad Nacional de San Luis (UNSL) Ruta Prov. 55 Ext. Norte - Villa Mercedes - San Luis - Argentina. Tel -Fax: 531000 – Int. 7169 - e-mail: javiercarletto@gmail.com

### Resumen

En este trabajo se describe la construcción de un prototipo experimental de colector solar para calentamiento de agua sanitaria construido con la utilización de materiales en desuso. El colector propiamente dicho se construye con un intercambiador de un acondicionador de aire, al cual se cortan los extremos de los tubos y se unen a un tubo colector. Este colector se aloja en una caja doble metálica con aislante interior y una cubierta de vidrio. Se presenta la descripción de los materiales utilizados, el proceso constructivo del colector y los primeros ensayos realizados con un depósito experimental. Durante los ensayos llevados a cabo en diferentes días, la temperatura del agua a la salida del colector alcanzó valores del orden de los 90°C y rendimientos instantáneos de hasta 23% para las condiciones constructivas y climáticas dadas, debiéndose contrastar el buen funcionamiento para condiciones reales de uso en futuros ensayos.

Palabras clave: Colector solar, energía termosolar, termotanque solar.

### Abstract

This work describes an experimental prototype of a solar collector for sanitary water heating construction, it's built with recycled materials. The collector itself is constructed with an air conditioner exchanger, where the tubes were cut and attached to a collecting tube. This collector is housed in a double metal insulated box with a glass cover. The description of the used materials, the collector construction process and the first tests carried out with an experimental tank are presented. During the different days tests performed, the water temperature at the outlet of the collector reached values like 90 ° C and instantaneous yields of up to 23% for the given construction and climatic conditions. The contrast of the operation in real conditions must be performed in future tests.

Keywords: Solar collector, thermo-solar energy, solar hot water tank.

### 1. Introducción

El sol es una inmensa estrella de naturaleza gaseosa que genera en su núcleo reacciones de fusión tales que libera 3.7\*1023 kW de energía en forma de radiación a cada segundo. Una muy pequeña parte de ella (4.7\*10-8 %) llega a la Tierra y equivale a 5000 veces el consumo energético total poblacional del planeta. Es por ello que, a partir del aprovechamiento de la misma mediante placas solar-térmicas, puede lograrse un consumo racional, disminuyendo el empleo de energías no renovables que propician el calentamiento global. (Martínez, 2010)

Los colectores solares son dispositivos diseñados para absorber radiación solar y transferirla a un fluido que se encuentra circulando por él. Según su aplicación, su eficiencia, su costo de construcción y su grado de concentración, son clasificados en colectores planos (para líquido o aire), de tubos de vacío y captadores de concentración (Quadri, 2016).

Dentro de los colectores planos de placa absorbente, se encuentran los que tienen una cubierta y los que no. Basados en los primeros, fue construido el prototipo experimental objeto de este trabajo. Generalmente, lo colectores planos son utilizados para producir "agua caliente solar" con temperaturas que no excedan los 80°C y se destinan a usos domésticos como calefacción y agua sanitaria.

La demanda energética de agua caliente sanitaria representa sólo el 15% de la demanda total de energía de los hogares en los países desarrollados de clima frío, pero aumenta hasta un 40% en los países en desarrollo con clima templado, y aumenta más aún en los países tropicales más pobres; y lo que es contradictorio es que mientras que los colectores solares tienen un gran mercado en los países desarrollados este es mínimo en los países en desarrollo. Esta discrepancia tiene una correlación con respecto a la evolución tecnológica de los colectores solares. (Juanicó y Di Lalla, 2016)

Los modernos colectores solares basados en tubos de vacío son adecuados para lugares fríos de altas latitudes ya que minimizan las pérdidas de calor. Hoy en día más del 80% del mercado en todo el mundo es suministrada por los colectores de manufactura china, con precios finales de 500 USD en los países desarrollados, que se sabe que cuentan con grandes mercados solares. Por otro lado, el escenario es muy diferente en los países en desarrollo, donde los precios finales que pagan los usuarios en general son de triple, debido a la baja escala del mercado solar y a los costos de instalación, sobre todo esto ocurre en países grandes con baja densidad de población. Entonces vemos que hay grandes barreras para el desarrollo de los mercados de energía solar en los países en desarrollo, estos problemas no fueron resueltos por la tecnología de tubos de vacío. (Juanicó y Di Lalla, 2016)

Existen antecedentes respecto de la utilización de la energía solar para calentamiento de agua con sistemas de bajo costo (Boucigues *et al.*, 1990; Serrano, 1991; Serrano 1992), que aunque representan ideas muy interesantes y sencillas, los costos incurridos en su conformación exceden las posibilidades del usuario a quien va dirigido este aprovechamiento o demandan una forma de uso que implica un cambio en las costumbres del usuario de manera que representa un impedimento más para la extensión del uso de la energía solar. (Mascaró *et al.*, 2001)

Los colectores solares planos han seguido el mismo diseño conceptual desde sus inicios. Según (Juanicó y Di Lalla, 2016), formulaciones matemáticas muy detalladas de la dinámica de los colectores planos pueden encontrarse en (Aranovitch, 1981; Nayak y Amer, 2000; Carbonell et al., 2013). El diseño más básico del colector plano es el denominado "colector tipo rejilla" (Fig. 1). Se compone de una placa negra absorbedora, conformada a partir de un conjunto de muchos tubos dispuestos en paralelo para minimizar las pérdidas hidráulicas y así fomentar el movimiento del agua accionado por convección natural hacia el tanque elevado en nuestro caso 500 mm con respecto a la parte superior del colector. Esta recirculación del agua se genera a través de las diferencias de presiones que se establecen por el cambio de densidades entre el agua fría y caliente. Por ejemplo, según Juanicó y Di Lalla, para un tanque ubicado un metro por encima del colector, y considerando una diferencia de temperaturas de 30°C, se genera una fuerza de flotación que provoca una diferencia de presión termosifónica de sólo un centímetro de columna de agua. (Juanicó y Di Lalla, 2016)



Figura 1. Esquema de colector tipo rejilla (Juanicó y Di Lalla, 2016)

El dispositivo que se describe en el presente trabajo fue desarrollado en el marco de una beca de iniciación a la investigación y se adapta a este esquema. Cuenta con una placa absorbedora, compuesta por tubos aletados colocados de manera vertical. En sus extremos, dos caños, uno para la parte inferior y otro para la parte superior, conectan estos tubos y se vale de la radiación solar para elevar la temperatura de un fluido que se encuentra circulando por termosifón a través de los tubos de cobre aletados de un condensador de aire acondicionado que se encontraba en desuso, dicho condensador se instaló en una caja aislada en su parte inferior y con una cubierta vidriada lo que genera una cámara estanca. Todos los materiales utilizados fueron materiales en desuso.

El objetivo de dicha construcción consistía en lograr un dispositivo confiable y funcional para contrastar algunos lineamientos matemáticos desarrollados en trabajos previos (Lanzilotta, et. al 2020) que justificarán algunos parámetros constructivos o la forma en que se realizaron los primeros ensayos, de todos modos no es objeto de este trabajo la presentación de este análisis, sino solo de la construcción del colector.

La propuesta presentada radica en la construcción de un colector de bajo costo debido a que se construyó en su totalidad con materiales en desuso, no solo por abaratar costos, sino también pensando el objetivo número doce de los Objetivos de Desarrollo Sostenible planteados por la ONU para el periodo 2016-2030, el cual expresa la necesidad de consumo y producción sostenible según sitio web oficial https://argentina.un.org/es/sdgs/12. Por lo que se buscó en todo momento lograr un equilibrio entre materiales adecuados y económicos, y en lo posible utilizar elementos reciclados. En primer lugar, se seleccionó material en desuso (maderas, chapas, distintos radiadores, etc.) que se utilizó para la construcción del dispositivo. Se evaluaron las distintas posibilidades de construcción, se realizó el diseño y se procedió al armado del colector. Se analizó la factibilidad de realizar los ensayos bajo norma, para lo cual no se disponía de los instrumentos necesarios por lo que se optó por una adaptación de la misma, a los efectos de conocer los primeros resultados y que sirvieran al objeto del estudio, dejando los ensayos completos bajo norma para futuros estudios. Finalmente se montaron los equipos de medición necesarios, se ensayó el equipo durante tres días, y se procedió al análisis de los datos obtenidos.

En los apartados siguientes se describe los pasos para la construcción del mismo y los primeros ensayos realizados.

### 2. Materiales y métodos

Detalle de construcción de la placa colectora: Para la construcción se reutilizó una placa de tubos de cobre con aletas de aluminio de 2000 mm de largo por 760 mm de ancho, de un acondicionador de aire en desuso. En sus extremos se encontraban soldados caños y accesorios. El primer desafío fue adaptar el sistema de caños aletados a las necesidades actuales, luego de análisis de posibilidades, se optó por reducir su tamaño cortándolo en ambos extremos con el fin de utilizar solamente los caños en sentido vertical, y unir éstos a dos caños colectores, uno superior y uno inferior. La figura 2 muestra el radiador listo para el acople con los caños colectores.



### Figura 2. Radiador para la construcción de la placa absorbedora

Esta placa absorbedora consta de 20 tubos de cobre. Cada uno de estos tubos mide 1320 mm de largo, poseen un diámetro exterior de 10 mm y tienen un espesor de la pared de 1 mm. Estos tubos están rodeados por aletas de aluminio, estas aletas están configuradas de forma que todos los tubos atraviesan todas las aletas de manera perpendicular. Las mismas tienen un alto de 22 mm, un largo de 760 mm, un espesor de 0,18 mm y se distribuyen a razón de 5,4 aletas/cm. Las dimensiones de la placa absorbedora utilizable son de 1300 mm de largo x 760 mm de ancho, formando una superficie total de 0,988 m2. Tres perfiles galvanizados tipo U le dan rigidez a la estructura, dispuestos en sentido transversal uno en cada extremo y uno en la mitad.

Para los caños colectores se utilizó manguera rígida de polietileno, conocida coloquialmente como manguera negra, con un diámetro 55 mm, 5 mm de espesor y 850 mm de longitud cada una. Sobre estas mangueras se perforaron tantos agujeros como caños tenía el sistema, respetando la distribución y distanciamiento para un encastre perfecto.

Para facilitar el acople de los diferentes materiales, y evitar tener que acoplar directamente el caño de cobre al caño colector se decidió utilizar un nexo formado por caño cristal denominado comercialmente 9 x 12 (diámetro interno: 9 mm y diámetro externo: 12 mm), en tramos de 30 mm de largo los que se pegaron al caño colector con la utilización de pegamento de contacto y sellador siliconado para evitar pérdidas (Fig. 3)



Figura 3: Proceso de construcción caño colector

Finalmente se acoplaron los caños colectores a la placa donde los caños cristales fueron sujetos a los tubos de cobre mediante una abrazadera formada por un hilo metálico. Por último, para conseguir una mejor sujeción y que el pegamento solo cumpla la función de impedir la filtración del agua y no sufra esfuerzos mecánicos, se colocaron abrazaderas estampadas banda 12 mm rango 70-90 de acero inoxidable 430 con carcaza y tornillo de acero SAE 1010 zincado, fijando los caños tipos manguera al sistema de tubos aletados utilizando como punto de agarre los perfiles de los extremos. Se acoplaron los caños de entrada y salida de agua

y se garantizó la estanqueidad mediante prueba hidráulica del sistema (Fig. 4).



## Figura 4: Detalle unión de los caños. Con manguera cristal (arriba), colector completo (derecha)

*Detalle de construcción de la caja contenedora:* La construcción de la caja donde se aloja el colector se construye con dos carcasas, una exterior y una interior, con aislante entre ambos. Ambas carcasas se realizaron reutilizando chapas de diferentes procedencias (Material reutilizado) (Fig. 5)



Figura 5: Proceso de construcción cajón exterior (izquierda) e interior (derecha)

La carcasa exterior quedó fabricada en chapa calibre 16. Compuesta por dos piezas, la primera de 735 mm de largo y 1060 mm de ancho y la segunda de 840 mm de largo por el mismo ancho, siendo las medidas finales 1575 mm x 1060 mm. Para el cajón interior, se utilizó una chapa de menor grosor (calibre 20), evitando así peso innecesario. Sus dimensiones son 1000 mm de ancho, 1510 mm de largo y paredes de 70 mm de alto, formando un cajón.

Los laterales están compuestos por planchas independientes de 130 mm de ancho. Uno de los laterales se realiza en forma móvil pensando que al ser un prototipo de prueba puede requerirse acceso a la superficie absorbedora para localizar sensores, o realizar algún tipo de medición o acondicionamiento.

Para finalizar, entre ambas carcasas se instalaron dos capas aislantes una capa de lana de vidrio y otra de poliestireno expandido, también materiales reciclados.

Con listones de madera se armó un marco el cuál une ambos cajones, protege el aislante y sirve de soporte al vidrio que recubre el sistema de cañerías. Se optó por madera por su baja conductividad del calor evitando el puente térmico hacia la caja exterior. Se cortaron cuatro listones de 30 mm x 40 mm, dos de ellos de 1575 mm de largo y los otros dos de 1060 mm. Además, a las caras interiores se le practicó una caladura de 6 mm de ancho y 10 mm de profundidad en donde se insertará el vidrio (Fig. 6).



## Figura 6: Detalles caladuras en la madera y refuerzos

En la cara interna de los listones, donde se practicó la caladura, e inmediatamente debajo de ella reposa el cajón interno, debido a que éste mide 30 mm menos de altura que el cajón exterior.

Para la colocación de los caños que transportarán el líquido caloportador en la entrada y salida hacia y desde el captador al acumulador se perforaron dos orificios en cada lateral de la carcasa prototipo.

*Construcción del depósito:* Este se construyó con caño de PVC de 110 mm de diámetro y 560 mm de alto, dando un volumen total de aproximadamente 5 litros coincidente con el volumen del colector. Este depósito es totalmente experimental y fue estratégico para ratificar los enunciados matemáticos propuestos por Lanzilotta, no siendo un depósito funcional para uso del termotanque en un hogar. Se optó por fabricar el acumulador con una altura alrededor de 5 veces mayor al diámetro para favorecer la estratificación del fluido a raíz de

la diferencia de temperatura, buscando entender el funcionamiento termosifónico durante los ensayos.

Se colocaron dos bridas para tanque que permiten la entrada y salida del fluido caloportador las cuales a través de los acoples y reducciones correspondientes conectan el depósito con el colector mediante caño cristal (de igual diámetro que se utilizará en la práctica), el mismo permite mediante la inyección de tinta medir la velocidad de recirculación por termosifón. Todo el conjunto se aisló adecuadamente, mediante dos capas de aislamiento térmico (espuma de polietileno aluminizado) de 10 mm de espesor cada una y los caños cristales con tubos de goma aislante negra de 1/2" de diámetro interno y paredes de 9 mm de espesor.

*Ensamblaje final del colector:* Una vez finalizada la construcción de la caja, se fija a estas la placa absorbedora, se pinta de negro mate con pintura para alta temperatura todo el cajón interno y lo que éste contiene, incluyendo naturalmente la placa absorbedora, para mejorar la captación solar, y se instala la cubierta vidriada (4 mm de espesor) la cual reposa en las caladuras practicadas en los listones de madera quedando finalizado el prototipo de colector.

Para verificar el funcionamiento con temperatura se colocó en posición de trabajo, apuntando al norte y con una inclinación de 27°, según el estudio propuesto por (Lanzilotta *et al.*, 2020). Este ángulo tiene por objeto lograr la máxima radiación incidente posible, que permita maximizar la producción anual y surge del cálculo propuesto por (Perpiñan 2012) en función de la latitud del lugar donde se instalará el colector (Ec. 1)

$$\beta_{opt=3.7+0.69*|\varphi|=3.7+0.69*33.66^{\circ}=26.93\cong27^{\circ}}$$
(1)

Siendo:

 $\beta_{opt}$ : Ángulo óptimo de inclinación del colector [°]

φ: Latitud de la ubicación den Villa Mercedes, San Luis [°S]

Si bien este ángulo maximiza la producción anual, no sería el ángulo óptimo para un colector solar para agua sanitaria, sin embargo, se adoptó el mismo para respetar el estudio de Lanzilotta.

*Instrumental utilizado:* La irradiación solar global en el plano del colector se mide mediante un piranómetro marca CEM modelo DT-1307. El mismo se colocó coplanarmente al plano de apertura del colector en la mitad del largo del mismo, procurando que reciba los mismos niveles de radiación solar directa, difusa y reflejada que el equipo.

La velocidad del aire circundante se mide mediante un anemómetro de copas marca Lutron modelo AM-4257SD montado sobre el extremo superior del colector.

La temperatura del fluido caloportador a la entrada del colector y a la salida del mismo se mide mediante sensores de temperatura CI-6605 y CI-6605A respectivamente ubicados en las tuberías aproximadamente a unos 200 mm de dicha entrada y salida.

La temperatura ambiente, se mide mediante un sensor de temperatura CI-6605A, ubicado a un metro con respecto al suelo, a un costado del colector y contiguo al mismo.

Así mismo, se mide la temperatura media de la cámara mediante un sensor de temperatura CI-6605A.

Los sensores CI-6605 se conectaron a la interfaz Science Workshop 750 Interfase Model CI – 7500 y los sensores CI-6605A a la interfaz Pasco Xplorer GLX – PS 2002. Estas interfaces permiten la vinculación de los sensores a las computadoras, de manera que mediante el software PASCO Capstone v2.3 se recopilan y centralizan los datos de temperatura.

El caudal másico se obtiene del cálculo en base al caudal volumétrico. La medición del caudal volumétrico se optó por obtenerla experimentalmente. Se perforó la manguera de entrada al colector con una jeringa que contenía colorante, de manera que este colorante sea inyectado en el flujo de agua y mediante marcas en la manguera se toma el tiempo que la tinta tarda en cruzarlas. Con el tiempo y la distancia se calcula la velocidad, para finalmente teniendo en cuenta la sección de tubería proceder al cálculo del caudal.



Figura 7: Montaje final de colector y sensores durante el ensayo.

Procedimiento del ensayo: Al no disponer del instrumental y equipamiento necesario para ensayar el colector bajo norma, y habiendo analizado las distintas posibilidades se procedió de la siguiente manera: una vez colocado el colector en posición se montaban todos los sensores y se realizaba una inspección y limpieza de la cubierta del colector (Fig. 7). A las 9:30 h se coloca el colector en posición de trabajo tapado para evitar la incidencia de la radiación solar y se comienza con la recopilación de las temperaturas. Al término de 15 minutos, a las 9:45 h. se ingresa el fluido caloportador al sistema, y finalmente a las 10:00 h, se descubre el equipo en su conjunto y comienza el ensayo real del funcionamiento del conjunto.

En el ensayo se registraban automáticamente todos los valores de temperatura con el instrumental descripto y manualmente lo valores de radiación solar y velocidad del viento. Además, a intervalos de 30 minutos se procedía a la medición de velocidad de recirculación mediante la inyección de tinta y la toma de tiempo.

Se realizaron varios ensayos segun la metodología descripta con los cuales se fue poniendo a punto todo el instrumental y procedimiento para la adquisición de los datos, finalizando con tres ensayos de día completo cuyos resultados analizados se presentan a continuación.

### 3. Resultados y Discusión

Se muestra a continuación los resultados obtenidos en los tres ensayos distintos realizados en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias (UNSL), latitud -33.644283 y longitud -65.447259. La tabla 1 muestra los datos climáticos de los días de ensayos, se regristró una velocidad del viento entre los 2m/s y los 5 m/s duante todas la pruebas.

Tabla 1: Condiciones climáticas de los días de

ensayo.

#### 10 2º 30 Ensayo Ensayo Ensayo Ensayo 08/07/2 09/07/2 10/07/2 Fecha 1 1 1 Máx 26 24,6 16.8 Temperatur Min 9,5 9,1 5,2 a Ambiente Pro 21,3 18,8 13,17 m Máx 837 846 971 433 442 446 Min Radiación Pro 703.5 710 825 m

Los valores obtenidos se observan en la tabla 2.

Tabla 2:	Valores	de	temperatura	obtenidos
----------	---------	----	-------------	-----------

Ensayo		1º	2º	3º
		Ensayo	Ensayo	Ensayo
Fecha		08/07/	09/07/	10/07/
		21	21	21
Temp. de la cámara	Máx	79,7	78,4	84,3
	Min	6,8	9,8	5,2
	Prom	58,2	58,3	60,1
Temp. del Fluido a la entrada del colector	Máx	72,2	70,6	74,3
	Min	8,4	10,4	4,1
	Prom	47,6	47,2	47,4
Temp. del fluido a la salida del colector	Máx	92,6	93,4	65,3
	Min	8,4	9	1,7
	Prom	67,1	67,9	71,1

Gráficas de temperatura y radiación: Con los dispositivos utilizados, se toman datos cada un minuto con lo cual se pueden trazar los gráficos de las Fig. 9 a Fig. 11. Los cuales corresponden a los 3 días de ensayo.



### Figura 9: Curvas correspondiente al 1º ensayo.



### Figura 10: Curvas correspondiente a 2º ensayo



Figura 11: Curvas correspondiente a 3º ensayo



Como se observa los tres ensayos son muy similares en su comportamiento, ya que las condiciones climáticas de los tres días fueron muy similares. El ensayo 3 arroja mayores temperaturas la ya la radiación de dicho día fue algo superior (Fig. 12).

Recordando la estrategia de descubrir el colector a las 10:00 h se observa que a los pocos minutos los valores de temperatura a la salida del colector comienzan a crecer abruptamente. Sin embargo, el agua a la entrada del colector permanece a una temperatura relativamente constante hasta unos 60 o 70 minutos posteriores al comienzo del ensayo, donde comienza a crecer la curva. Este tiempo se considera a los efectos de los análisis realizados como el tiempo del primer ciclo de recirculación por termosifón.
*Cálculo de rendimiento:* Si bien la norma establece una forma específica para el cálculo de rendimiento, debido a que el ensayo no se realizó bajo norma se deberían realizar supuestos que no se consideran correctos, por lo que se realiza un cálculo simplificado del rendimiento por ser más conservador, dejando el cálculo normado para futuros estudios.

Se calculó la potencia absorbida por el agua en función de: el salto térmico experimentado, el tiempo de prueba, el calor específico del agua y de la masa total de dicho fluido. La potencia solar radiada sobre la superficie de captación se obtuvo por el producto entre la radiación solar y la superficie vidriada expuesta a dicha radiación. La relación entre ambas, da como resultado el rendimiento del colector (Ec. 2). De esta forma se buscó conocer el máximo rendimiento del equipo.

$$\eta = \frac{P_{abs}}{P_{rad}} = \frac{M_{H_2 O}.C_P.\frac{\Delta T}{\Delta t}}{I.S_V}.100\% (2)$$

Donde:

 $\begin{array}{l} P_{abs}: \text{ potencia absorbida por el agua [W]} \\ \Delta T: \text{ Salto de temperatura [°C]} \\ \mathcal{L}_{P}: \text{ Calor específico del agua [J/Kg°C)} \\ M_{H_{2}0}: \text{ Masa total del agua [Kg]} \\ P_{rad}: \text{ La potencia solar radiada [W]} \\ \text{ I: Radiación solar [w/m^2]} \\ \text{ S}_{V}: \text{ Superficie vidriada [m^2]} \end{array}$ 

En función de (Ec. 2) se puede trazar la gráfica de rendimiento instantáneo del equipo a lo largo de los ensayos y disponer de una primera aproximación al funcionamiento del equipo. (Fig. 13)

Las gráficas permiten observar el mayor rendimiento al comienzo de la prueba, cuando la diferencia entre las temperaturas de entrada y salida son mayores, para luego establecerse a un valor más bajo, dándose cuando las diferencias de temperaturas también se mantienen prácticamente constantes.



Figura 13: Curvas de rendimiento

### 4. Conclusiones

Se puede concluir que se logró la construcción de un dispositivo confiable en su funcionamiento que incentiva a continuar en esta línea de investigación, cuyo funcionamiento y rendimiento real deberán ser contrastados en futuros ensayos realizados bajo norma.

La iniciativa del trabajo tenía como premisa la reutilización de materiales en desuso por lo que la construcción "artesanal" de este equipo es económica y sustentable además de no tener costo de funcionamiento y el costo de mantenimiento ser reducido.

Según los cálculos de rendimiento simplificado efectuado, los ensayos arrojan rendimientos máximos del orden del 23% para las condiciones meteorológicas ensavadas, lo que deberá recalcularse en ensayos bajo norma con el fin de poder comparar el rendimiento con equipos comerciales. No obstante, El funcionamiento del equipo para usos domiciliarios se presume adecuado, incluso en los meses de menor radiación, pero será necesario ensayar el mismo con configuraciones de dimensiones reales (acumuladores de mayor tamaño para uso domiciliario), para verificar el funcionamiento en una situación de uso, pero se puede inferir por los resultados obtenidos, que su desempeño en estas nuevas escalas debería ser aceptable en relación costo-beneficio.

### 5. Referencias

Aranovitch E. Heat transfer processes in solar collectors. Energy and Buildings Vol.3, 31-47, 1981

Boucigues A., Follari J. y Torres M. (1990). *Un Colector Solar de Polipropileno*, Actas de la 14 a Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energía Solar, pp. 211-218. Mendoza.

Carbonell D., Cadafalch J., Consul R. *Dynamic* modelling of flat plate solar collectors. Analysis and validation under thermosyphon conditions. Solar Energy, 89 (3), 100-112, 2013

Juanicó N, Di Lalla (2016) Modelo termo hidráulico solar para colectores solares de convección natural L. E. Acta de la XXXIX Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente Vol. 4, pp. 03.39-03.45. Impreso en la Argentina. ISBN 978-987-29873-0-5 Lanzilotta C, Masini O, Carletto J. (2020) *Energía* solar y producción de agua caliente. Como beneficiarse del sol. Fenómenos térmicos e impacto económico-ambiental. ISBN: 978-620-0-41110-5 Editorial Académica Española

Martínez P. R. (2010). *Energía solar térmica, técnicas para su aprovechamiento*, 1<sup>a</sup> edición, pp. 25-26. Marcombo, S.A., España.

Mascaró J, Esteves A, Musskopf D, Kuhn A, (2001) *Colector solar de costo bajo*. RevistaAvances en Energías Renovables y Medio Ambiente Vol. 5, 2001. Impreso en la Argentina. ISSN 0329-5184

Nayak J.K and Amer E.H.. Experimental and theoretical evaluation of dynamic test procedures

*for solar flat-plate collectors*. Solar Energy, vol. 69 (5), 2000, 377-401

Perpiñán O. (2012). *Energía Solar Fotovoltaica*, 1<sup>a</sup> edición, pp. 33-39. Creative Commons, España.

Quadri N. (2016). *Energía solar*, 2da edición, pp. 47-66. Alsina, Argentina.

Serrano P. (1991). *Energía Solar para Todos. Artesol.* El Canelo de Nos, Chile. - Serrano P. (1992). *Tecnologías Campesinas de Chile*, 2a edición. Ed. FUGA, Chile.

*Sitio oficial de las Naciones Unidas Argentina*: https://argentina.un.org/es/sdgs/12 visitado en septiembre 2021.

## 05TCQA - Estudio del proceso de recuperación de agua a partir de salmueras en un destilador solar.

### Study of the water recovery process from brines in a solar still.

Manuel Salmeri<sup>1</sup>, Nahuel Giraudo<sup>1</sup>, Juan Ignacio Gonzalez<sup>1</sup>, Juliana Piña<sup>1,2</sup>, Diego Bertin<sup>1,2</sup>.

- 1. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS).
- 2. Planta Piloto de Ingeniería Química PLAPIQUI (UNS-CONICET).

Correo electrónico de contacto: dbertin@plapiqui.edu.ar

### Resumen

En el proceso convencional de producción de litio a partir de salmueras, suelen utilizarse piletas de evaporación para aumentar la concentración de las especies disueltas mediante energía solar. Actualmente, el proceso de evaporación presenta limitaciones que afectan el desempeño de la producción, entre las que se encuentran altos tiempos de residencia y baja eficiencia del proceso. Además, el agua evaporada no suele recuperarse. En este contexto, resulta de gran interés sumar conocimientos en tecnologías y procesos tendientes para recuperar, total o parcialmente, parte del agua evaporada. En este trabajo se explora, mediante simulación, la performance de un destilador solar de pequeña escala para recuperación de agua a partir de salmueras. Para ello, se resuelve el modelo matemático de un destilador de doble pendiente y se realizan cálculos de solubilidad de salmueras empleando el software PHREEQC. Se analiza qué variables poseen mayor influencia sobre el caudal producido de agua y se exploran tiempos de operación posibles para operar el destilador evitando la precipitación de sus sales.

Palabras clave: Producción de litio, Salmueras, Destilador solar, Precipitación de sales.

### Abstract

In the conventional process of lithium production from brines, evaporation pools are often used to increase the concentration of dissolved species using solar energy. Currently, the evaporation process has limitations that affect production performance, which include high residence times and low process efficiency. In addition, the evaporated water is not usually recovered. In this context, it is of great interest to add knowledge in technologies and processes aimed at recovering, totally or partially, part of the evaporated water. In this work, the performance of a small-scale solar still for recovering water from brines is explored through simulation. For this, the mathematical model of a double-slope still is solved, and brine solubility calculations are performed using the PHREEQC software. The variables with greatest influence on the produced water flow are analyzed and possible operating times are explored in order to operate the still avoiding salts precipitation.

Keywords: Lithium production, Brines, Solar still, Salt precipitation.

### 1. Introducción

El litio es un elemento químico estratégico por sus diversos usos, principalmente en tecnología. Se trata de un elemento versátil, porque se comercializa y se usa como concentrado de mineral, metal y compuesto químico, orgánico e inorgánico (de la Hoz et al., 2013). Actualmente, el litio se obtiene de dos fuentes naturales principales: minerales y salmueras extraídas de salares (Cerda et al., 2021). Los salares en los que se realiza dicha extracción son cuencas cerradas donde, por razones geológicas, quedó almacenada agua que a lo largo de decenas de miles de años se fue evaporando, lo cual aumentó la concentración en lecho de minerales y compuestos químicos. No todos los salares contienen litio en la misma concentración y, además, están presentes otros componentes en diferente proporción. Las sales típicas encontradas en los salares suelen ser cloruros, sulfatos y eventualmente carbonatos, que se asocian con elementos como sodio, litio, magnesio, potasio y calcio. Se estima que el 60% de las reservas mundiales de litio y cerca del 80% de las reservas globales en salmuera continental se encuentran en los salares del llamado triángulo del litio, el cual comprende el norte de Argentina y Chile y el sur de Bolivia (Castello y Kloster, 2015; de la Hoz et al., 2013).

El método convencional para extraer litio de una salmuera comprende una secuencia de pasos para eliminar varios elementos de la salmuera antes de la precipitación de carbonato de litio (Snydacker et al., 2018). En primer lugar, la salmuera se extrae a través del campo de perforación en los salares (Figura 1). Luego, la salmuera se dispone en piletas y queda expuesta a condiciones atmosféricas naturales, a la espera de que la radiación solar produzca la evaporación de un 60 a un 80% del agua a fin de aumentar la concentración de compuestos salinos, entre los cuales los de litio son los más insolubles y, por lo tanto, los últimos en decantar. Este proceso puede demorar entre 1 y 2 años dependiendo de las condiciones climáticas y la composición de la salmuera (Castello y Kloster, 2015). Posteriormente, la salmuera pasa a dos etapas de carbonatación con carbonato de sodio, tras lo cual se obtiene el carbonato de litio (Sterba et al., 2019).

El diseño del sistema de piletas de diferentes tamaños y con diferentes finalidades se basa en los principios termoquímicos de precipitación de cada compuesto. Debido a la composición química de las salmueras que ingresan al sistema de piletas, las primeras sales que precipitan suelen ser cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl) y sulfato de calcio (CaSO<sub>4</sub>) (Orce Schwarz et al., 2018). Al producirse la precipitación de estas sales, la concentración de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>-</sup> disminuye. En las etapas siguientes del sistema de piletas, la salmuera (saturada en NaCl, KCl y CaSO<sub>4</sub>) se trata con hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) o directamente cal viva (CaO), para precipitar el magnesio en forma de hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>). Cabe aclarar que en el mundo existen salmueras con diferentes tipos y relaciones de masa Mg/Li. Otro proceso llevado a cabo dentro del sistema de piletas es la precipitación de calcio como CaSO<sub>4</sub> mediante el agregado de sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Aguas abajo de las piletas se bombea la salmuera concentrada a la planta para transformar el litio en carbonato de litio y en simultáneo se retira lo que ha precipitado de las profundidades de las piletas. A continuación, se agrega carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), lo que produce la precipitación de carbonato de litio Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Linneen et al., 2019).

La evaporación que ocurre en las piletas a través de la energía solar y eólica tiende a ser muy rentable dado que las salmueras de salar suelen ocurrir en grandes alturas y regiones áridas. A través de esta tecnología evaporativa, se pueden diseñar sistemas de piletas en serie, de recolectar sucesivamente sales de varios iones, hasta que la concentración del litio alcance unas 6000 partes por millón en forma de cloruro de litio (Kaunda et al., 2020). Actualmente, el proceso de evaporación presenta limitaciones que afectan el desempeño de la producción: altos tiempos de residencia (12-24 meses, dependiendo de las condiciones climáticas locales) que determinan un alto requerimiento de volumen y área del estanque, baja eficiencia del proceso debido a que la cristalización depende de las condiciones climáticas, y pérdida de la energía utilizada para evaporar el agua a la atmósfera (Garret, 2004; Kesler et al., 2012). El uso del agua y las amenazas potenciales para la flora y fauna locales son otras preocupaciones importantes de sostenibilidad (Flexer et al., 2018). Aproximadamente el 95% del agua de salmuera extraída se evapora, requiriendo bombear agua dulce a las piletas (Liu et al., 2019). Si bien el agua salada no es apta para el consumo humano o agrícola, sí se encuentra en relación hidrodinámica con el entorno (Marazuela et al., 2019). Por estas razones, existe una búsqueda para acelerar la evaporación que ocurre en las piletas y recuperar una fracción del agua que en el proceso tradicional se pierde como vapor.

En este trabajo se explora, mediante simulación, la performance de un destilador solar de pequeña escala para recuperación de agua a partir de salmueras. Para ello, a) se resuelve el modelo matemático de un destilador de doble pendiente y b) se realizan cálculos de solubilidad de salmueras mediante el software PHREEQC. En primer lugar,

se analiza qué variables poseen mayor influencia sobre el caudal producido de agua. Luego, se estudia el tiempo de operación que debería operar el destilador hasta alcanzar la primera precipitación de sus sales. El modelo matemático del destilador está basado en el trabajo de Baspineiro et al. (2021), el cual fue validado para condiciones operativas típicas de una planta de producción de litio.

### 2. Materiales y métodos

### 2.1 Balance de energía en el destilador

El destilador solar simulado está basado en el equipo descripto por Baspineiro et al. (2021). Este destilador consiste en un recipiente que contiene a la salmuera, el cual consta de una placa absorbente recubierta con pintura negra para maximizar la absorción de la radiación solar incidente. Sobre el recipiente se encuentra una cubierta de vidrio de doble pendiente. El destilador posee una entrada para alimentar la salmuera y una salida para retirar el agua destilada del sistema (por medio de canales laterales de recogida).

Para poder estimar la temperatura de la salmuera dentro del destilador y el caudal de agua destilada, se plantea un modelo matemático basado en las siguientes hipótesis:

- i. La temperatura de la salmuera dentro del destilador se encuentra en equilibrio térmico.
- ii. Toda el agua que se evapora dentro del destilador es recuperada como agua destilada.
- iii. La radiación solar que llega a la cubierta de vidrio es constante. Se considera un valor promedio diario.
- iv. La temperatura de la cubierta de vidrio se considera constante.
- v. El coeficiente osmótico es constante dentro del rango de temperaturas posibles y para la salmuera destilada.

Las unidades de todas las ecuaciones presentadas están en el sistema SI. A partir de la hipótesis i, el balance de energía para la salmuera es:

$$\alpha_w \tau G = q_c + q_r + q_e + q_k \tag{1}$$

El primer término de la Ecuación 1 indica la radiación solar neta que recibe la salmuera dentro del destilador. donde *G* es la radiación solar que llega a la cubierta de vidrio.  $\alpha_w$  y  $\tau$  corresponden a la transmitancia del vidrio y la absortividad de la salmuera, respectivamente, con respecto a la luz solar.

Los tres primeros términos del lado derecho de la Ecuación 1 representan al flujo de calor que transfiere la salmuera por convección, radiación, evaporación con la superficie interna de la cubierta de vidrio y se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$q_c = h_c \big( T_b - T_{gi} \big) \tag{2}$$

$$q_r = 0.95\sigma \left[ (T_b + 273)^4 - (T_{gi} + 273)^4 \right] \quad (3)$$

$$q_e = 0.016273h_c (p_b - p_{gi}) \tag{4}$$

En la Ecuación 3,  $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzmann, cuyo valor es 5.67 × 10<sup>-8</sup> W/m<sup>2</sup>K<sup>4</sup>.

El cuarto término del lado derecho de la Ecuación 1 describe al flujo de calor transferido entre la salmuera y los alrededores a través de las paredes del recipiente:

$$q_k = h_k (T_b - T_a) \tag{5}$$

De acuerdo a las Ecuaciones 2 y 4,  $q_c$  y  $q_e$ dependen del coeficiente de transferencia de calor por convección  $h_c$ , el cual se calcula como:

$$h_{c} = 0.844 \left[ T_{b} - T_{gi} + (T_{b} + 273) \frac{p_{b} - p_{gi}}{169346 - p_{b}} \right]^{1/3} (6)$$

donde  $T_{gi}$  es la temperatura de la superficie interna de la cubierta de vidrio.  $p_b$  y  $p_{gi}$  corresponden a las presiones parciales de vapor de agua evaluadas a la temperatura de la salmuera y de la superficie interna de la cubierta de vidrio, respectivamente:

$$p_b = p_{sat} - \Delta p_{low} = e^{25.317 - \frac{5144}{T_b + 273}} - \Delta p_{low} \quad (7)$$

$$p_{gi} = e^{25.317 - \frac{5144}{T_{gi} + 273}} \tag{8}$$

En la Ecuación 7,  $p_{sat}$  describe la presión de vapor del agua a la temperatura  $T_b$ .  $\Delta p_{low}$  es la diferencia de presión de vapor entre la de la salmuera y la del agua pura.

En la Ecuación 5,  $T_a$  es la temperatura del aire ambiente y  $h_k$  es el coeficiente global de transferencia de calor, entre la salmuera y el aire ambiente, a través de las paredes del recipiente. Considerando resistencias a la transferencia de calor por conducción y convección externa,  $h_k$  se representa como:

$$h_k = \frac{1}{\frac{L_{ins}}{k_{ins}} + \frac{1}{h_{ac}}} \tag{9}$$

donde  $L_{ins}$  y  $k_{ins}$  son el espesor y la conductividad térmica del recipiente, respectivamente.  $h_{ac}$  es el coeficiente externo de transferencia de calor por convección. De acuerdo a Baspineiro et al. (2021),  $h_{gac}$  se puede correlacionar con la velocidad del viento v mediante la siguiente ecuación:

$$h_{gac} = 2.8 + 3\nu$$
 (10)

La resolución del balance de energía y ecuaciones relacionadas (i.e., Ecuaciones 1-10) permite obtener la temperatura de la salmuera dentro del destilador y los flujos de calor transferidos por la misma. Además, de acuerdo a la hipótesis ii, el caudal de agua destilada  $\dot{m}_{dest}$  es igual al caudal de agua que se evapora. Por lo tanto:

$$\dot{m}_{dest} = \dot{m}_{ev} = \frac{q_e}{\Delta H_{ev}} \tag{11}$$

donde  $\dot{m}_{dest}$  es el calor latente de evaporación, considerado igual al del agua pura (hipótesis *iii*).

### 2.1 Termodinámica de la salmuera

En línea con el trabajo de Baspineiro et al. (2021), se considera que la salmuera a destilar tiene la composición de la Tabla 1. Dicha composición fue reportada originalmente por Mohr et al. (2010) y corresponde al Salar de Olaroz.

## Tabla 1. Composición de la salmuera a destilar(Mohr et al., 2010).

Especie	ppm
Li⁺	510
K⁺	4200
Mg <sup>2+</sup>	1450
Ca <sup>2+</sup>	330
Na⁺	93300
SO42-	15700
C⊦	148600
В	1120
HCO <sup>3-</sup>	670

Para simular el proceso de concentración de la salmuera que ocurre como consecuencia de la evaporación de agua, se utilizó el software PHREEQC. Este software emplea el modelo de Pitzer para calcular las concentraciones de la salmuera en el equilibrio. Para ello, la salmuera especificada en la Tabla 1 fue cargada como

información de entrada en el software, y se estudió el cambio de composición en la salmuera para diferentes temperaturas y porcentajes de agua evaporada (ver resultados en sección siguiente).

Las desviaciones del comportamiento de la salmuera con respecto al correspondiente a condiciones ideales (i.e., agua pura) suelen cuantificarse a través del coeficiente osmótico  $\phi$ , el cual varía con la composición de la salmuera y la temperatura. Mediante simulaciones a diferentes temperaturas en un rango entre 10 y 90°C, se encontró que  $\phi$  es igual a 1.22±0.03. Si bien  $\phi$  aumenta a medida que las especies se concentran en la salmuera (i.e., a medida que transcurre la evaporación de agua), este aumento es menor mientras no se alcance la precipitación de las sales.

A partir del coeficiente osmótico, es posible calcular  $\Delta p_{low}$  (ver Ecuación 7) como (Arafat, 2017):

$$\Delta p_{low} = p_{sat} \left[ e^{-\phi M_w \sum_i m_i} - 1 \right]$$
(12)

Considerando  $\phi = 1.22$ ,  $p_{sat}$  definida en la Ecuación 7 y la salmuera de la Tabla 1, fue posible aproximar la Ecuación 12 como:

$$\Delta p_{low} = 0.03T_b^{3} \tag{13}$$

La Ecuación 13 fue utilizada para el cálculo de  $\Delta p_{low}$  en la Ecuación 7.

### 3. Resultados y Discusión

El modelo matemático del destilador fue implementado en Matlab. Se definió un caso base considerando los parámetros de la Tabla 2. El valor para la radiación solar fue aproximado a partir de los resultados de Baspineiro et al. (2021) para el mes de octubre.

### Tabla 2. Parámetros considerados para el caso base.

Parámetro	Valor	
G	325 W/m <sup>2</sup>	
$\alpha_w$	0.5	
τ	0.33	
$T_{gi}$	25 °C	
L <sub>ins</sub>	0.1 m	
k <sub>ins</sub>	0.1 W/mK	
v	10 m/s	
$\Delta H_{ev}$	334000 J/kg	
T <sub>a</sub>	15 ℃	

Para los datos del caso base, los resultados de la simulación indican que la temperatura de la salmuera es 30 °C. Es decir, la salmuera se encuentra 5 °C por encima de la superficie interna de la cubierta del destilador. Además, el caudal de agua evaporada es  $1.43 \times 10^{-5}$  kg/m<sup>2</sup>s (1.23 kg/m<sup>2</sup>día). Estos resultados se encuentran dentro del orden de los reportados por Baspineiro et al. (2021).

Para analizar el efecto de diferentes parámetros sobre el caudal de agua destilada y la temperatura de la salmuera, se realizaron cambios de ±50% en la radiación solar, temperaturas  $T_{gi}$  y  $T_a$ , velocidad de viento y conductividad térmica del recipiente, con respecto a los valores del caso base. Como se observa en la Figura 1, los parámetros que mayor influencia producen en la evaporación de agua son la radiación solar y la temperatura  $T_{gi}$ . Sin embargo, solo el cambio en T<sub>gi</sub> impacta significativamente sobre la temperatura de la salmuera (Figura 2). Con respecto al efecto de la radiación solar, debido al balance de energía (Ecuación 1) un incremento en G produce un aumento en los flujos de calor transferidos, incrementando a su vez el valor de  $\dot{m}_{ev}$  a través del calor de evaporación (Ecuación 11). Con respecto al cambio en  $T_{gi}$ , un aumento relativo en este parámetro produce un incremento relativo levemente mayor en  $T_b$ . Como consecuencia, las fuerzas impulsoras para la transferencia de calor con la cubierta de vidrio  $q_c$ ,  $q_r$  y  $q_e$  (Ecuaciones 2-4) disminuyen, reduciendo el caudal de agua evaporada.

De acuerdo a la Figura 1, el aumento en  $T_a$ incrementa el caudal de agua evaporada. Esto se debe a que disminuye la fuerza impulsora para la pérdida de calor a través del recipiente  $q_k$ (Ecuación 5) y, por lo tanto, la radiación solar se distribuye en mayor proporción en los flujos de calor  $q_c$ ,  $q_r$  y  $q_e$  (provocando este último el aumento en  $\dot{m}_{ev}$ ). Con respecto a los cambios realizados en la velocidad de viento, las Figuras 1 y 2 indican que su influencia sobre  $\dot{m}_{ev}$  y  $\dot{T}_{h}$  es despreciable. Esto se debe a que, para el caso base seleccionado, la resistencia a la transferencia de calor por convección es despreciable frente a la que ocurre por conducción en el flujo de calor  $q_k$ (Ecuación 9). Por otro lado, la Figura 1 indica que un aumento en kins produce un aumento en el coeficiente global de transferencia de calor para  $q_k$ . Luego, debido al balance de energía, los flujos de calor  $q_c$ ,  $q_r$  y  $q_e$  disminuyen reduciendo a su vez el caudal de agua destilada.



Figura 1. Caudal de agua destilada/evaporada con respecto a diferentes parámetros (normalizados con respecto al valor del caso base).



Figura 2. Temperatura de la salmuera con respecto a diferentes parámetros (normalizados con respecto al valor del caso base).

En la Figura 3, se muestran los resultados obtenidos mediante PHREEQC para las concentraciones de iones Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> (expresadas como molalidad) en la salmuera tratada en el destilador, en función del porcentaje de evaporación de agua. Las líneas verticales de la Figura 3 indican el porcentaje de agua que se debe evaporar para lograr la saturación de cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl) y sulfato de calcio (CaSO<sub>4</sub>). Al comienzo de la evaporación, la molalidad de los iones tiende a aumentar debido a que estas especies se concentran como consecuencia de la evaporación. Para 9.2 y 11.4% de agua evaporada, se produce la saturación de NaCl y CaSO<sub>4</sub>, respectivamente. Luego de alcanzar estos puntos de saturación, la molalidad de Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> tienden a disminuir debido a la precipitación de NaCl y CaSO<sub>4</sub>. En estas condiciones, la salmuera se encuentra insaturada en KCl, razón por la cual la concentración de K+ aumenta en la salmuera. Para un 93.2% de agua evaporada, la Figura 3 indica que la salmuera se satura en KCl. A partir de esta condición, disminuye la concentración de K<sup>+</sup>.



Figura 3. Molalidad de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> en la salmuera para diferentes porcentajes de evaporación de agua.

En la Figura 4 se muestran los moles precipitados de NaCl, KCl y CaSO<sub>4</sub>. Los resultados indican que, una vez saturada la salmuera, los moles precipitados de cloruro de sodio aumentan en forma proporcional al porcentaje de agua evaporada. Para porcentajes de evaporación menores al 93.2%, es de esperar que el sólido precipitado esté formado mayoritariamente por NaCl y, en menor proporción, por CaSO<sub>4</sub>.

La masa de salmuera que puede contener el destilador se puede calcular como:

$$m = \rho_b A h \tag{14}$$

donde  $\rho_b$  es la densidad de la salmuera, *A* es el área de la base del recipiente y *h* es la profundidad del recipiente. De acuerdo a los resultados obtenidos en PHREEQC, la densidad de la salmuera es 1168 kg/m<sup>3</sup>. Con este valor, y considerando  $A = 2 \text{ m}^2 \text{ y}$  h = 0.1 m, se obtiene que la masa de salmuera dentro del destilador es m = 233.6 kg.



Figura 4. Moles precipitados de NaCl, KCl y CaSO<sub>4</sub> para diferentes porcentajes de evaporación de agua.

La Ecuación 15 relaciona el tiempo de operación que debe operar un destilador para lograr un determinado porcentaje de evaporación de agua (x):

$$t_{op} = \frac{mx}{\dot{m}_{ev}A} = \frac{\rho_b hx}{\dot{m}_{ev}} \tag{15}$$

En la Tabla 3, se reportan los valores de  $t_{op}$  necesarios para alcanzar la saturación de NaCl, KCl y CaSO<sub>4</sub>. Estos resultados son consistentes con las dinámicas lentas asociadas al proceso de evaporación.

Tabla 3. Tiempos de operación para alcanzar la saturación de las sales.

Sal	<i>x</i> (%)	$t_{op}$ (días)
NaCl	9.2	8.7
KCl	11.4	10.8
CaSO <sub>4</sub>	93.2	88.1

Si se empleara un destilador continuo para realizar el proceso de evaporación, el caudal de entrada de salmuera al equipo puede calcularse como:

$$\dot{m}_{in} = \frac{m}{t_{op}} \tag{16}$$

Considerando las dificultades relacionadas a la extracción de las sales precipitadas y la limpieza del destilador, se sugiere conveniente seleccionar un tiempo de operación de 8.7 días. Luego, el caudal de entrada resulta ser igual a 26.85 kg/día o 0.022 L/min.

### 4. Conclusiones

Las simulaciones realizadas indican que la radiación solar y la temperatura de la superficie interna de la cubierta de vidrio tienen una influencia considerable sobre el caudal de evaporación de agua. El impacto de la radiación solar sobre la temperatura de la salmuera es menor comparado con el impacto de  $T_{gi}$ . Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en este trabajo los parámetros fueron variados dentro del 50% con respecto a los valores del caso base. El valor considerado para *G* (325 W/m<sup>2</sup>) corresponde a un promedio diario, pudiendo ser un orden de magnitud mayor en determinados momentos del día.

Mediante el software PHREEQC fue posible obtener la evolución temporal de la concentración de la salmuera a medida que transcurre la evaporación. Para la salmuera estudiada, es suficiente con evaporar aproximadamente un 10% de agua para lograr la saturación de NaCl y CaSO<sub>4</sub>. Lógicamente, porcentajes de evaporación superiores producen la precipitación de las sales.

A partir de la capacidad del destilador y con el objetivo de evitar la formación de sales dentro del equipo, se sugiere un caudal de alimentación de salmuera para un modo de operación en continuo.

### 5. Referencias

Baspineiro, C. F., Franco, J., & Flexer, V. (2021). *Performance of a double-slope solar still for the concentration of lithium rich brines with concomitant fresh water recovery*. Science of The Total Environment, 148192.

Castello, A., & Kloster, M. (2015). *Industrialización del litio y agregado de valor local*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina: CIECTI.

Cerda, A., Quilaqueo, M., Barros, L., Seriche, G., Gim-Krumm, M., Santoro, S., ... & Estay, H. (2021). *Recovering water from lithium-rich brines by a fractionation process based on membrane distillation-crystallization*. Journal of Water Process Engineering, 41, 102063.

de la Hoz, G. M., Martínez, V. R., & Vedia, J. L. (2013). *El litio: desde los salares de la Puna a nuestros celulares.* 

Flexer, V., Baspineiro, C. F., & Galli, C. I. (2018). Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental *impact in its mining and processing.* Science of the Total Environment, 639, 1188-1204.

Garrett, D. E. (2004). *Handbook of lithium and natural calcium chloride*. Elsevier.

Kaunda, R. B. (2020). *Potential environmental impacts of lithium mining*. Journal of Energy & Natural Resources Law, 38(3), 237-244.

Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2012). *Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits.* Ore geology reviews, 48, 55-69.

Linneen, N., Bhave, R., & Woerner, D. (2019). *Purification of industrial grade lithium chloride for the recovery of high purity battery grade lithium carbonate*. Separation and Purification Technology, 214, 168-173.

Liu, W., Agusdinata, D. B., & Myint, S. W. (2019). Spatiotemporal patterns of lithium mining and environmental degradation in the Atacama Salt Flat, Chile. International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation, 80, 145-156.

Marazuela, M. A., Vázquez-Suñé, E., Ayora, C., García-Gil, A., & Palma, T. (2019). *Hydrodynamics of salt flat basins: The Salar de Atacama example*. Science of the Total Environment, 651, 668-683.

Mohr, S. H., Mudd, G. M., & Giurco, D. (2010). *Lithium resources and production: a critical global assessment.* 

Orce Schwarz, A., Valdez, S., & Abregú, B. (2018). *Simulacion numerica del proceso de concentracion de salmueras de la Puna Argentina*. Numeric simulation of the puna's brines Concentration process. XIV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales.

Snydacker, D. H., Hegde, V. I., Aykol, M., & Wolverton, C. (2018). *Computational Discovery of Li–M–O Ion Exchange Materials for Lithium Extraction from Brines*. Chemistry of Materials, 30(20), 6961-6968.

Sterba, J., Krzemień, A., Fernández, P. R., García-Miranda, C. E., & Valverde, G. F. (2019). *Lithium mining: Accelerating the transition to sustainable energy.* Resources Policy, 62, 416-426.

## 06TCQA - Una contribución al impacto hidrológico cero: zanjas rellenas de agregados

## A contribution to zero hydrological impact: filter drains

Samudio Carlos<sup>1</sup>,Mena Guillermo<sup>1</sup>, Queizán, Angel<sup>1</sup>, Gamino, Alicia<sup>1</sup>, Romani Fabio<sup>2</sup>,Palmitano Florencia<sup>1</sup>,Ronconi Jorge<sup>2</sup>,González Maribel<sup>1</sup>, Mena Lucas<sup>1</sup>, Cedrik Soledad<sup>1</sup>, Giménez Franco<sup>1</sup>, Scianca Tomas<sup>1</sup>.

- 1. Grupo de Investigación en Hidráulica Departamento de Ingeniería Civil UTN -FRLP. 60 y 124.
- 2. Grupo MECASUR Departamento De Ingeniería Civil UTN FRLP. 60 y 124

Correo electrónico de contacto: ghidraulica@gmail.com

### Resumen

El crecimiento urbano genera distintas alteraciones sobre las condiciones naturales del sitio donde se produce. En cuanto al drenaje, para sistematizar los escurrimientos se suelen construir obras de conducción, retención y captación. Una tipología asiduamente utilizada en nuestro país para la conducción superficial de los escurrimientos en zonas urbanas es la de cordones-cuneta, que constituyen el primer paso hacia la pavimentación del sector.

Entre las nuevas estrategias que pueden adoptarse para sistematizar los drenajes, se encuentran los diferentes dispositivos para lograr Sistemas Urbanos de Drenaje Sostenibles (SUDS). El presente trabajo se propone cuantificar las ventajas en la utilización de uno de ellos, las zanjas rellenas de agregados, en reemplazo de las obras de cordóncuneta.

Con ese propósito se modela el funcionamiento hidráulico de un barrio con obras de cordón-cuneta, y también el mismo barrio, en el que se los reemplaza por zanjas rellenas con agregados.

Los resultados muestran que los volúmenes de retención adicionales interpuestos en el sistema pluvial, la reducción de la velocidad provocada y la mayor superficie de infiltración generada por la utilización de las zanjas rellenas de agregados, se traducen en reducciones sustanciales de los caudales pico calculados en el extremo de aguas abajo del sistema.

Palabras clave: zanjas, agregados, SUDS, pluviales.

### Abstract

Urban development generates different alterations on the natural conditions of the site in which it is implanted. Regarding drainage, to systematize the runoffs some facilities such as conduits, retentions and intakes are usually constructed. Curb and gutter works are a frequently used typology in our country for the superficial runoff conduction in urban developments, which constitute the first step towards the sectors paving.

Among the new strategies that can be adopted to systematize the drainages, there are different devices to achieve Sustainable Drainage Systems (SuDS).

The aim for this paper is to quantify the advantages of using one of them, filter drains, instead of curb and gutter works. To achieve this, the hydraulic performance of a neighbourhood with curb and gutter works, for the conveyance of surface runoff, is modelled. It is also modelled the same neighbourhood replacing them filter drains.

The results show that the additional retention volumes interposed to the pluvial system, the reduction of the velocity produced and the greater infiltration surface generated by the utilization of aggregated-filled ditches, translate to substantial reductions of the calculated peak flows in the downstream extreme of the system.

Keywords: filter drain, aggregates, SUDS, stormwater

### 1. Introducción

Al año 2020, el total de la población mundial era de 7752 millones de habitantes. De ese total, el 56,15% (4353 millones de personas), vivía en ciudades. En la región de Latinoamérica y el Caribe, este fenómeno se ve más acentuado, ascendiendo la población urbana a un 81,18%. En la República Argentina el porcentaje es aún mayor, ya que el 92,11% de la población se encontraba asentada en los centros urbanos en el año 2020 (Banco Mundial, 2021).

En Argentina, el 91.9% de la población es urbana (NACIONES UNIDAS, 2018) y el 39% se encuentra asentada en el área metropolitana de Buenos Aires.

El ritmo y la magnitud del proceso de urbanización, sea ésta planificada o espontanea, plantean desafíos de distinta índole, entre los que se encuentra la de satisfacer adecuadamente la creciente demanda todo tipo de infraestructuras y servicios básicos. Un tipo de infraestructura fundamental es la de drenajes pluviales, y surge a partir del impacto que generan las urbanizaciones en los distintos componentes del ciclo hidrológico.

Se denomina ciclo hidrológico al movimiento general del agua, ascendente por evaporación y descendente primero, por las precipitaciones y después en forma de escorrentía superficial y subterránea.

De la precipitación que cae sobre el terreno natural, una parte es absorbida por el suelo (infiltración), una segunda parte se evapora, otra es tomada por las plantas (dando origen a la evapotranspiración) y la restante, eventualmente, escurre hacia ríos o arroyos.(Woods Ballard et al., 2015)

Estas etapas del ciclo hidrológico se ven alteradas por el desarrollo, y son múltiples los impactos de la urbanización sobre el ciclo del agua. Chocat (1997a) destaca cinco:

- la impermeabilización del suelo, por la interposición de techos, calles, veredas y patios, que se traducen en incremento del escurrimiento superficial.
- la aceleración de los escurrimientos, con origen en los materiales y métodos constructivos propios de las urbanizaciones.
- la construcción de obstáculos al escurrimiento, debido a la ocupación de cursos naturales de agua y sus áreas de inundación.
- la «artificialización» de las acequias, arroyos y ríos en áreas urbanas y,
- la contaminación de los medios receptores.

En nuestro país, la mayoría de los sistemas de desagües pluviales urbanos que se construyen reemplazan el sistema natural de drenaje por elementos artificiales como calles, cordonescuneta, canalizaciones y conductos colectores, y trasladan el problema hacia otros sectores, no resultando sostenibles en el tiempo, por un lado ante el crecimiento de la población y el incremento en el proceso de urbanización que aquel conlleva; y por el otro ante el aumento en la frecuencia de las lluvias e inundaciones que surgen de las proyecciones del cambio climático.

Al concepto tradicional de evacuación rápida de los excedentes pluviométricos generados en las zonas urbanas se viene agregando en el mundo, el uso de prácticas destinadas a controlar y manejar de otras formas los escurrimientos ocasionados por los procesos de urbanización. Al conjunto de las medidas adoptadas en esa dirección se las conoce según Mays (2004) como "Mejores Prácticas de Administración", denominación que puede cambiar según autores, siendo comunes nombres como "Low Impact Development" (LID) o "Sistemas de Drenaje Sostenibles" (SUDS).

Un ejemplo de dispositivos de estas características son los reservorios de detención a nivel lote, que permiten logar en un sector urbanizado, reducción de caudales a valores del orden de los que se producían previo al proceso de la impermeabilización incorporada por el crecimiento urbano.(Mena et al, 2019). Esta modalidad de intervención encierra en su seno, el concepto de "impacto hidrológico cero", de aplicación creciente en los últimos tiempos (Agra, 2001; Mays, 2004; Nicholas, 1995)

El presente trabajo tiene como objetivo demostrar la eficiente herramienta que representan las zanjas de infiltración, en el marco de los SUDS, para lograr un sistema de drenajes pluviales urbanos sostenible, utilizando a estas prácticas tanto como complemento o reemplazo de las utilizadas tradicionalmente parta la gestión de caudales originados en las precipitaciones.

### 2. Metodología

Con el objeto de mostrar los efectos de la implementación de zanjas de infiltración en un barrio de viviendas, que se supone que conforma una ampliación planificada de la trama urbana, se realizará una evaluación a partir de la comparación de los caudales generados en el punto de evacuación de los escurrimientos del barrio. Los caudales a comparar corresponden a distintos escenarios de infraestructura para la sistematización de los desagües del barrio sobre el que incidirá la misma precipitación.

En un primer escenario se supone que los escurrimientos pluviales del sector son conducidos mediante obras de cordón cuneta y conductos.

Este escenario se compara con el que resulta de reemplazar a las obras de cordón-cuneta por zanjas de infiltración.

Complementariamente se comparan los caudales obtenidos del mismo barrio con obras de cordón cuneta y reservorios de detención en cada uno de los lotes del barrio.

a. Elección de lluvia de diseño:

Para adoptar la lluvia de diseño se consideran las curvas I-d-R desarrolladas para la estación de Villa Ortúzar sintetizadas en la ecuación 1, utilizada en proyectos de saneamiento hidráulico admitidos por los organismos de la provincia de Buenos Aires:

$$I = \frac{A}{(d+B)^c}(1)$$

Donde: I= intensidad de la lluvia D= duración de la lluvia A=1360, B=7,8 y C=0,745 coeficientes para una recurrencia de diez años.

	Tabla 1	. Lluvia	de diseño	obtenida
--	---------	----------	-----------	----------

Tiempo (min)			P (mm)
0	-	3	1,074
3	-	6	1,188
6	-	9	1,333
9	-	12	1,523
12	-	15	1,780
15	-	18	2,147
18	-	21	2,713
21	-	24	3,687
24	-	27	5,690
27	-	30	11,556
30	-	33	7,698
33	-	36	4,483
36	-	39	3,127
39	-	42	2,397
42	-	45	1,946
45	-	48	1,641
48	-	51	1,421
51	-	54	1,256
54	-	57	1,128
57	-	60	1,025

Utilizando el Método de los bloques alternos se define el hietograma de diseño correspondiente a 1 hora de duración, elegida para analizar el problema. La lluvia elegida se muestra en la tabla 1.

b. Planialtimetría del Barrio de Viviendas.



Figura 1. Planimetría del Barrio

Tabla 2. Altimetría del Barrio.

Punto	Cota
1	10.40
2	10.00
3	10.40
4	10.20
5	9.80
6	10.20
7	10.00
8	9.60
9	10.00
10	9.80
11	9.40
12	9.80
13	9.60
14	9.20
15	9.60
16	9.40
17	9.00
18	9.40
19	9.20
20	8.80
21	9.20

Desde el punto de vista de los desagües, se ha adoptado una trama regular, simétrica, con escurrimientos hacia la calle central, en la que la topografía lleva los excedentes pluviométricos desde la izquierda de la figura hacia la derecha. Consecuentemente con lo indicado en el apartado destinado al prediseño de las zanjas, en cada lote se considera que la impermeabilización se materializa mediante una vivienda de una sola planta y de  $50 \text{ m}^2$  de superficie.

### c. Modelización:

Con el propósito de lograr una simulación detallada y precisa del proceso de transformación de lluvias en escorrentías, los sistemas de conducción y retención previstos y de los efectos de intercalar en cada manzana, y previo a su descarga en el sistema público de desagües, zanjas de infiltración; se ha elegido modelar los escenarios utilizando el programa Stormwater Management Model (SWMM) de la Agencia de Protección del Medio Ambiente del gobierno federal de Estados Unidos (EPA).

Este programa es un modelo dinámico de simulación de precipitaciones, que se puede utilizar para un único acontecimiento o para realizar una simulación continua en periodo extendido. El programa permite simular la cantidad del agua evacuada, especialmente en drenajes urbanos.

SWMM utiliza para el tránsito de los hidrogramas métodos hidrológicos e hidráulicos, estos últimos consideran las ecuaciones de Saint-Venant en su forma completa.

d. Primer Escenario

Los escurrimientos superficiales son encauzados mediante obras de cordón cuneta que rodean a cada una de las manzanas propuestas, y son luego captados mediante sumideros con descarga en conductos circulares enterrados con traza ubicada en la calle central del barrio.

0,40		0.20	10.00	9.80	9.60	9.40	9.20
I	222 222						
I			+ + 2000 200				
ł							
•••	$\rightarrow$	•	*	·*··			
I							
Ι			]				
1							

Figura 2. Modelo del Barrio

Los datos cargados en el programa son:

- Cada terreno de 10 m x 20 m es una subcuenca, en la que, a los efectos de considerar la impermeabilización, se incluyen los datos correspondientes a cada una de las viviendas de 50 m<sup>2</sup>indicadas.
- Cada subcuenca descarga en el sistema público de desagües.
- Cada tramo de cordón cuneta es representado por una canal con sección transversal triangular.
- A partir de los puntos en los que los canales representativos de los cordones cuneta son desbordados en su capacidad, el escurrimiento es captado mediante sumideros (representados en el programa mediante vertederos laterales) con descarga hacia conductos circulares enterrados con traza ubicada en el eje de las calles.
- En el punto de desagüe de los conductos proyectados el escurrimiento se desarrolla como una descarga libre.
- i. Segundo Escenario:

Los escurrimientos superficiales son encauzados mediante zanjas de infiltración que rodean a cada una de las manzanas propuestas.

Figura 3. Modelo del Barrio con zanjas

Los aspectos considerados en la carga de datos en el programa son:

- Los terrenos de cada manzana que tienen frente en la misma calle son agrupados en una única subcuenca, en la que, a los efectos de considerar la impermeabilización, se incluyen los datos correspondientes a cada una de las viviendas de 50 m<sup>2</sup>indicadas.
- Cada tramo de zanja es representado por una subcuenca a la que posteriormente se le asigna un módulo LID.
- Cada subcuenca descarga en una zanja
- Existe un grupo de zanjas que descarga en otra zanja, y otro grupo con descarga final al sistema público de desagües

- La descarga de las zanjas al sistema de cañerías se realiza a través de nodos que representan cámaras, conectados por tuberías cerradas.
- En el extremo de aguas debajo de los conductos proyectados el escurrimiento se desarrolla como una descarga libre.
- 1. Prediseño de las zanjas:

Hay cuatro aspectos básicos en el diseño de una zanja de infiltración: dimensiones, suelo circundante, relleno y drenaje interior.

### 2. Dimensiones:

El cálculo de las dimensiones necesarias de una zanja se puede realizar a partir del caudal a evacuar, características del relleno y pendiente de la zanja. Para el caso de análisis propuesto las dimensiones de la zanja se adoptan de dimensiones comparables a las obras de cordón cuneta que se propone reemplazar. En esa línea, se adoptan zanjas de infiltración de 0,60 metros de ancho, mientras que su largo se encuentra condicionado por las características geométricas de las manzanas que componen la urbanización por lo que se considera un grupo de zanjas de 40 metros de largo y otro de 80 metros.

La profundidad de las zanjas se encuentra fuertemente condicionada a la facilidad de sus procesos constructivos, a la necesidad de distanciar el fondo de la excavación con respecto al nivel superior de la napa freática y al objetivo de disponer de un volumen de almacenamiento suficiente. Con estas consideraciones se adopta una profundidad de 0,70 metros.

### 3. Suelo circundante:

La infiltración dependerá de la permeabilidad de los suelos y del estado de saturación de los mismos. Ambos aspectos son tenidos en cuenta por la ecuación de Horton para determinar la infiltración de un suelo:

$$f(mm/h) = f_c + (f_0 - f_c)e^{-kt}$$
 (2)

Donde:

f: intensidad de infiltración en un instante "t"  $f_0$ : infiltración inicial

 $f_{\rm c}$ : infiltración final, que tiende a un valor constante a medida que aumenta "t"

e: base de los logaritmos neperianos

k: constante que depende de las características del suelo y se obtiene de un ensayo de infiltración.

En la modelación se elige un valor de infiltración que se corresponde con un suelo areno-arcilloso con un valor de f=10 mm/h.

Se supone, además, que en el barrio se verifica el cumplimiento de la hipótesis de que la napa freática se encuentre, al menos, a un metro de distancia del fondo de la zanja (Woods Ballard et al., 2015)

4. Relleno:

Las características del relleno granular condicionan la entrada de agua a la zanja, por lo cual deben atender a la necesidad de disminuir el riesgo de acumulación de agua en la superficie de la cuenca.

A su vez, el relleno limita el volumen de almacenamiento disponible en la zanja. Esta capacidad resulta directamente ligada a la proporción de sus vacíos del relleno y al propio volumen de la zanja.

La elección del relleno comprende la evaluación de la permeabilidad, granulometría, y su relación de vacíos.

Para el relleno de las zanjas a modelar, se considera la utilización de piedra partida, tamaño 6:19 -Fracción 4,75 - 19 mm, como se indica en la tabla 2, de uso común en la construcción.

Tamiz		Pasante	Acumulado
mm		%	%
1"	25,00	100,00	0,00
<sup>3</sup> ⁄ <sub>4</sub> " 19,00		98,00	2,00
1⁄2"	12,70	58,00	42,00
N° 4	9,50	36,00	64,00
N° 3,5	5,64	10,00	90.00

4,00

2.0

96,00

98,00

N° 4

N° 8

4,75

2,36

### Tabla 3. Granulometría del relleno

A partir de esta elección, se debe verificar que el caudal que es capaz de conducir la zanja rellena sea al menos igual al caudal resultante de la precipitación.

Para calcular el caudal que es capaz de conducir la zanja se utiliza la ecuación de Darcy:

$$Q = k i A$$
 (3)

Donde:

k: coeficiente de permeabilidad del relleno (0,1 m/s)

i: gradiente hidráulico (el cual adopta un valor de 1 para escurrimientos verticales, como el que se produce en el ingreso de agua a la zanja rellena) A: área de ingreso del agua a las zanjas (24 m<sup>2</sup>).

### 5. Drenaje interior:

Este componente opcional de las zanjas tiene la finalidad de evacuar caudales fuera de las zanjas toda vez que el suelo circundante se vea agotado en su capacidad de infiltrarlos.



Figura 4. Sección transversal de una zanja tipo

Una forma de materializarlo, y que se ha elegido en particular para el presente trabajo, es mediante cañerías perforadas/ranuradas, cuyo diseño se realiza mediante métodos hidráulicos convencionales a través de los cuales se verifica que la capacidad de captación y conducción de estos tubos sea al menos igual al caudal encontrado mediante la Ecuación 4. Esta metodología implica despreciar el caudal infiltrado, por lo que las cañerías estarán en condiciones de absorber la totalidad de los caudales que ingresen a las zanjas, lo que mantiene el valor calculado del lado de la seguridad ante eventos de mayor magnitud que los utilizados para el diseño.

### -Caudal de diseño:

Se ha calculado previamente mediante la Ecuación 4 la capacidad de captación, en términos de caudal, que dispone una zanja. Resulta conveniente para la etapa de prediseño comparar tal caudal con el caudal generado en las subcuencas a las que sirven estas zanjas. De la Tabla 1 se puede estimar una intensidad media de lluvia de 58,81 mm/h, que permite calcular un caudal aproximado para diez años de recurrencia, utilizando a fórmula del Método Racional:

$$Q(m^3/s) = \frac{C \times I \times A}{360} \quad (4)$$

#### Donde:

Q: caudal de diseño por precipitación.

C: coeficiente de escorrentía del predio urbanizado (fijado en 0,60)

I: intensidad de la precipitación (mm/h) A: área de la subcuenca (Ha)

Si se realiza la comparación de caudales calculados se puede apreciar que el caudal que se genera en las subcuencas es menor que el que las zanjas pueden captar, por lo que el primero será entonces usado como caudal de diseño del drenaje interior.

-Diámetro de cañería con capacidad de conducción para el flujo de diseño:



El diámetro de la tubería a usar puede ser determinado utilizando el nomograma basado en la ecuación de Prandtl–Colebrook Según el cual para una pendiente determinada se pueden obtener los caudales que pueden transportar diferentes diámetros de caño. (PAVCO, 2014)

#### Figura 5. Nomograma Caudal – Pendiente

Se exponen a continuación los caudales que puede transportar el caño con pendiente de 1% para distintos diámetros (65, 100, 120 y 160 mm).

### Tabla 4. Caudales según diámetro.

Diámetro (mm)	Caudal (m³ /s)
65	0,0011
100	0,00433
160	0,01174
200	0,02157

Comparando estos caudales con el caudal de diseño resulta razonable la elección de un diámetro de 200mm.

- Superficie total perforaciones para la captación del flujo de diseño:

El caudal de diseño se utiliza para calcular la cantidad de orificios a practicar en la tubería, utilizando la ecuación del caudal erogado por un orificio.

$$Q(m^3/s)=Cd \times A \times \sqrt{2gh}$$
 (5)

Donde:

Q: caudal de diseño (10 años de recurrencia)  $C_d$ : coeficiente de descarga de orificios (0,6) A: superficie total de perforaciones en la cañería g: aceleración de la gravedad h: carga hidráulica sobre la cañería (0,1 para el caso de carga mínima de funcionamiento).

Despejando A de la Ecuación se obtiene que la superficie de perforación necesaria tiene un valor de  $25,67 \text{ cm}^2$ , que debe ser distribuida a lo largo de la cañería.

-Tamaño de los orificios de la tubería que garanticen la no obstrucción:

El U. S Army Corps of Engineers (1955) recomienda la siguiente relación, entre el tamaño del filtro y el ancho del orificio:

$$\frac{D_{85}^{F}}{Diametro} > 1 \quad (6)$$

Donde:

 $D_{85}$ <sup>F</sup>: diámetro por el que pasa el 85% del material de filtro.

Entonces el diámetro máximo para cada orificio será de 12,70 mm.

ii. Zanjas de infiltración en SWMM

El software permite la modelación de los dispositivos que motivan este trabajo dentro de un modulo específico, que recibe el nombre de LID controls (Low Impact Development).

Dentro de este módulo se deben representar todos los parámetros de las zanjas mencionados en el prediseño. Estos parámetros son:

1. Superficie

Aquí se tienen en cuenta aspectos como vegetación en superficie, coeficiente de rugosidad superficial y pendiente de las zanjas.

2. Almacenamiento:

Agrupa los parámetros que representan las características del relleno como son espesor de la capa, la relación de vacíos de esta capa (0,39% para el relleno elegido), tasa de infiltración (definida como se indicó según el tipo de suelo circundante) y factor de colmatación (este último ha sido tenido en cuenta para el análisis disminuyendo el coeficiente k de permeabilidad del suelo de relleno de un valor de 0,37 m/s a un valor de 0,1 m/s)

3. Drenaje

Hay tres parámetros que deben proporcionarse para describir el flujo de drenaje:

- Un coeficiente de descarga C<sub>3D</sub>
- Un exponente de descarga  $\eta_{3D}$
- La altura del drenaje medida desde el fondo de la zanja *D*<sub>D3</sub>

Si bien la altura del drenaje es parte del diseño físico de la zanja, el coeficiente de descarga y el exponente deben inferirse de la hidráulica del flujo del drenaje. Hay varios enfoques que se pueden utilizar para esto:

- Suponer que la tasa de flujo está limitada por la capacidad de flujo de la tubería ranurada utilizada como drenaje inferior.
- 2) Suponer que la tasa de flujo está limitada por la tasa a la que el agua puede entrar en las ranuras de las tuberías de drenaje.
- Suponer que la tasa de flujo está limitada por una restricción de flujo (como una válvula de estrangulamiento o un orificio de tapa) en la línea de descarga del drenaje.

Se plantea analizar los tres tipos funcionamiento hidráulico para posteriormente realizar un análisis de conveniencia y concordancia con el resto de las condiciones establecidas al modelo.

Se utilizara entonces para los cálculos una cañería ranurada de 200mm (0,66 ft)de diámetro con superficie de ranura de 95,5cm<sup>2</sup>/m (0,031 ft<sup>2</sup>/ft). Esta cañería se aloja en una zanja de 0,60 metros (1,97 ft) de ancho por 40 metros (131,23 ft) de largo y con una profundidad de 0,70 m. La cañería se encuentra distanciada 0,50 m respecto del fondo de la excavación.

### Entonces:

Caso 1) Siguiendo esta metodología toda la capacidad de flujo de la cañería de drenaje se puede calcular utilizando la ecuación de Manning:

$$Q_{full} = (0,464/n_{pipe}) S_{pipe}^{0,5} D_{pipe}^{2,67}$$
 (7)

Donde Qfull es la tasa de flujo (Vol/t),  $n_{pipe}$  es el coeficiente de rugosidad de la cañería,  $S_{pipe}$  es la pendiente del caño (para el caso se utiliza misma pendiente que la zanja) y  $D_{pipe}$ es el diámetro del caño.

Para convertir/equiparar/transformar los resultados de este análisis en parámetros de carga en SWMM, se fija  $\eta_{3D}$ =0 y  $C_{3D}$ :

$$C_{3D} = N_{pipe} Q_{full} / A_{LID}$$
 (8)

Donde  $N_{pipe}$  es el número de caños en la zanja y  $A_{SUDS}$  es el área de la zanja medida en planta (corresponde a la sección por la que ingresa el flujo).

Se utiliza la metodología descripta para hallar los coeficientes en un caso particular con los datos obtenidos a lo largo del trabajo:

Fijando  $\eta_{3D}=0$  como indica el método se calcula entonces:

$$\begin{split} & C_{3D} = N_{pipe} Q_{full} / A_{SUDS} \quad (9) \\ & C_{3D} = 1 \left( \frac{0,464}{0,01} \right) (0,01)^{0.5} (0,66)^{2,67} / 258,33 \\ & C_{3D} = 0,00592277786 (ft/s) \end{split}$$

El valor calculado debe ser convertido a las unidades que requiere el programa, para cfs será mm/h, entonces el mencionado valor deberá ser multiplicado por 1.097.280.

$$C_{3D} = 6498,95(mm/h)$$

Una vez que la altura del agua en la capa de almacenamiento alcanza la altura del drenaje, cualquier flujo de percolación que no sea infiltrado en la capa de suelo, fluirá inmediatamente por el drenaje inferior, siempre que su caudal sea inferior a 6498,95 mm/h. El volumen de almacenamiento por encima de la cañería no será útil más que como revancha para evitar desbordes.

Caso 2) Para este caso, se puede suponer que la ecuación de orificio estándar puede reemplazar la expresión de flujo de drenaje inferior, de modo que:

$$q_a = C_{3D}(h_3)^{0,5}$$
 (10)

Donde el exponente de descarga  $\eta_{3D}$  se ha establecido en 0,5 y el coeficiente de descarga ahora se convierte en:

$$C_{3D} = 0.6\sqrt{2g}(A_{slot}/A_{SUDS})$$
 (11)

Siendo A<sub>slot</sub>el área total (ft<sup>2</sup>) de las ranuras en la tubería de drenaje y g la aceleración de la gravedad (32,2 ft / seg<sup>2</sup>). Las unidades de  $C_{3D}$  calculadas son ft<sup>0.5</sup>/ seg, por lo que el flujo de drenaje inferior resultante al aplicar la primera ecuación mencionada para el caso 2, tiene unidades de ft / seg (o cfs / ft<sup>2</sup>). Para convertir  $C_{3D}$  mm<sup>0.5</sup> / hr para unidades SI, se debe multiplicar el valor obtenido por 62,852.

La relación entre el área total de orificios/ranuras y el área de la zanja se puede determinar a partir de las dimensiones de una ranura, el espacio entre las ranuras a lo largo del tubo de drenaje y el espacio entre los tubos de drenaje individuales del interior de la zanja:

$$A_{slot}/A_{SUDS} = \frac{N_{pipe}N_{slot}A_{slot}}{(N_{pipe}+1)\Delta_{pipe}} \quad (12)$$

Dónde

 $N_{ipe} = n$ úmero de tubos de drenaje  $N_{slot} = n$ úmero de ranuras por tramo de tubería (ft<sup>-1</sup>)

 $A_{slot}$ = área de una sola ranura (ft<sup>2</sup>)  $\Delta_{pipe}$  = espacio entre tubos (ft)

Dado que la zanja cuenta con un solo caño de drenaje se tomara el coeficiente  $\Delta_{pipe}$ como la distancia del eje de la cañería hasta las paredes verticales de la zanja.

$$A_{\text{slot}} / A_{\text{SUDS}} = \frac{(0,031)}{2(0,98)}$$

$$A_{slot}/A_{SUDS} = 0,01581632$$

Se calcula entonces el valor de  $C_{3D}$ :  $C_{3D}=0.6\sqrt{2}$  (32,2)(0,01581632)

$$C_{3D} = 0,076155 \left(\frac{ft}{s}\right) = 4786,51 \left(\frac{mm}{h}\right)$$

Caso 3) Respecto a la tercera opción para los parámetros de drenaje inferior, la expresión de flujo del drenaje inferior se puede reemplazar nuevamente por la ecuación del orificio estándar, esta vez aplicada al punto de descarga del sistema de drenaje inferior (como la salida de un manifold de tubería equipado con un orificio de tapa):  $C_{3D} = 0.6\sqrt{2g}(A_{out}/A_{SUDS})$  (13)

Donde  $A_{out}$  es el área de la sección transversal (ft<sup>2</sup>) de la restricción/control en la salida.

Los mismos factores de conversión descritos para el caso 2 se utilizarían para convertir  $C_{3D}$  de ft<sup>0,5</sup> / seg a mm<sup>0,5</sup> / hr.

La aplicación de este enfoque al drenaje de 4 pulgadas de diámetro mencionado en el caso 1 que dan servicio a una zanja de 258,33 pies cuadrados sin ninguna restricción de flujo (el área de salida es igual al área de la sección transversal de caño) daría como resultado un valor de:

$$C_{3D} = 0.6\sqrt{2g}(0.34/258.33)$$
  
 $C_{3D} = 398.30 \left(\frac{mm}{h}\right)$ 

Este valor es el menor obtenido de los caso de análisis, por lo tanto se usara para  $C_{3D}$  en estas circunstancias particulares.

### 3. Resultados

En la figura 5 se aprecia la comparación de los dos hidrogramas, evidenciándose la atenuación en los picos de los hidrogramas obtenida y el correspondiente retardo.



Figura 6. Hidrogramas resultantes de cada escenario

De los valores obtenidos en la modelización se han cuantificado los efectos en los caudales logrados con la interposición de las zanjas, resultando una atenuación del 15 % y un retardo del pico de 6 minutos. La adopción de otros dispositivos de drenaje sostenible, tales como los reservorios de detención, a nivel lote, aplicados al mismo barrio de viviendas sometido a la misma lluvia de diseño, provoca una atenuación del orden del 47% y un retardo al pico de 18 minutos (Mena et al, 2019).

### 4. Discusión

El resultado alcanzado muestra el beneficio, desde el punto de vista hidráulico, que aportan las prácticas de drenaje sostenible en núcleos urbanos como el que se ha sometido a análisis.

Sin embargo, y a efectos de optimizar el diseño de las zanjas, convendría analizar en etapas futuras la influencia que provocarían sobre el caudal resultante, la modificación de la profundidad de la zanja, la ubicación de la cañería de drenaje en la sección transversal y las características granulométricas del relleno.

Por otro lado, para tener una visión integral de la conveniencia de la utilización de estas zanjas como elemento del drenaje urbano, resultaría útil sumar al análisis la dimensión de los costos asociados y su comparación con el costo de las obras de cordón cuneta a las que se propone reemplazar.

Por último, hay un aspecto que merece ser mencionado al comparar las zanjas rellenas de agregado y los dispositivos de detención a nivel lote y que se encuentra relacionado con la responsabilidad de la ejecución de uno u otro dispositivo. En el primer caso por resultar las zanjas ubicadas dentro del espacio público, la factibilidad de su ejecución queda dentro del ámbito de aplicación de los organismos públicos intervinientes, mientras que los reservorios quedan dentro de la órbita privada y dependerán del consenso de los propietarios o de las reglamentaciones que se implementen.

### 5. Conclusiones

El uso de prácticas como las expuestas presenta un continuo crecimiento en países desarrollados, mientras que en nuestra región comienzan a utilizarse de manera incipiente.

La utilización de dispositivos como el propuesto en el presente trabajo contribuye por un lado a prolongar la vida útil del sistema público de desagües existente al disminuir los caudales de aporte ante crecimientos urbanos, y reduce la frecuencia de las obras necesarias para el aumento de la capacidad del sistema. Por otro lado, resulta importante destacar que la tendencia mundial en la concepción de las obras de drenaje urbano de las últimas décadas, es la de incluir soluciones basadas en la naturaleza.

El funcionamiento de las zanjas rellenas con agregado tiene una clara consistencia con los procesos ambientales que tenían lugar en la cuenca previo a los cambios en el uso de suelo asociados a la dinámica propia del fenómeno de urbanización, ya que intenta replicar los procesos naturales de retención e infiltración que existían.

No puede dejar de señalarse la contribución que obras como las zanjas rellenas de agregado representan como contribución a uno de los objetivos de desarrollo sostenible propuestos por la ONU, que es el de lograr "ciudades y comunidades sostenibles".

### 6. Referencias

Agra, S. (2001). *Estudo experimental para microrreservatórios para controle do escoamento superficial*.Brasil.

BANCO MUNDIAL (2021). *The Word Bank, Urban Population (Oct 29, 2021)*  Chocat, B. (1997). *AmÈnagementurbain et hydrologie, La Houille Blanche*, N° 7, 12-18.

Mays, 1 ,(2004). Urban stormwater management tools. Estados Unidos de Norteamérica. Mc Graw – Hill.

Mena, G, y otros ocho autores.(2019). *Efectos de sistemas de drenaje sustentables en nuevas urbanizaciones*. III Encuentro Latinoamericano y Europeo de Edificaciones y Comunidades Sostenibles. Santa Fe-Paraná, Argentina.

Nicholas, D (1995) on-site stormwater detention: improved implementation techniques for runoff quantity and quality management in Sidney, Australia.

U.S. Army Corps of Engineering (1953), "*Filter Experiments and Desing Criteria*". Waterways Experiment Station, Technical Memorandum No3-360, United States Corps of Engineers, Waterways Experiment Station.

Woods Ballard, B, y otroscincoautores (2015), "The SuDS Manual".Londres, UK.

## 07TCQA - Estabilidad ambiental de biomarcadores del petróleo en suelo y agua de mar

### Enviromental stability of crude oil biomarkers in soil and seawater

Germán Javier Tomas<sup>1,2</sup>, Adrián Javier Acuña<sup>2</sup>.

- 1. Centro de Investigación y Transferencia de la Provincia de Santa Cruz, Río Gallegos, Argentina.
- Facultad Regional Santa Cruz, Universidad Tecnológica Nacional, Río Gallegos, Argentina. <u>germanjaviertomas@frsc.utn.edu.ar</u>

### Resumen

En el petróleo existe un grupo de moléculas conocidas como biomarcadores capaces de permanecer estables durante las agresivas condiciones en las que aquel se forma. En el presente trabajo se analizó la estabilidad ambiental de los biomarcadores de un crudo sometido a intemperización artificial en agua de mar y suelo, con el objetivo de probar su utilidad en problemáticas vinculadas a derrames y/o hurtos de petróleo. Para tal fin, se analizaron los perfiles de biomarcadores por GC/MS a partir del crudo previamente tratado con sílica gel en primer lugar y de su fracción alifática obtenida mediante separación por cromatografía sólido-liquido en columna en segunda instancia. Parámetros específicos tales como P/F, P/n-C<sub>17</sub>, F/n- C<sub>18</sub>, G<sub>30</sub>/H<sub>30</sub>, M<sub>30</sub>/H<sub>30</sub> y M<sub>30</sub>/H<sub>29</sub> se modificaron en torno a valores menores del 5% respecto de su desviación estándar relativa para un período de nueve meses. Estos resultados, más el análisis de los cromatogramas obtenidos, indicó que el proceso de meteorización predominante sobre la composición general del crudo fue la evaporación, sin embargo, los biomarcadores permanecieron inalterados a lo largo del tiempo de estudio lo que demuestra su efectividad en la resolución de los problemas antes mencionados.

Palabras clave: biomarcadores, agua de mar, suelo, crudo.

### Abstract

In oil there is a group of molecules known as biomarkers capable of remaining stable during the aggressive conditions in which it is formed. In the present work, the environmental stability of biomarkers of a crude oil subjected to artificial weathering in seawater and soil was analysed, with the aim of testing their usefulness in problems related to oil spills and/or oil thefts. To this end, the biomarker profiles were analysed by GC/MS from the crude oil previously treated with silica gel in the first instance and its aliphatic fraction obtained by solid-liquid chromatography column separation in the second instance. Specific parameters such as P/F, P/n-C17, F/n-C18, G30/H30, M30/H30 and M30/H29 changed around values less than 5% of their relative standard deviation for a period of nine months. These results plus the analysis of the chromatograms obtained indicate that the predominant weathering process on the overall composition of the crude oil was evaporation, however, the biomarkers remained unchanged throughout the study time which demonstrates their effectiveness in solving the problems mentioned above.

Keywords: biomarkers, seawater, soil, crude oil.

### 1. Introducción

Los depósitos hidrocarburíferos no están distribuidos de forma equitativa en el planeta, pero su demanda es elevada especialmente en la mayoría de los países industrializados, por lo que el transporte internacional a través del mundo requiere principalmente de barcos. En consecuencia, este consumo excesivo de petróleo genera impactos negativos sobre el ser humano y el medio ambiente, ya sea de forma indirecta, por las emisiones de CO<sub>2</sub>, o directamente por los posibles vertidos de crudo y/o sus derivados (Price, 1995). Cuando se produce este tipo de siniestros, inicia un mecanismo de defensa natural en los afectados conocido ecosistemas como meteorización, el cual promueve la remediación de las zonas afectadas por los componentes del crudo (Wang et al., 2007). Este es un proceso físico, geoquímico y biológico que altera la composición de este recurso no renovable. Tanto en la geoquímica del petróleo como en los estudios de conocimiento impacto ambiental, el de mecanismos, los tiempos de permanencia y los intermediarios químicos son esenciales para describir las bases científicas y técnicas de este fenómeno (Reyes et al., 2014). Los estudios más recientes informan de los mecanismos implicados en la degradación de petróleo, y es bien sabido que. de acuerdo con la naturaleza de este el proceso de desgaste diferirá. Además de las características fisicoquímicas, también influyen los factores biofísico-geoquímicos alrededor de la zona afectada (Ron y Rosenberg, 2014). Todos los componentes del petróleo pueden ser alterados física y geoquímicamente por factores bióticos y abióticos aún en la roca yacimiento, durante los procesos de exploración y/o transporte y posibles vertidos (Joo et al., 2013). Sin embargo, existen unas moléculas conocidas como biomarcadores capaces de resistir en menor o mayor medida procesos de meteorización tales como biodegradación, dispersión, emulsión, evaporación, fotooxidación y deposición que sinérgicamente, actúan descomponiendo, deteriorando u oxidando los componentes del petróleo (Cai et al., 2013). Los biomarcadores son moléculas complejas presentes en el petróleo que se caracterizan por una elevada estabilidad térmica durante las etapas que originan el crudo (Peters et al., 2005). Esa propiedad intrínseca está asociada a la estructura química de cada uno de los biomarcadores, permaneciendo sin grandes cambios moleculares, respecto de sus precursores biológicos (Killops y Killops, 2005).

La meteorización del petróleo puede evaluarse de tres maneras diferentes: 1) por la presencia o ausencia de sus componentes (Wang y Stout, 2007); 2) por la abundancia molecular relativa del

petróleo (Reyes et al., 2014) y 3) de forma paramétrica, utilizando relaciones entre alturas, áreas o concentraciones de biomarcadores y/o compuestos de interés geoquímico (Stout et al., 2009). Esto constituye la base de los análisis ambientales relacionados al derrame de petróleo, ya que los biomarcadores tienen la capacidad de resistir bajo la intemperie y vincular potenciales fuentes de contaminación o diferenciar entre distintos tipos de crudos involucrados en el suceso. En la mayoría de los casos, la coincidencia o no en la distribución de biomarcadores, es una fuerte evidencia para la correlación positiva o negativa del crudo derramado y las fuentes potenciales. Sin embargo, lo expuesto anteriormente no es concluyente, debido a que, en las zonas de meteorización, los patrones de distribución se modifican perdiendo su información original. haciendo más difícil la correlación y generando la necesidad del uso de otras herramientas (Wang et al., 2006). La meteorización afecta el estado de diferentes biomarcadores y compuestos del crudo (Wang y Stout, 2007) y su abundancia molecular indica el nivel de meteorización y el tiempo de permanencia de determinados petróleos. En general, los biomarcadores retienen gran cantidad de información del crudo original, y esta similitud estructural revela información bien específica sobre la fuente del crudo derramado. Por lo tanto, las características químicas de la fuente y de los biomarcadores persistentes a la meteorización, proporcionan información de gran importancia para las investigaciones forenses ambientales al momento de determinar la fuente, diferenciar y correlacionar crudos (Wang et al., 2007).

### 2. Objetivo

El objetivo del presente trabajo fue demostrar la estabilidad de los biomarcadores de una muestra de crudo frente a los procesos de meteorización que se producen en suelo y agua de mar en un período de tiempo de nueve meses para utilizarlos como herramientas de validez en litigios por hurtos o derrames de crudo.

### 3. Materiales y métodos

La muestra de crudo fue recolectada en el Yacimiento Del Mosquito (51°51'51"S, 68°57'7"W) perteneciente a la Cuenca Austral (Formación Springhill). Se transportó al laboratorio en una botella limpia de vidrio (un litro de capacidad color ámbar) para evitar la fotooxidación. En el llenado de la botella, se evitó la presencia de cámara de aire para minimizar el impacto del oxígeno en la estabilidad de la muestra y prevenir su biodegradación, luego fue almacenada en un lugar oscuro y seco a temperatura ambiente hasta la realización de la experiencia dentro de las siguientes 72 h.

### 3.1 Crudo en agua de mar

El estudio se dividió en dos, de acuerdo con la naturaleza del sistema en el que se introdujo el petróleo. En primer lugar, se añadieron 100 ml de agua de mar en 15 frascos de vidrio transparentes de 300 ml de capacidad. Posteriormente se agregó 1 ml de crudo con pipeta Pasteur en cada uno de ellos y se agitaron los sistemas formados con varilla de vidrio. Los frascos se dejaron durante un período de tiempo previamente establecido a la intemperie (Tabla 1) para que fenómenos de meteorización tales fotooxidación, como evaporación y biodegradación modificarán la composición química del crudo.

Tiempo	Denominación	Frascos
0 días	Т0	3
2 meses	T1	3
4 meses	T2	3
6 meses	Т3	3
9 meses	T4	3

Tabla 1. Tiempos de permanencia de los crudos.

Cumplido el tiempo de permanencia de las muestras de crudo en tales condiciones se procedió a extraerlas del sistema acuoso. Se adicionó mediante pipeta aforada 10 ml de n-pentano. Posteriormente se trasvasó con el apoyo de un embudo de vidrio la mezcla (agua de mar - npentano – crudo) a una ampolla de decantación de 200 ml. Una vez estabilizado el sistema, se recogió primero el agua (más densa) en el frasco de vidrio y luego la fase oleosa (crudo + n-pentano) en un vial. Teniendo en consideración trabajos tales como Stashenko et *al.* (2014) y Tomas *et al*. (2020), se llevó a cabo la obtención de la fracción alifática a partir de las muestras de crudo mediante el empleo de cromatografía de adsorción sólidolíquido en columna. Las muestras contenidas en los viales se sometieron a una separación en columna de vidrio (20 cm x 1.2 cm) empacada con 3 g de gel de sílice (activado a 150°C durante un período de 24 horas en la estufa), al que se le adicionó 50 mg de sulfato de sodio activado y 50 mg de alúmina activada en su parte superior. Se sembraron aproximadamente 100 µl de crudo en la columna y luego se eluyeron con 10 ml de npentano, para obtener el extracto de hidrocarburos saturados. La fracción se concentró hasta 0,5 ml bajo corriente de nitrógeno, se transfirió a un vial, y se almacenó a -15°C hasta su análisis.

### 3.2 Crudo en suelo

El procedimiento aplicado a las muestras de crudo en el sistema sólido en general fue similar al descripto en el punto 3.1 pero con ciertas diferencias que se describen a continuación:

- En los frascos de vidrio se colocaron 10 g de suelo. Para garantizar una distribución homogénea a lo largo del suelo, se hizo uso de espátula y el crudo (1 ml) se añadió minuciosamente.
- El crudo adsorbido a la fase litosférica fue extraído mediante el empleo de la extracción acelerada con disolventes (ASE) usando el equipo *Dionex ASE 150* "Thermo Scientific". Las condiciones de extracción fueron: 175°C la temperatura de la celda, 1500 psi de presión, 5 min el tiempo de extracción y un ciclo. El extracto obtenido se concentró bajo corriente de nitrógeno hasta un volumen de 0,5 ml, y se transfirió a un vial.
- Para la obtención de la fracción alifática, en la columna se sembraron los 0,5 ml de extracto.

### 3.3 Análisis por GC/MS

El análisis mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) se llevó a cabo teniendo en cuenta las publicaciones de Stashenko et al. (2014) y Tomas et al. (2020). Se invectó en un cromatógrafo de gases un ul de los extractos alifáticos en modo Splitless. La separación se realizó en un equipo Agilent modelo 7890A, con un detector de espectrometría de masas de la misma marca (modelo 5975C). Se utilizó una columna HP5ms de 30 m de largo, con un diámetro interno de 0,32 mm y un espesor de película de 0,25 µm. La temperatura del inyector se ajustó a 290°C y se utilizó helio como gas acarreador con una velocidad de flujo de 1,2 ml.min<sup>-1</sup>. El programa de temperatura utilizado fue el siguiente: temperatura inicial de 55°C durante 2 min, seguido de una rampa de 6°C.min<sup>-1</sup> hasta alcanzar los 270°C, pasando directamente a otra rampa de 3°C.min<sup>-1</sup> hasta alcanzar 300°C, temperatura que se mantuvo durante 17 min. El tiempo total de corrida fue de 65 min. El detector de masas se utilizó con una temperatura de la fuente de iones y de la línea de transferencia de 230°C y 180°C respectivamente y una energía de impacto de 70 eV. El escaneo de masas entre 30 y 400 uma se realizó para obtener el cromatograma de iones totales (TIC) con el fin de determinar la distribución de n-parafinas y los isoprenoides acíclicos pristano y fitano. Por su parte, el monitoreo de iones seleccionados (modo SIM Scan) se usó para analizar los iones m/z = 191(terpanos) y 217 (esteranos). De esta manera se obtuvieron los fragmentogramas de interés correspondientes a cada muestra, haciendo uso del software "MSD ChemStation Data Analysis Application". A partir de los tiempos de retención, bibliografía de referencia e integración manual de los picos se identificaron semicuantitativamente los n-alcanos y los biomarcadores.

### 3.4 Reproducibilidad del análisis

Para la identificación de las señales y la selección de las relaciones de diagnóstico (RD) a evaluar se siguió lo planteado en la norma europea CEN/TR 15522-2. En general en la Norma, los compuestos que se incluyen para poder identificar la fuente de un derrame o comparar si dos muestras pertenecen a una misma fuente original contemplan compuestos específicos y diversos que se mantienen estables durante los procesos de envejecimiento y biodegradación del crudo, por tal motivo se utilizaron biomarcadores (terpanos y esteranos; Comité Europeo de Normalización, 2009). Todos los crudos se analizaron por triplicado tanto en agua de mar como en suelo en cada uno de los 5 períodos de tiempo definidos para la experiencia, para eliminar el efecto de la variabilidad analítica y la heterogeneidad de las muestras. La desviación estándar relativa (RSD) se empleó como indicador para evaluar la estabilidad de las relaciones de diagnóstico (Zhang et al, 2015).

### 3.5 Análisis de datos

Las relaciones de diagnóstico derivadas de los nalcanos y de los biomarcadores han sido utilizadas desde 1990 para identificar fuentes de petróleo, vigilar procesos de degradación biológica e interpretar datos químicos asociados a vertidos de petróleo. La metodología implicada fue de tipo semicuantitativa, lo que permitió inducir un efecto de auto normalización sobre los datos y evitar así una laboriosa cuantificación de un número impráctico de sustancias (Wang et al., 2006). De acuerdo con la literatura publicada por Fernández-Varela et al. (2010), se calcularon 12 relaciones de diagnóstico (Tabla 2 y 3) derivadas de hopanos y esteranos comúnmente utilizados para la identificación de fuentes de contaminación por hidrocarburos, con el fin de evaluar su recalcitrancia frente a los procesos de meteorización. Además, en base a trabajos de Wang et al. (2000) y Lemkau et al. (2010) se consideraron índices de diagnóstico generados a partir de alcanos e isoprenoides (Tabla 2 y 3). Para demostrar la estabilidad ambiental de los biomarcadores frente a las condiciones de meteorización se analizaron las relaciones de diagnóstico en función del tiempo a través de la desviación estándar relativa (DSR). Para que una relación de diagnóstico se considere estable a lo largo del tiempo definido debe ser menor al 5 % (Zhang *et al.*, 2015).

### 4. Resultados y Discusión

Una primera aproximación para determinar si existieron modificaciones en la composición del crudo es mediante la visualización del TIC y de los fragmentogramas correspondientes a lo largo del tiempo de estudio. Para las muestras de crudo extraídas del sistema acuoso en el tiempo cero (T0) se observó una distribución bimodal de los nalcanos, la cual empezó con el nonano (n-C<sub>9</sub>) y terminó con el triacontano (n-C<sub>30</sub>; Figura 1A). A los dos meses (T1, meteorización inicial) el proceso dominante ha sido la evaporación evidenciada por un levantamiento de la línea de base en el TIC y una pérdida de alcanos hasta el dodecano (n-C<sub>12</sub>) (Figura 1B). La mayoría de las muestras vinculadas a un vertido de crudo en China recogidas luego de tres meses estaban ligeramente erosionadas, y sólo faltaba la fracción de alcanos normales que van de n-C<sub>8</sub> a n-C<sub>13</sub> (Yim et al., 2011). Durante T2, T3 y T4 (cuatros, seis y nueve meses. respectivamente) los cambios se agudizaron ligeramente en esa tendencia sin el significante aporte de otro fenómeno de meteorización. En este intervalo de tiempo el crudo perdió los alcanos n-C13 a n-C15 (meteorización moderada), lo cual es característico de derrames en agua donde las moléculas más livianas de este tipo se pierden por evaporación, debido a sus bajos pesos moleculares, durante los primeros meses de producido el derrame (Peters y Moldowan, 1993).





Figura 1. TIC para los crudos extraídos de agua de mar a los tiempos T0 (A), T1 (B), T2 (C), T3 (D) y T4 (E).

Respecto a los fragmentogramas, para el ion m/z = 191 se observó un levantamiento de la línea de base sin modificaciones en la composición de los terpanos (Figura 2) y para el ion m/z = 217 correspondiente a los esteranos no se visualizaron cambios apreciables (Figura 3).



Figura 2. Fragmentogramas para el ion m/z = 191 de los crudos extraídos de agua de mar a los tiempos T0 (A), T1 (B), T2 (C), T3 (D) y T4 (E).

Estudios de laboratorio asociados al hopano  $H_{30}$  expusieron una elevada recalcitrancia de este frente a fenómenos de biodegradación o de fotooxidación (Aeppli *et al.*, 2014). Su degradación biológica y la de otros biomarcadores se ha logrado en condiciones agresivas de laboratorio utilizando cultivos de enriquecimiento aeróbico (Douglas *et al.*, 2012). Por lo cual cabría esperar que los biomarcadores permanecieran invariables en el tiempo, ya que la evaporación ha

sido el factor de desgaste predominante y estos no se ven afectados por la misma debido a sus elevados pesos moleculares (Peters *et* al., 2005).



Tiempo de Retención (min)

Figura 3. Fragmentogramas para el ion m/z = 217 de los crudos extraídos de agua de mar a los tiempos T0 (A), T1 (B), T2 (C), T3 (D) y T4 (E).

Finalmente, los resultados cuantitativos durante las simulaciones controladas en el laboratorio de un crudo expuesto a agua de mar, produjo disminuciones relativas de las cadenas alifáticas de menor peso molecular en el rango de n-alcanos (n- $C_{11a}$  n- $C_{15}$ ). Por otro lado, en los n-alcanos > n- $C_{15}$ 

y en los biomarcadores no se observaron disminuciones significativas después de 15 semanas (Agüero, 2019).

Los crudos que interactuaron con el suelo se caracterizaron por una distribución similar a la descripta para el agua, pero con abundancias menores para los n-alcanos de nueve hasta doce carbonos (Figura 4A). Esta diferencia se debió a la manipulación del crudo agregado al suelo previa extracción para determinar T0. Luego de dos meses (T1) hubo una pérdida de n-alcanos livianos, pero menos acusada que en el sistema acuoso (Figura 4B) debido a la adsorción del crudo a las partículas del suelo (Peters et al., 2005). Además, se produjo una elevación de la línea de base que se acentuó durante T2 por la desaparición de los nalcanos hasta el tetradecano  $(n-C_{14})$  y la aparición de una mezcla compleja no resuelta "UCM" (Figura 4C), la cual se incrementó en T3 y se estabilizó en T4 (Figura 4D-E). De acuerdo con estos resultados la evaporación nuevamente ha sido el factor determinante en la modificación del TIC sugerido a partir de la disminución relativa en la concentración de n-alcanos livianos y los bajos valores de las relaciones P/n-C<sub>17</sub> y F/n-C<sub>18</sub> (Tabla 2 y 3; Peters y Moldowan 1993). Sin embargo, es importante destacar la aparición de la "UCM" asociada a una biodegradación incipiente promovida por la comunidad microbiana autóctona del suelo y de los nutrientes que inicialmente hayan estado presentes en el mismo (Zhang et al., 2015). En el caso de los fragmentogramas para los iones m/z = 191 y 217, no se observó la modificación de terpanos y esteranos, respectivamente a pesar de que partir de T3 y T4 se presentó un ligero levantamiento de la línea de base (los fragmentogramas no se presentan debido a su semejanza con las Figuras 2 y 3). Crudos derramados en las playas del Golfo de México sometidos a una meteorización natural habían modificado su composición inicial luego de 18 meses de producido el siniestro. Las muestras de arena impregnadas de petróleo habían perdido compuestos volátiles debido a la evaporación, incluyendo todos los compuestos con menos de 15 carbonos. Sin embargo, los esteranos y los hopanos fueron menos afectados, representando un enriquecimiento relativo de los biomarcadores en los crudos erosionados (Aeppli et al., 2012). Encontraron que los terpanos y esteranos fueron recalcitrantes a la meteorización en la escala temporal investigada. Por lo tanto, concluyeron que el uso de relaciones de diagnóstico a partir de estos era válido para distinguir el petróleo de fuentes distintas (Aeppli et al., 2012). Un experimento de vertido de petróleo en las Antillas Menores luego de ocho años dio como resultado la reducción en un 25 % de terpanos y esteranos (Munoz et al., 1997) y se hicieron observaciones similares 20 años después en otro vertido artificial de petróleo en el Ártico (Prince *et al.*, 2002).



Tiempo de Retención (min)

Figura 4. TIC para los crudos extraídos de suelo a los tiempos T0 (A), T1 (B), T2 (C), T3 (D) y T4 (E).

Las relaciones de diagnóstico determinadas para las muestras tanto para agua como para suelo (Tabla 2 y 3) se situaron por debajo del 5% de la desviación estándar relativa. Si los índices son inferiores al 5%, significa que los mismos no han sido afectados por la intemperie, mientras que más del 5% sugiere que la meteorización tuvo efecto (Zhang, *et al.*, 2015). Estos resultados se vinculan a cambios poco significativos a lo largo del tiempo en el cual se llevó a cabo el estudio. Cuando la evaporación es el fenómeno predominante en un proceso de desgaste, moléculas semejantes pasan al estado gaseoso con la misma tendencia conservando la relación de diagnóstico (Peters *et al.*, 2005). Por lo tanto, los valores de %DSR no deberían haberse modificado sustancialmente tal cual lo muestran los resultados obtenidos.

Tabla 2. Relaciones de diagnóstico de las muestras de crudo en agua.

RD	T0	T1	T2	Т3	T4	DSR
P/F	1,85 ± 0,19	1,90 ± 0,04	1,85 ± 0,19	1,84 ± 0,09	1,93 ± 0,08	4,7 %
P / n-C <sub>17</sub>	0,42 ± 0,01	0,46 ± 0,01	0,42 ± 0,02	0,50 ± 0,04	0,44 ± 0,01	2,9 %
F / n-C <sub>18</sub>	0,26 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,02	0,22 ± 0	0,18 ± 0,02	2,4 %
Ts / H <sub>30</sub>	0,10 ± 0	0,12 ± 0	0,13 ± 0,01	0,11 ± 0	0,12 ± 0	0,7 %
G <sub>30</sub> / H <sub>30</sub>	0,03 ± 0	0,03 ± 0	0,02 ± 0	0,02 ± 0	0,02 ± 0,01	0,5 %
M <sub>30</sub> /H <sub>30</sub>	0,08 ± 0	0,08 ± 0	0,08 ± 0	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0	0,2 %
Ts / Tm	0,49 ± 0,01	0,51 ± 0,01	0,50 ± 0,02	0,50 ± 0	0,05 ± 0,01	0,7 %
M <sub>30</sub> /H <sub>29</sub>	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,11 ± 0	2,8 %
H <sub>31</sub> (R) / H <sub>31</sub> (S)	0,57 ± 0,01	0,55 ± 0,01	0,55 ± 0,01	0,54 ± 0,01	0,57 ± 0,01	1,4 %
D <sub>27</sub> ba (R) / H <sub>30</sub>	0,03 ± 0	0,04 ± 0	0,04 ± 0	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0	0,4 %
D <sub>27</sub> ba (S) / D <sub>27</sub> ba (R)	2,34 ± 0,03	2,32 ± 0,14	2,33 ± 0,04	2,30 ± 0,04	2,35 ± 0,08	1,8 %
S <sub>28</sub> abb (R + S) / H <sub>30</sub>	0,05 ± 0	0,07± 0,01	0,07 ± 0	0,05 ± 0	0,04 ± 0	0,8 %
D <sub>27</sub> ba (R) / S <sub>29</sub> aaa (S)	0,20 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,29 ± 0,03	0,28 ± 0,01	3,2 %
S <sub>29</sub> aaa (S) / H <sub>30</sub>	0,14 ± 0	0,16 ± 0	0,18 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,12 ± 0,01	2,2 %
S <sub>29</sub> aaa (S) / S <sub>29</sub> abb (R + S)	2,30 ± 0,10	2,24 ± 0,13	2,26 ± 0,19	2,24 ± 0,10	2,23 ± 0,07	3,1 %

 $P/F = pristano/fitano; P/n-C_{17} = pristano/heptadecano;$  $F/n-C_{18}$ fitano/octadecano; Ts/H<sub>30</sub> = trisnorhopano/hopano  $C_{30};$ G30/H30 gammacerano/hopano C<sub>30</sub>; M<sub>30</sub>/H<sub>30</sub> = moretano/hopano C<sub>30</sub>; Ts/Tm = trisnorhopano/ trisnorneohopano;  $M_{30}/H_{29}$ = moretano/hopano C<sub>29</sub>;  $H_{31}$  (R)/ $H_{31}$  (S) = homohopano (R)/homohopano (S);  $D_{27}$  ba (R)/ $H_{30}$  = diasterano  $C_{27}$ / hopano C<sub>30</sub>; D<sub>27</sub> ba (S)/D<sub>27</sub> ba (R) = diasterano C<sub>27</sub> (S)/diasterano C<sub>27</sub> (R); S<sub>28</sub> abb (R + S)/  $H_{30}$  = ergostano  $C_{28}$ / hopano  $C_{30}$ ;  $D_{27}$  ba (R)/S<sub>29</sub> aaa (S) = diasterano  $C_{27}$ /estigmastano  $C_{29}$ ;  $S_{29}$  aaa (S) /  $H_{30}$  = estigmastano  $C_{29}$ /hopano  $C_{30}$ ;  $S_{29}$  aaa (S)/S<sub>29</sub> abb (R + S) = estigmastano C<sub>29</sub>/ estigmastano C<sub>29</sub> (R + S)

Environmental	Science	Technology	46	(16),
8799-8807.				

Aeppli, C. y ot	ros cinco a	autores, (2	2014).
Recalcitrance and	degradation	ı of petro	oleum
biomarkers upon	abiotic and	biotic n	atural
weathering of	deepwater	horizon	oil,
Environmental Scie	nce and Tech	nology 48,	6726
- 6734.			

Agüero Manzano, Y.M. (2019). Las relaciones isotópicas de compuestos específicos de hidrocarburos (CSIA) aplicada en las ciencias forenses ambientales asociadas a los derrames petroleros marinos, Tesis de Maestría, Área de Ingeniería, Universidad Católica Andrés Bello, Caracas, Venezuela.

Cai, M.M. y otros cuatro autores, (2013). Aerobic Biodegradation Process of Petroleum and Pathway of Main Compounds in Water Flooding Well of Dagang Oil Field, Bioresource Technology 144, 100-106.

Comité Europeo de Normalización (2009). Oil spill identification — Waterborne petroleum and petroleum products — Part 2: Analytical methodology and interpretation of results based on GC-FID and GC-MS low resolution analyses (136), Comité Europeo de Normalización.

Douglas, G. S. y otros tres autores, (2012). *Laboratory and field verification of a method to estimate the extent of petroleum biodegradation in soil.* Environmental Science Technology 46 (15), 8279–8287.

Fernández-Varela, R. y otros tres autores, (2010). Selecting a reduced suite of diagnostic ratios calculated between petroleum biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons to characterize a set of crude oils, Journal of Chromatography A 1217, 8279-8289.

Joo, C. y otros diez autores, (2013). *Mesocosm Study on Weathering Characteristics of Iranian Heavy Crude Oil with and without Dispersants*, Journal of Hazardous Materials 248-249, 37-46.

Killops, S.D.; Killops, V.J. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry*, 2<sup>a</sup> ed. Blackwell Publishing, Nueva Jersey, Estados Unidos.

Lemkau, K.L. y otros cinco autores, (2010). *The M/V Cosco Busan spill: source identification and short-term fate*, Marine Pollution Bulletin 60, 2123 – 2129.

P/F	2,08 ± 0,05	2,01 ± 0,05	2,11 ± 0,04	1,99 ± 0,06	2,06 ± 0,07	3,8 %
P / n-C <sub>17</sub>	0,44 ± 0,04	0,43 ± 0,01	0,39 ± 0,04	0,40 ± 0,02	0,48 ± 0,02	2,9 %
F / n-C <sub>18</sub>	0,23 ± 0	0,23 ± 0,02	0,22 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,28 ± 0,02	1,8 %
Ts / H <sub>30</sub>	0,11 ± 0	0,10 ± 0	0,11 ± 0	0,11 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,4 %
G <sub>30</sub> / H <sub>30</sub>	0,03 ± 0	0,03 ± 0	0,03 ± 0	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0	0,5 %
M <sub>30</sub> / H <sub>30</sub>	0,08 ± 0	0,08 ± 0	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,10 ± 0	0,5 %
Ts / Tm	0,49 ± 0	0,48 ± 0,01	0,49 ± 0,02	0,49 ± 0,02	0,50 ± 0,01	0,5 %
M <sub>30</sub> / H <sub>29</sub>	0,17 ± 0	0,18 ± 0	0,16 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,13 ± 0,01	2,4 %
H <sub>31</sub> (R) / H <sub>31</sub> (S)	0,58 ± 0	0,54 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,46 ± 0,01	0,45 ± 0,01	4,5 %
D <sub>27</sub> ba (R) / H <sub>30</sub>	0,03 ± 0	0,03 ± 0	0,03 ± 0	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0	0,2 %
D <sub>27</sub> ba (S) / D <sub>27</sub> ba (R)	2,33 ± 0,07	2,33 ± 0,05	2,31 ± 0,07	2,31 ± 0,09	2,35 ± 0,14	4,1 %
S <sub>28</sub> abb (R + S) / H <sub>30</sub>	0,06 ± 0	0,05 ± 0	0,05 ± 0	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0	0,6 %
D <sub>27</sub> ba (R) / S <sub>29</sub> aaa (S)	0,22 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,22 ± 0,02	0,23 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,9 %
S <sub>29</sub> aaa (S) / H <sub>30</sub>	0,15 ± 0	0,14 ± 0	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,14 ± 0	0,6 %
S <sub>29</sub> aaa (S) / S <sub>29</sub> abb (R + S)	2,21 ± 0.12	2,23 ± 0.02	2,24 ± 0.12	2,12 ± 0.05	2,23 ± 0.12	4,3 %

Tabla 3. Relaciones de diagnóstico de las muestras de crudo en suelo.

T2

T3

T1

T0

Τ4

DSR

\*Idem tabla 2.

RD

### 5. Conclusiones

Este estudio demuestra la estabilidad de los biomarcadores en el período de tiempo investigado y bajo las condiciones a las que fueron sometidas las muestras. Por lo tanto, el uso de pristano, fitano, terpanos y esteranos es adecuado para tomar huellas dactilares de crudos para ser empleados en la identificación de petróleos robados o derramados accidental y/o intencionalmente debido a que constituyen una firma química fiable y única para cada crudo.

### 6. Referencias

Aeppli, C. y otros siete autores, (2012). Oil weathering after the Deepwater Horizon disaster led to the formation of oxygenated residues, Munoz, D. y otros cinco autores, (1997). Long term evolution of petroleum biomarkers in mangrove soil (Guadeloupe). Marine Pollution Bulletin 34 (11), 868 – 874.

Peters, K.E.; Moldowan, J.M. (1993). *The Biomarker Guide*. *Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, New Jersey, Estados Unidos.

Peters, K. y otros dos autores, (2005). *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido.

Price, D.G. (1995). *Weathering and Weathering Processes*, Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology 28, 243-252.

Prince, R. C. y otros dos autores, (2002). Weathering of an Arctic oil spill over 20 years: the BIOS experiment revisited. Marine Pollution Bulletin 44 (11), 1236–1242.

Reyes, C.Y. y otros siete autores, (2014). Weathering of petroleum biomarkers: review in tropical marine environment impacts, Open Access Library Journal 1, 1004.

Ron, E.Z.; Rosenberg, E. (2014). *Enhanced Bioremediation of Oil Spills in the Sea*, Current Opinion in Biotechnology 27, 191-194.

Stashenko, E. y otros dos autores, (2014). Extracción selectiva y detección específica de biomarcadores saturados del petróleo, Scientia Chromatographica 6 (4), 251 -268.

Stout, S. (2009). *Identifying the source of mystery* waterborne oil spills — a case for quantitative

*chemical fingerprinting*, Environmental Claims Journal, 17, 71–88.

Tomas, G.J. y otros dos autores, (2020). Evaluación geoquímica por biomarcadores del yacimiento Del Mosquito de la Cuenca Austral de la Patagonia Argentina, Revista de la Sociedad Geológica de España 33 (2), 31-40.

Wang, Z.D. y otros dos autores, (2000). Characterization and source identification of an unknown spilled oil using fingerprinting techniques by GC-MS and GC-FID, LC-GC North America 10 (18), 1058-1067.

Wang, Z.D. y otros dos autores, (2006). Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification, Environmental Forensics 7, 105– 146.

Wang, Z.; Stout, S.A. (2007). *Oil Spill Environmental Forensics*, 1<sup>a</sup> ed. Fingerprint and Source Identification. Academic Press, Waltham, Reino Unido.

Wang, Z.D. y otros cinco autores, (2007). *Petroleum Biomarker Fingerprinting for Oil Spill Characterization and Source Identification*, Oil Spill Environmental Forensics 3, 73-146.

Yim, U.H. y otros ocho autores, (2011). *Fingerprint and weathering characteristics of stranded oils after the Hebei Spirit oil spill*, Journal of Hazardous Materials 197, 60 – 69.

Zhang, H. y otros cuatro autores, (2015). Weathering Characteristics of Crude Oils from Dalian Oil Spill Accident, China, Aquatic Procedia 3, 238-244.

## 08TCQA - Cambio climático. Una mirada desde la Lexicometría.

### Climate Change. A Look from Lexicometry.

Marcela F. Albornoz<sup>1</sup>, Alfredo Bernardis<sup>1</sup>, Marta Marticorena<sup>1</sup>, Romina Ojeda<sup>1</sup>, Pablo Orrego<sup>1</sup>, Martín Paris<sup>1</sup>

1. Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400, Neuquén capital. mfalbornoz.mat@gmail.com, ms.marticorena@gmail.com

### Resumen

En este estudio se indaga, a través del vocabulario utilizado en la respuesta a la pregunta abierta, "¿Cuáles cree que son las causas del cambio climático?", cuál es la percepción de las personas. No se trata de analizar si éstas se ajustan o no a las causas reales, sino de visualizar las diferentes percepciones. Las respuestas (178) son analizadas según grupos etarios y si han estudiado o no una carrera vinculada a la industria del petróleo. Esto último, debido a que la pregunta analizada forma parte de una encuesta más extensa, vinculada a temas relacionados con la industria de los hidrocarburos. Teniendo en cuenta la posible vinculación entre el cambio climático y la quema de combustibles fósiles, se quiere investigar si la población vinculada a la industria de los hidrocarburos tiene percepciones diferentes al resto de la sociedad. Mediante el análisis estadístico de datos textuales (lexicometría) se contextualizan las palabras construyendo tablas de contingencia de los grupos que tuvieron una educación formal en petróleo respecto del resto, considerando los diferentes grupos etarios. Esta información es analizada utilizando el Análisis Factorial Múltiple Intra-Tabla.

Este trabajo corrobora que existe una diferencia léxica en las percepciones sobre las causas del cambio climático, entre ambos grupos.

Palabras clave: Lexicometría, Análisis intra-tabla, Preguntas abiertas, Cambio climático.

### Abstract

This study investigates, through the vocabulary used in the answer to the open question, "What do you think the causes of climate change are?", What is the perception of people. It is not a matter of analyzing whether or not these perceptions are adjusted to the real causes, but of visualizing the different perceptions. The responses (178) are analyzed according to age groups and whether or not the individuals have been exposed to a formal education in careers related to the oil industry. The latter, because the question analyzed is part of a more extensive survey, linked to issues related to the hydrocarbon industry. Taking into account the possible link between climate change and the burning of fossil fuels, we want to investigate whether the population related to the hydrocarbon industry has different perceptions from the rest of society.

By means of the statistical analysis of textual data (lexicometry) the words are contextualized by constructing contingency tables of the groups that had a formal education in oil compared to the rest, considering the different age groups. This information is analyzed using Intra-Table Multiple Factor Analysis.

This work confirms that there is a lexical difference in perceptions about the causes of climate change, between both groups.

Keywords: Lexicometry, Intra-table analysis, Open questions, Climate change.

### 1. Introducción

Para indagar las ideas, juicios y percepciones de la población respecto de las causas del cambio climático, existen diversas posibilidades. Pueden ser mediante la implementación de encuestas con preguntas cerradas, de interpretación sencilla, o mediante preguntas abiertas. Siendo las encuestas con preguntas abiertas o las entrevistas semiestucturadas el método de indagación más adecuado, pues lo que expresan los individuos encuestados con respecto a un determinado tema es reflejo de las ideas o concepciones en ellos subyacentes.

El empleo de la Estadística Textual o Lexicometría (Bécue, 1991; Lebart y Salem, 1994) en estas investigaciones, puede facilitar el conocimiento de las ideas que poseen los sujetos investigados; ya que las mismas se manifiestan en el manejo del vocabulario, concretamente en el uso predominante de ciertas palabras y en las frecuencias de su empleo (Baccalá y de la Cruz, 1995, 2000).

Adicionalmente, este tipo de análisis permite diferenciar y agrupar a los sujetos estableciéndose categorías que prescinden "al menos por un tiempo" de la subjetividad del investigador. Esta técnica analiza los datos a fin de obtener información sobre frecuencias de palabras, contexto en que se hallan, frecuencia de dichos contextos, riqueza del vocabulario, etc.

La Estadística Textual trabaja con tablas de contingencia que pueden ser de respuestas (individuos) por palabras distintas, que se denomina Tabla Léxica, o agrupaciones de respuestas (textos) por palabras distintas, que es denominada Tabla Léxica Agregada.

El análisis de esta información se puede hacer de dos formas:

Una manera es analizar cada tabla por separado, utilizando un análisis factorial de correspondencias simple y comparar las estructuras inducidas por cada una de ellas. Esto es un trabajo arduo y la síntesis de los resultados es compleja. (Bécue y Pagès, 2003)

Otra forma es analizar las tablas conjuntamente utilizando técnicas factoriales para datos de conjuntos múltiples (Kiers, 1991), adaptadas a la integración de varias tablas multivariadas. Este análisis permite ver, no sólo la variabilidad del léxico dentro de una misma tabla, sino la variabilidad inter-tabla. El Análisis Factorial Múltiple Intratabla para tablas de contingencia (AFMIT), desarrollado por Bécue y Pagès (1999, 2000), facilita la comparación de varias tablas con una sola dimensión en común.

El objetivo del presente trabajo consiste en indagar, a través del vocabulario, si las ideas que asocian las personas a las causas del cambio climático en los diferentes grupos etarios, se corresponden con las que han tenido una educación formal en carreras vinculadas a la industria de los hidrocarburos. Se utiliza como metodología de análisis el AFMIT.

### 2. Materiales y métodos

En el marco de un proyecto de investigación que aborda problemáticas vinculadas a la industria de los hidrocarburos, perteneciente a la Universidad Nacional del Comahue, se realiza una encuesta durante el mes de septiembre de 2021 para indagar la percepción de los ciudadanos respecto de diferentes temas vinculados a la industria. El presente trabajo analiza una pregunta abierta, de dicha encuesta, referida a las causas del cambio climático.

Esta pregunta se complementa con una pregunta destinada a conocer el grupo etario de cada individuo y otra para saber si han estudiado o estudia carreras vinculadas a la industria de los hidrocarburos.

Teniendo en cuenta la posible vinculación entre cambio climático y la quema de combustibles fósiles, que genera emisiones de carbono (Argentina.gob.ar, 2021), se quiere investigar si la población vinculada a la industria de los hidrocarburos tiene percepciones diferentes al resto de la sociedad.

Los grupos etarios son divididos según los siguientes rangos: 25 o menor, 26 a 35, 36 a 45, 46 a 55, 56 o más años.

Participan en total 178 personas. En la tabla 1 puede observarse la tabla cruzada entre grupos etarios y personas que estudian o han estudiado una carrera relacionada al petróleo.

Tabla 1. Tabla cruzada.

		Estudia o ha estudiado	No estudia ni ha estudiado	Total
Edad	25 o menor	5	20	25
	26 a 35	18	24	42
	36 a 45	17	21	38
	46 a 55	16	8	24
	56 o más	32	17	49

Para el análisis se considera la pregunta: "¿Cuáles cree que son las causas del cambio climático?"

Se utiliza el lenguaje R versión 4.1.1 (2021-08-10) complementándolo con el software SPSS Statistics versión 25, para el procesamiento de la información.

En el análisis del corpus se aplican las técnicas de la estadística textual. Se eliminan las palabras conectoras (de, y, que, etc.) y los artículos (una, un, la, el), seleccionándose para el estudio las formas gráficas que por sí solas poseen significado, como ser sustantivos, verbos, adverbios y adjetivos. Durante este proceso, las respuestas no son modificadas ni categorizadas, honrando de esta forma lo que cada individuo ha expresado. Para que las palabras tengan un aporte significativo se considera las que presentan una frecuencia mayor e igual a 6, con longitud mayor o igual a 3 caracteres o letras y que están presentes al menos en 4 documentos. De esta manera, quedan para el análisis 38 formas gráficas diferentes. (cf. Tabla 2).

Para evaluar si existe entre los grupos etarios una diferencia léxica, se construyen tablas de contingencia, en las cuales los diferentes grupos etarios ocupan las filas y las palabras ocupan las columnas.

### 3. Resultados y Discusión

Uno de los estudios preliminares es la evaluación de segmentos (cadenas de palabras que se repiten en el mismo orden). Por lo tanto, se consideran como palabras a segmentos tales como "gasesdeefectoinvernadero",

"calentamientoglobal", etc.

Tabla 2. Formas gráficas distintas.

1 contaminación	20 producción
2 humano	21 calentamientoglobal
3 emisiones	22 tala
4 co2	23 carbón
5 natural	24 naturaleza
6 actividad	25 transporte
7 industria	26 efectoinvernadero
8 gases	27 indiscriminada
9 medioambiente	28 petróleo
10 combustibles	29 global
11 gasesdeefectoinvernadero	30 industrial
12 recursos	31 población
13 energía	32 desarrollo
14 deforestación	33 países
15 ciclo	34 ambiente
16 consumo	35 explotación

17 residuos	36 agua
18 bosques	37 desechos
19 atmósfera	38 evolución

A partir de esta información se construye la tabla léxica agregada. La tabla 3 muestra un detalle de la misma (la tabla completa muestra las 38 formas gráficas) donde las palabras se encuentran discriminadas según grupos etarios.

Tabla 3. Tabla léxica agregada (parcial).

	co2	combustibles	ciclo
25 o menor	0	1	0
26 a 35	4	4	2
36 a 45	4	4	4
46 a 55	8	3	1
56 o mas	10	6	8

Esta tabla permite la comparación de los perfiles léxicos de los diferentes grupos. La inercia total de la tabla es 0.353.

Al representar la información de los grupos en un plano factorial (cf. Figura 1) los dos primeros ejes explican el 70.964% de la variabilidad.

La cercanía de los grupos "26 a 35" y "36 a 45", sugiere que los mismos pueden agruparse.

Realizando el mismo análisis con cuatro grupos etarios (ya habiendo agrupado "26 a 35" y "36 a 45" en un grupo denominado "26 a 45") la variabilidad explicada asciende a 79.065%, lo que es una mejora relevante. (cf. Figura 2).



Figura 1. Representación de los grupos (cinco grupos).



## Figura 2. Representación de los grupos (cuatro grupos).

Para conformar los grupos o tablas que requiere el AFMIT, se consideran por un lado los individuos que han tenido una educación formal vinculada a la industria del petróleo y otra con los individuos que no.

Con esos datos se construyen dos tablas de contingencia: grupo etario – estudia o ha estudiado y grupo etario – no estudia ni ha estudiado. (cf. Figura 3).



Figura 3. Esquema de la tabla de contingencia múltiple.

Análisis de AFMIT:

El análisis factorial múltiple para tablas de contingencia (Bécue y Pagès, 1999, 2000) facilita la comparación de varias tablas de contingencia con una sola dimensión común.

1. Notación del AFMIT.

 $f_{ijt}$ : Frecuencia relativa asociada a la fila *i* columna *j* de la tabla *t*. Un índice sustituido por un punto indica la suma sobre ese índice. (cf. Figura 4).



Figura 4. Esquema de la tabla de contingencia múltiple y márgenes: notación.

2. Análisis individuales.

El objetivo de esta etapa es obtener la ponderación que se utilizará en el análisis global, la misma equilibra la influencia que cada uno de los grupos puede ejercer en el análisis global.

Se realiza en cada tabla t un seudo Análisis Factorial de Correspondencias (AFC), ya que se imponen los márgenes-fila y los márgenescolumnas de la tabla de contingencia múltiple.

El AFC con márgenes impuestos de la tabla t es equivalente a un ACP de la tabla de término general (Ver demostración en Albornoz, 2012):

$$x_{ijt} = \frac{f_{ijt} - \left(\frac{f_{i.t}}{f_{..t}}\right) f_{.jt}}{f_{i..f_{.jt}}}$$
(1)

dando a la fila *i*, el peso  $f_{i..}$  y a la columna *j*,*t*, el peso  $f_{.jt}$ . Las filas tienen así, un mismo peso en todos los análisis, igual al peso medio calculado sobre el conjunto de las tablas.

Los primeros valores propios de los análisis individuales son: 0.180 correspondiente al grupo no estudia ni ha estudiado, 0.134 correspondiente al grupo estudia o ha estudiado.

La diferencia entre la variabilidad de los grupos justifica la necesidad de equilibrar la influencia de los mismos. Los valores propios sirven como ponderación en el análisis global.

3. Análisis global.

La inercia total de la tabla es 3.197, la misma se descompone en tres factores, dos de ellos son seleccionados para el análisis pues representan el 75.281% de la inercia total. Las contribuciones de los diferentes grupos a los ejes se observan en la tabla 4.

Tabla 4.	Contribuciones	de los	grupos	a los ejes.
----------	----------------	--------	--------	-------------

	Dim 1	Dim 2	Dim 3
No estudia ni estudió	45.932	54.368	33.996
Estudia o estudió	54.068	45.632	66.004

Ambos grupos contribuyen a la construcción de los ejes.



Figura 5. Representación de los grupos en el primer plano factorial del AFMIT.

La figura 5 muestra la relación existente entre las dos tablas, es decir, es una comparación global de la estructura de las mismas o un estudio de la interestructura. Se observa que ambos grupos están próximos, lo cual significa que comparten parte del léxico.

 Superposición de las estructuras parciales.

Se observa en la superposición de la representación global y parcial (cf. Figura 6) que dentro del grupo de los que no estudia ni han estudiado existe una gran similitud léxica (se agrupa con una elipse punteada color verde) a excepción del grupo conformado por 25 años o menos, los cuales se expresan con un vocabulario diferente.

Respecto del grupo de los que estudian o han estudiado, se puede ver una similitud léxica entre los individuos de 45 años o menos (agrupados con una elipse punteada color rojo), diferenciándose de los grupos de 46 a 55 y del grupo formado por los de 56 años o más, que muestran también diferencias léxicas significativas entre sí.



Figura 6. Superposición de la representación global y parcial

A su vez, la mayor diferencia léxica entre los grupos que estudian o han estudiado y los que no, se da en el grupo etario de 25 o menos años y entre los de 46 y 55 años.

5. Superposición de grupos y palabras.

Para caracterizar el léxico de cada grupo, se visualiza en el plano factorial la representación conjunta entre ellos y las palabras que utilizan, diferenciándose a su vez el grupo etario y el grupo de pertenencia de cada palabra.

La figura 7 ofrece un extracto de la representación superpuesta de las palabras. De las figuras 6 y 7 se observa que:



Figura 7. Representación de los grupos y las palabras en el plano factorial.

• Grupo etario 25 años o menos:

Existe una importante diferencia (cf. Figura 6) entre los individuos que NoEst (no estudian ni han estudiado) y los Est (estudian o han estudiado una carrera relacionada al petróleo). Estos últimos no presentan un vocabulario propio, sino que comparten el léxico con el grupo etario 26 a 45 (ver elipse color rojo en figura 6).

Dentro de este grupo los Est, tienen un vocabulario propio y distintivo, caracterizado por las palabras "producción" y "desechos".

Estas palabras hacen referencia como causantes del cambio climático a la producción industrial y generación de desechos tóxicos generados por las industrias.

• Grupo etario 26 a 45 años:

Este grupo presenta un vocabulario compartido entre Est y NoEst caracterizado por las palabras: "industria", "contaminación", "gases", "recursos" y "consumo".

Estas palabras compartidas hacen referencia como causantes del cambio climático al mal uso de los recursos naturales, al consumo de los mismos, generando contaminación y gases (de efecto invernadero).

La palabra propia de NoEst es "naturaleza"; mientas que Est solo tiene como propia la palabra "energía".

La palabra energía es usada en dos contextos diferentes, para hacer alusión al alto consumo de energía y para hacer notar el insuficiente desarrollo de las energías renovables.

Se observa que la mayor parte del léxico dentro de este grupo es compartido (por Est y NoEst).

• Grupo etario 46 a 55 años:

Este grupo presenta un vocabulario compartido entre Est y NoEst caracterizado por las palabras: "co2", "emisiones", "gases de efecto invernadero" y "combustibles".

Estas palabras compartidas hacen foco en las emisiones de gases debido a la quema de combustibles fósiles como causa principal del cambio climático.

La palabra propia de NoEst es: "atmósfera"; mientras que las palabras propias de Est son "bosques", "población", "efecto invernadero" y "calentamiento global". La palabra población hace alusión al aumento de la población a nivel global, mientras que la palabra bosques alude a la tala indiscriminada de los mismos.

• Grupo etario 56 años o más:

Este grupo presenta un vocabulario compartido entre Est y NoEst caracterizado por las palabras: "humano", "deforestación", "natural" y "actividad".

La palabra "natural" llama la atención en este contexto, al estar referida a que el cambio climático obedece a ciclos naturales que se producen en el planeta a lo largo del tiempo. Observar que ciclo es también una palabra propia de Est. Las palabras propias de NoEst son: "medioambiente", "petróleo", "transporte" y "residuos"; mientras que la palabra propia de Est es "ciclo".

### 4. Conclusiones

La aplicación de este método permite visualizar diferentes tipos de léxico correspondientes a cada grupo etario y simultáneamente considerar los grupos de los individuos que estudian o han estudiado una carrera relacionada al petróleo con los que no.

Se observa similitudes y diferencias en el léxico utilizado por los que estudiaron y no, carreras vinculadas a la industria de los hidrocarburos, analizados según los grupos etarios.

Existen diferencias léxicas para los que estudiaron, entre el grupo de 46 a 55 años con respecto al grupo de 56 años o más.

La diferencia con respecto a los que no han estudiado es notable en los jóvenes de 25 años o menos.

El resto de los grupos utiliza un vocabulario compartido.

### 5. Referencias

Albornoz, M (2018). Aportes de la Lexicometría en Indagaciones sobre la Enseñanza de la Matemática. Publicia, ISBN 978-620-2-43054-8. Dusseldorf, Alemania.

Argentina.gob.ar (2021) Acuerdo de París. Tomado de: https://www.argentina.gob.ar/ambiente/cambioclimatico/acuerdo-de-paris

Baccalá, N.; de la Cruz, M., (2000). La importancia de la estadística textual aplicada al estudio de las concepciones de enseñanza. In M. Rajman and J-C. Chappelier, editors, Proc. Of 5es Journées internationales d'Analyse statistique des Données Textuelles, Volume II. Copy Service Pillet, Martigny, pag. 519-524. Lausana, Suiza

Bécue Bertaut, M. (2018). *Textual Data Science with R.* Chapman & Hall/CRC Computer Science & Data Analysis) 1st Edición, ISBN-13: 978-1138626911. Florida, EEUU. Bécue-Bertaut, M. (1991). Análisis de datos textuales, Métodos estadísticos y Algoritmos, CISIA, París

Bécue, M.; Pagès, J. (1999). *Intra-Set Multiple Factor Análisis. Application to textual data.* In: proa. of the 9th International Symposium on Applied Stochastic models and Data Analysis, J. Jansen et al.(Eds.). Universidad de Lisboa. Lisboa, pp.51.60.

Bécue, M.; Pagès, J. (2000). Analyse Factorielle Múltiple intra-tableux. Application à l'analyse simultanée de plusieurs questions ouvertes. In JADT 2000, 5ème Journées Internationales d' Analyse statistique de Donnée Textuelles, Rajman M. et Chappelier J.C.(Eds.)EPFL, Lausanne, pp. 425-432.

Bécue, M.; Pagès, J. (2003). Análisis factorial múltiple para tablas de contingencia: Estudio de mortalidad en las comunidades autónomas de España. 27 Congreso Nacional de Estadística e Investigación Operativa, Lleida, 8-11 de abril de 2003

Kiers, H. A. L. (1991): *Hierarchical relations among three-way methods*. Psychometrika, 56: 449-470.

Lébart, L.; Salem, A. (1994). *Statistique textuelles*, Dunod, Paris

## 09TCQA - Análisis de costos en la industrialización de alfalfa para promover el aumento del área cultivada como acción para mitigar la Emergencia Ambiental de la Cuenca del Morro.

# Cost analysis of alfalfa industrialization to promote the increase of cultivated area as an action to mitigate the Environmental Emergency of the Morro Basin.

Sonia Carolina Nuñez<sup>1</sup>, Liliana Melina Tahtagian<sup>2</sup>, Héctor Flores<sup>2</sup>.

- 1. Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias. Universidad Nacional de San Luis. sonynunez@unsl.edu.ar
- 2. Facultad de Ciencias Económicas, Jurídicas y Sociales. Universidad Nacional de San Luis.

### Resumen

La Emergencia Ambiental de la Cuenca del Morro ha causado varios inconvenientes desde el punto de vista medioambiental que generan cambios en los sistemas ecológicos y socioeconómicos y afectan la región de San Luis. Una de las acciones que se implementaron para mitigar esta Emergencia Ambiental es el Plan Alfalfa. El mercado mundial de alfalfa moviliza alrededor de 9 millones de toneladas por año, dominado principalmente por España y Estados Unidos. En este trabajo se propone, a través de un análisis descriptivo y cuantitativo, determinar los costos en el compactado de alfalfa en la Zona de Actividades Logísticas Agropecuarias de la ciudad de Villa Mercedes, y confeccionar indicadores de performance. Se pudo obtener que, en el proceso de industrialización, los costos fijos representan un 46%, el punto de equilibrio se pudo establecer en 771 toneladas de alfalfa y tomando una rentabilidad del 30% el precio se pudo calcular en 21 dólares la tonelada para la industrialización del cultivo. Se espera que la región de San Luis se transforme en una zona de alta producción de alfalfa, tanto para resolver un problema ambiental como para agregar valor a un cultivo alta demanda y buena rentabilidad.

Palabras clave: medio ambiente, alfalfa, exportación, costos.

### Abstract

Cuenca del Morro Environmental Emergency has caused several inconveniences that generate changes in the ecological and socioeconomic system and affects San Luis region. One of the actions that were implemented to mitigate this Environmental Emergency is the Alfalfa Plan. The world market of alfalfa mobilizes around 9 million tons per year, dominated mainly by Spain and the United States. In this work it is proposed, through a descriptive and quantitative analysis, to determine the costs in compacting alfalfa in the Agricultural Logistics Activities Zone of the city of Villa Mercedes, and to make performance indicators. It was possible to obtain that the fixed costs represent 46% of the industrialization process, the equilibrium point could be established at 771 tons of alfalfa and taking a profitability of 30%, the price could be calculated at 21 dollars per ton for the industrialization of the crop. San Luis region is expected to become an area of high alfalfa production, solving an environmental problem and adding value to a high demand and good profitability crop.

Keywords: environmet, alfalfa, export, costs.
# 1. Introducción

Desde hace un tiempo, el gobierno de la provincia de San Luis, ha puesto en la agenda realizar acciones efectivas para mitigar el fenómeno madioambiental en la Cuenca del Morro y su área de influencia. Éste fenómeno que ha originado una Emergencia Ambiental, ha llevado a diferentes organismos a comprometerse en aunar esfuerzos y recursos para el desarrollo de sistemas de prevención.

La problemática que origina la Emergencia Ambiental, implica el surgimiento de nuevos cursos de agua que generan cambios en los sistemas ecológicos y socioeconómicos afectando principalmente a la región de San Luis. La aparición de éstos nuevos ríos, fundamentalmente se debe la expansión de la frontera agropecuaria que tuvo como acción la desforestación perjudicando de esta manera los cursos de agua. Por lo tanto, la Cuenca del Morro presenta un desbalance hídrico. El gobierno provincial ha puesto toda su atención en resolver esta problemática, tomando como medidas la promoción de la forestación con árboles nativos y el fomento del cambio del uso del suelo.

El lanzamiento del Plan Alfalfa, fue una acción consistente que puso en marcha el gobierno de San Luis para lograr un aprovechamiento más rápido de los excesos de agua. En una primera etapa de éste plan, se entregaron semillas de esta especie a los productores de la cuenca para estimularlos a ampliar la superficie de pasturas y de ésta manera lograr un escudo verde. Este proyecto, tiene dos beneficios fundamentales, por un lado, una acción concreta y efectiva para mitigar la problemática ambiental de la cuenca del Morro y por otro la producción de alfalfa en la región genera un beneficio económico ya que, el agregado de valor en origen a este cultivo a través de la industrialización y comercialización del mismo como pastura en magafardos compactados es claramente una ventaja competitiva. El producto final es altamente beneficioso económicamente y presenta también varias ventajas en los procesos de consolidación de carga y transporte tanto para el mercado interno y como para el mercado externo. El mercado de alfalfa ha ido en aumento sostenido en los últimos años, y este forraje puede ser vendido a países de escases hídrica y que no pueden producir sus propios cultivos. El mercado mundial de alfalfa ya alcanza los 9 millones de toneladas, dominado principalmente por España y Estados Unidos como los más grandes proveedores. En cuanto a la demanda, Arabia Saudita es el principal comprador, seguido por Japón, China, Corea del Sur y Emiratos Árabes. Las exportaciones de Argentina representan alrededor del uno por ciento del negocio mundial. En toda la cadena de suministro de los megafardos

de alfalfa, los costos logísticos de transporte son los que representan un alto porcentaje en el total de costos, es por eso que cobra significativa importancia optimizar los procesos de industrialización de este cultivo para optimizar las operaciones de consolidación de carga, cubicaje y transporte.

El objetivo del presente trabajo es, realizar un análisis de los costos que participan en el proceso de industrialización de la alfalfa y proporcionar una herramienta con la que se pueda identificar éstos como directos e indirectos, así como también determinar los costos fijos y variables para proporcionar herramientas importantes para la toma de decisiones. De acuerdo a lo expuesto se propone determinar:

- Costo total,
- Costo unitario,
- Punto de equilibrio,
- Precio en función del rendimiento de la inversión,
- Precio en función del costo total,
- Contribución marginal.

# 2. Materiales y métodos

a. La Alfalfa

La alfalfa, cuyo nombre científico es Medicago sativa, es una planta utilizada como forraje, y que pertenece a la familia de las leguminosas. Tiene un ciclo vital de entre cinco y doce años, dependiendo de la variedad utilizada. Llega a alcanzar una altura de un metro, desarrollando densas agrupaciones de pequeñas flores púrpuras. Sus raíces suelen ser muy profundas, pudiendo medir hasta 4,5 metros. De esta manera, la planta es especialmente resistente a la sequía. La alfalfa procede de Irán, donde probablemente fue adoptada para el uso por parte del humano durante la Edad del Bronce para alimentar a los caballos procedentes de Asia Central. Según Plinio el Viejo, fue introducida en Grecia alrededor del 490 a.C., durante la Primera Guerra Médica, posiblemente en forma de semillas llegadas con el forraje de la caballería persa. Pasó a ser un cultivo habitual destinado a la alimentación de los caballos. El humano puede ingerirla como brotes en ensaladas y sándwiches. A Estados Unidos llegaría a través de Chile, alrededor del año 1860. Como todas las leguminosas, sus raíces poseen nódulos conteniendo las bacterias Sinorhizobium meliloti, con habilidad de fijar nitrógeno, produciendo alimento alto-proteico, sin importar el nitrógeno disponible en el suelo. Su habilidad fijadora de nitrógeno (incrementando el nitrógeno del suelo) y su uso como forraje animal mejora la eficiencia de la agricultura. Considerada la reina de las leguminosas, requiere de temperaturas altas y clima seco en verano, siendo España y Argentina dos de los lugares mejores del mundo para su producción.

La producción de alfalfa requiere un suelo particular, con bajo nivel de precipitaciones, pero se necesita agua en napas o tecnología de riego. La época de cosecha es diciembre a julio, y según la zona el cultivo puede tener cinco o siete cortes por año. Una alfalfa de calidad intermedia puede rondar entre los 300 dólares la tonelada. En la Figura 1 se muestra una imagen de la planta de alfalfa.



Figura 1. Planta de alfalfa. Fuente propia

## b. El mercado de alfalfa<sup>1</sup>

El cultivo de alfalfa se fomenta con la intención de mitigar la problemática de la cuenca del morro y con la finalidad de absorber el excedente hídrico. Esta acción impulsada por el gobierno de San Luis, presenta además un beneficio económico, debido al crecimiento comercial que ha tenido a nivel mundial, proporcionando al productor de la región un mercado en constante crecimiento. En el año 2016 se logró comercializar mundialmente alrededor de 5 millones de toneladas, que fueron aumentando año a año. Actualmente la demanda de alfalfa asciende alrededor de 9 millones de toneladas, mercado dominado principalmente por España y Estados Unidos como los mayores proveedores. En la actualidad Argentina participa en este mercado en 130 mil toneladas aproximadamente.

El gobierno de San Luis ha realizado un gran proyecto, en el que participan activamente la Secretaría de Estado San Luis Logística y el Ministerio de Producción de la provincia de San Luis, enfocando el objetivo de la producción de megafardos de alfalfa para el mercado internacional, y sobre todo para mercados con capacidad de importación de alfalfa, en particular el de Medio Oriente. Este mercado proporciona una mayor facilidad de acceso que otros, como lo son por ejemplo Japón o China que poseen otras exigencias. Actualmente se ha realizado pruebas spots, manejando pocos volúmenes de comercialización con el cliente, con el objetivo de crear vínculos de confianza que aporten ventajas competitivas a la cadena de valor de este forraje. Se espera, con estos primeros envíos, que hasta la fecha han sido dos contenedores, el cliente pueda dar su conformidad con el producto y con el servicio, y entonces a mediados de octubre y principios de noviembre de este año 2021 se pueda enviar dos o tres contenedores más. Las variables y los atributos que se acuerdan con el cliente definen la calidad del producto (alfalfa) y éstas son: proteína, fibra detergente ácida (FDA), fibra detergente neutra (FDN), ceniza y humedad. En el proceso de consolidación de carga, la variable de humedad es muy importante a tener en cuenta ya que los agentes navieros fijan como límite para el transporte un valor de 13%. Una vez acordado con el cliente las variables de calidad, se establecen las condiciones de venta referidas a los incoterms. acordando de ésta manera la responsabilidad de cada una de las partes. Para el caso del producto de alfalfa, la Zona de Actividades Logísticas Agropecuarias (AgroZAL) comercializa el producto bajo condiciones CIF (cost, insurance and freight). Finalizado estos procesos con el cliente, desde AgroZAL se solicita el espacio en barco a través de un forwarder y juntamente con el despachante de aduana se comienza el proceso de habilitaciones pertinentes. En la consolidación de carga, participa SENASA y AFIP Aduana para realizar los controles correspondientes y habilitaciones pertinentes para el envío al cliente. Una vez cargado el contenedor, previo al cierre de las compuertas, se pesa la unidad en la Zona Primaria Aduanera (ZPA) que se encuentra en el predio de la Zona de Actividades Logísticas (ZAL) de la ciudad de Villa Mercedes y se realiza la desinfección correspondiente. Finalizados los controles y pesaje se proceden al cerrado de la compuertas y consolidación de la carga. El camión se dirige a puerto en donde se localiza en la terminal de exportación para continuar con el proceso.

La calidad del producto no se modifica en el transcurso del transporte en contenedor a lo largo

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Martín Aguirrezabala, AlfaZal. Charla Jornadas Alfalferas.

de los 40 o 50 días que dura su traslado hasta el cliente.

A través de la alfalfa se pudo brindar a los productores que tenían un capital productivo en riesgo, de la región de San Luis, una salida comercial y proporcionar un balance hídrico para mitigar la problemática medioambiental. Por otro lado, en la medida que aumente el negocio de la alfalfa en volumen, se podrá optar por mejorar los procesos logísticos de transporte y pasar de trasladar la mercadería en camión a trasladarla en tren.

El gobierno de la provincia de San Luis, actualmente, está desarrollando un área experimental en la región, en particular en el Departamento Pedernera, con la finalidad de determinar cuáles son las variedades de este cultivo que pueden tener mejor performance. Por supuesto que el objetivo de éstos desarrollos es trasladar los conocimientos a los productores para lograr un mejor rendimiento en sus áreas productivas.

En el establecimiento "Don Hugo", intersección de ruta 8 y circunvalación de la ciudad de Villa Mercedes, se ha desarrollado el cultivo de alfalfa con el objetivo de realizar un seguimiento del proceso de siembra y cosecha, para encontrar los parámetros de este proceso que permita proporcionar un cultivo con las características cuantitativas y cualitativas que requiere el mercado internacional. La superficie total del campo es de 670 hectáreas, de las cuales hay 300 hectáreas destinadas al cultivo de alfalfa. El campo fue preparado para la siembra y se seleccionaron seis variedades diferentes de cuatro semilleros distintos, realizando un ensayo comparativo de variedades para determinar aquella que se adapte mejor a la región y generar información para el productor de la Cuenca del Morro. El gobierno de San Luis, desde la Secretaría de San Luis Logística junto con INTA, ha trabajo en ensayos de cultivo, siembra y fertilización para el desarrollo y construcción de esta información tan importante para el productor de la región. En agenda se tiene fijado unas jornadas de Expo con dinámica a campo con el objetivo de realizar pruebas con maquinarias forrajeras de diferentes empresas para que el productor tenga acceso a diferentes alternativas y cuente con información de la maquinaria de última tecnología para este cultivo. Los parámetros de calidad en los que se pone énfasis en este desarrollo experimental para contar con un producto de exportación son:<sup>2</sup>

- Proteína bruta, con un porcentaje mayor a 18,
- Fibra detergente ácida: con un porcentaje que no supere el valor de 33,

- Valor relativo de forraje, con un valor al menos de 150.
  - c. Ingreso de alfalfa como materia prima

La alfalfa se recibe en el predio destinado para su industrialización en la AgroZAL denominada para este proceso como AlfaZAL. Previo al ingreso de la alfalfa se realiza un análisis nutricional para determinar la calidad y decidir si su destino será para mercado interno o mercado externo. La documentación que tiene que presentar el transportista es la siguiente: remito, el seguro de la unidad, el seguro del chofer y la cláusula de no repetición de AgroZAL emitida por el mismo seguro.

La alfalfa ingresa en rollos fardos cilíndricos o megafardos rectangulares directamente desde el campo, éstos se desarman para preparar la alfalfa para la alimentación a la compactadora. En el ingreso se realiza toma de muestra al azar de aproximadamente del 25% de la carga del camión, para posterior análisis de calidad en un laboratorio externo, y además se realiza una revisión visual para comprobar el buen estado. Luego el camión realiza la primera pesada con la materia prima. La alfalfa puede provenir de campos que se encuentran en ruta 8 Km 718 del Departamento Pedernera, o de campos de terceros.

Las variables más relevantes que definen aprobación de la materia prima son:

- Humedad,
- Proteína,
- Fibra,
- Valor Forrajero,
- FDA (fibra detergente acida),
- FDN (fibra detergente neutra),
- VRF (valor relativo de forraje).

La variable de control más importante es la humedad, para el proceso la alfalfa se establece que el valor no debería superar 12 ó 13% para el producto final de alfalfa doblemente compactada, éste valor no debe ser mayor ya que una vez compactado puede aumentar en 1 o 2 puntos por lo que el producto final se deberá almacenar durante un período de tiempo para eliminarla y llegar al valor requerido. En la cosecha, la humedad de la alfalfa es alrededor de 40 a 50%, en el lapso de 3 días luego de un proceso para secado natural el valor se reduce a lo mencionado.

La alfalfa que ingresa se descarga de los camiones y es almacenada en el playón destinado para éste fin, es un predio techado de alrededor de 900 metros cuadrados, donde se descargan los

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Federico Constanzo, Subprograma de Producción Primaria, Secretaría de San Luis Logística. Gobierno de San Luis. Charlas Jornadas Alfalferas.

megafardos o los rollos provenientes del campo. Se toma la humedad al cien por ciento de la carga que ingresa de alfalfa y el valor permitido es del 13% en la recepción con un límite de hasta 20%. Una vez que se tienen los resultados de los análisis de calidad de la materia prima, ésta pasa al sector de desarmado de rollos o desarmado de magafardos para iniciar su re compactación. Es importante destacar que todo el proceso de industrialización de alfalfa está integrado, y en él trabajan profesionales de varias disciplinas, por lo que antes de que se realice el envío de la materia prima, expertos profesionales, previamente visitan el campo donde se encuentra la materia prima lista para enviar a la planta compactadora, y allí los expertos revisan la misma para dar una aceptación o no para su carga y posterior envío a la zona de AlfaZAL. También es importante mencionar, que éstos profesionales permanecen en contacto con el productor en todo momento para asesorarlos y así poder garantizar que la calidad de la alfalfa sea acorde a los requerimientos de AlfaZAL.<sup>3</sup>

La actividad de alfalfa es estacional y comprende desde los meses de diciembre a julio. En la Figura 2 se puede ver la zona de descarga y almacenamiento de materia prima alfalfa en magafardos y rollos de campo.



Figura 2. Zona de descarga y almacenamiento de alfalfa materia prima. Fuente propia

d. La máquina compactadora

El proceso de compactado de la alfalfa es una actividad dentro de la cadena de valor de este producto que aporta una ventaja competitiva no sólo a nivel regional sino también a nivel mundial. Este proceso permite que se pueda incluir mayor cantidad de producto por metro cúbico, es decir aumentar la densidad del fardo, lo que también implica que por cada contenedor o equipo de traslado (camión o contenedor) se pueda incorporar mayor cantidad de masa, lo que haría que se realizaran menos cantidad de viajes si el traslado fuera regional o menor cantidad de contenedores para el comercio internacional. El negocio de la alfalfa es un negocio logístico, ya que la alfalfa es un producto muy voluminoso, con lo cual mejorar cada una de las actividades logísticas es fundamental, el impacto que tiene este costo logístico sobre la estructura de costos total para este producto es significativo para mejorar el margen teniendo en cuenta el valor de venta final fijado. En números aproximados, se puede decir que el costo logístico en el valor de venta final tiene un impacto de alrededor de 35 a 40 por ciento. Los costos logísticos son los que marcan la diferencia entre que el negocio sea competitivo o quedar fuera de un mercado.

El megafardo compactado tiene 460 kilogramos por metro cúbico, por ejemplo, y en un contenedor se cargan 59 megafardos, por lo tanto, se puede tener un contenedor de alrededor de 27 toneladas aproximadamente que, en un proceso optimizado se puede llevar a 28 toneladas, por cada tonelada que se pueda incluir en cada contenedor se tiene una ganancia aproximada de 7 dólares por tonelada.

El proceso de compactación es una actividad clave dentro de la cadena de valor del producto alfalfa para el mercado internacional, es una actividad que proporciona una de las ventajas competitivas más destacadas, siendo ésta ventaja la que puede permanecer dentro del permitir negocio internacional de la alfalfa como forraje de exportación. Este proceso permite cubicar mayor cantidad de mercadería en un contenedor o en una camión para unidad de su transporte. disminuyendo de ésta forma los costos logísticos. En Argentina hay cinco plantas de compactado de alfalfa, en Córdoba, en Santiago del Estero, Bahía Blanca y en Villa Mercedes (San Luis). La máquina compactadora en AlfaZAL es de la marca IMABE IBERICA, de origen español, que tiene una capacidad de procesamiento de 20 mil toneladas anuales y una capacidad productiva es alrededor de 7 toneladas por hora. Esta máquina llegó a AlfaZal a mediados de enero del 2020 y se instaló en el sector de AgroZAL de la ZAL de Villa Mercedes. A mediados de febrero se empezaró a realizar la industrialización de la alfalfa. En el año 2020 se realizaron dos exportaciones a Qatar y dos exportaciones a Emiratos Árabes. Actualmente esta máquina se encuentra en un playón de 750 metros cuadrados aproximadamente que linda con un galpón para almacenamiento de 2000 metros cuadrados y también se cuenta con otro playón de unos 900 metros cuadrados para la descarga y almacenamiento de la materia prima.

Esta compactadora se alimenta desde la playa de descarga con una pala directamente a la tolva de alimentación, que transporta la alfalfa por cinta transportadora hasta la tolva de caída, y desde ahí

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Alejandro Vergés Manzur, Subprograma de Producción Primaria, Secretaría de San Luis Logística. Gobierno de San Luis. Charlas Jornadas Alfalferas.

hasta la prensa. La cinta en la parte superior tiene un rulo dosificador, que permite que pase la cantidad justa de alfalfa para evitar alguna obstrucción en la tolva de caída. En la parte inferior la cinta tiene una abertura, por la cual cae lo que no ingresa a ésta, puede ser polvillo, tierra, etc. El desperdicio entre el manipuleo previo, desarmado, compactado y carga a camiones o contenedores es del 3 % aproximadamente. <sup>4</sup>

La prensa realiza un prensado de 460 kilos por metro cúbico. La alfalfa se compacta en fardos de 80 cm de ancho por 62 cm de alto, con la posibilidad de 100 o 200 cm de largo, actualmente se realizan de 200 cm y este valor no se excede porque la restricción se da por la abertura de la puerta del contenedor que es de 234 cm y así se puede lograr un cubicaje lo más justo posible. El peso de cada fardo es entre 420 a 450 kilos, dependiendo de la humedad del producto final. Estos fardos se ajustan con varios hilos, el consumo de hilo por fardo es de 1 kilo aproximadamente. Éstos hilos se compran en bobinas de 25 kilos. Los fardos que salen de la prensa se acomodan en el depósito con un autoelevador de cuñas especiales. El mantenimiento preventivo que se realiza a la prensa se resume en las siguientes actividades: desmontaje de cinta, limpieza, engrase y vuelta armado.

El sistema de compactado cuenta con medidor individual para conocimiento de su consumo eléctrico. En la Figura 3 se puede ver una imagen de la compactadora que cuenta la AgroZAL para el proceso de recompactación de alfalfa. La Figura 4 muestra la alimentación a la compactadora.



Figura 3. Compactadora en Agrozal. Fuente propia



Figura 4. Alimentación a la compactadora. Fuente propia

# e. Almacenamiento de Alfalfa megafardo

El megafardo de alfalfa se almacena en depósito de la ZPA. Durante el almacenamiento se realiza un muestreo para determinaciones analíticas de calidad según especificaciones. El producto final es uno sólo, pero actualmente se cuenta con dos mercados, mercado externo y mercado interno, distribuidos en un porcentaje de 70-30 aproximadamente, dependiendo de la calidad final. El producto se vende como alimento para rumiantes. Este almacenamiento, de un período aproximado de 20 o 30 días, permite estacionar el

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Javier Tomoff. Subprograma de Industrialización de Alfalfa. Charlas Jornadas Alfalferas. Entrevistas en AlfaZAL.

producto para que pierda humedad en el caso que sea necesario y de eta manera homogeneizar el producto ya sea para la carga en camiones para el mercado interno o en contenedores para el mercado externo. Las especificaciones del producto final de megafardo compactado de alfalfa comprende no sólo parámetro químicos y biológicos, sino también parámetros organolépticos que tienen que ver principalmente con el color y el olor de la alfalfa, los que se pueden lograr para que el producto cumpla con las especificaciones, almacenando el mismo bajo techo y en un lugar cerrado para que no esté en contacto con el viento y con el sol principalmente.

El depósito de la ZPA tiene una capacidad de 2000 metros cuadrados, el cual fue transformado en un depósito cerrado especialmente para la alfalfa, evitando de ésta forma que el producto esté en contacto con el viento y protegido de la lluvia. Este depósito tiene una capacidad de almacenamiento de aproximadamente 30 contenedores, que representa media formación de tren.

Al ingresar el megafardo al depósito de almacenamiento, se le toma nuevamente la humedad para determinar éste valor al producto terminado y luego se transporta y estiva para su almacenamiento durante unos 20 o 30 días aproximadamente para regular el valor de humedad para exportación.

En el proceso de compactación de alfalfa, trabajan cuatro personas: una persona que realiza el desarmado del megafardo o rollo que proviene del campo, otra persona para el movimiento físico con pala mecánica que alimenta la compactadora, un operario de la prensa y un operador del autoelevador que moviliza los megafardos ya compactados en la prensa.

El megafardo destinado a mercado externo se carga a contenedor consolidando la carga en la ZAL y en la ZPA, el costo de consolidación es de 11 dólares por tonelada y este costo incluye aduana, manipuleo, fumigación, almacenamiento, certificaciones de SENASA.

La capacidad máxima de carga en el contenedor es de 28 toneladas, teniendo en cuenta que el contenedor completo no debe superar las 32 toneladas, la tara del mismo es de 4 toneladas aproximadamente. La cubicación del contenedor se realiza con 59 fardos distribuidos de la siguiente manera: 14 filas de 4 fardos ubicados en el piso por el ancho del fardo 80 cm, más 3 fardos al último del contenedor ubicados en el piso por el alto del fardo 62 cm.

Los gastos de almacenamiento del megafardo de alfalfa son cubiertos pagando una expensa a la ZAL por el monto de 25mil pesos por mes, que incluye el espacio físico del galpón, energía eléctrica, control de plagas, seguridad.

La alfalfa destinada a mercado interno se traslada en camiones de capacidad de 28 toneladas máximas, teniendo en cuenta el tope legal de 45 toneladas en las que se incluye la tara del camión. En la Figura 5 se muestra los megafardos compactados de alfalfa almacenados para su posterior carga a mercado interno o consolidación de carga para exportación.



Figura 5. Almacenamiento de megafardos de alfalfa compactados, producto final. Fuente propia

# f. AgroZAL

Otra ventaja competitiva del compactado en la AgroZAL, es su localización dentro de la ZAL de Villa Mercedes. Esta ubicación en un nodo logístico de características sin comparación con otros en el país, permite tener acceso a la carga en unidades de camión, bitrenes, tren y estar en un predio de Zona Primaria Aduanera (ZPA), lo que permite salir con ésta carga en contenedores consolidados directamente a los buques con destino al mercado internacional.

Otro factor importante a tener en cuenta, como se mencionó anteriormente, son los costos logísticos que implica el transporte de alfalfa desde la ZAL hasta puerto de Buenos Aires o de Rosario. Actualmente este transporte se realiza en camión, pero en la medida que el volumen de comercialización se pueda aumentar, este transporte podría realizarse en tren, lo que claramente favorecería en la estructura de costos de este producto. En la medida que se pueda utilizar con más frecuencia el tren, se disminuye la circulación de camiones con esto у consecuentemente contribuye a que haya menos daño en la ruta, menor cantidad de emisiones contaminantes de motores.

Las consolidaciones de la carga de los megafardos de alfalfa se realizan en contendores de exportación. Éstos contenedores son auditados previamente a la carga para verificar que a través de ellos no haya paso de luz solar. Los contenedores utilizados para transportar alfalfa son los de 40 pies, que permiten una cubicación de carga que puede llegar a las 28 toneladas.

## g. Análisis de Costos

Para la realización del análisis de costos se consideró un sistema de costos por proceso, en base a costos resultantes y mediante la metodología de cálculo de costeo integral, considerando como nivel normal de actividad para la asignación de los costos fijos el total de producción de 1120 toneladas por mes.

Se efectuó la clasificación de los mismos según su naturaleza (Materia Prima, RRHHD o recursos humanos directos, CIP o costos indirectos de producción, gastos de administración, comercialización y financiación y según su variabilidad en fijos o variables.

Se utilizó el diagrama de Pareto para asignar la importancia relativa de los componentes del costo a fin de brindar una herramienta que permita identificar rápidamente donde se encuentra los costos de mayor relevancia.

Para la determinación de los precios de venta se tomaron dos alternativas posibles: determinación del precio en función del costo total para lo cual se consideró un porcentaje de rentabilidad deseado del 30% y la determinación del precio en función del rendimiento de la inversión para la cual se tuvo en cuenta un rendimiento esperado del 20% sobre la inversión y sólo se consideró la inversión fija.

Se utilizó el análisis de la contribución marginal para ver en qué medida el servicio de compactación cubría sus costos variables y luego los costos fijos.

Se realizó el cálculo del punto de equilibrio en toneladas y también valorizado en dólares a fin de poder establecer la zona de ganancias y pérdidas de la empresa de acuerdo a los distintos niveles de producción.

# 3. Resultados y Discusión

En el análisis de costos realizado en este trabajo se puede observar que del costo total el 46% corresponde a los costos fijos y el 54% a los costos variables.

En función de su naturaleza el costo unitario se clasifica en costos indirectos de producción (CIP), recursos humanos y gastos de administración. En la Tabla 1 se puede ver esta distribución.

# Tabla 1. Composición de los costos Unitarios de acuerdo a su variabilidad. Fuente propia.

CIP	RRHH	Administracion
73%	16%	11%

Se puedo realizar un análisis de Pareto del total de los costos, y se puedo determinar que el 81% de los mismos están comprendidos entre los siguientes ítems: consumo de hilo, operarios de producción, combustible, amortización de prensa principalmente. En la Tabla 2 se puede observar este detalle.

Fabla	<b>2. El</b>	81%	de los	costos	se c	concentra	en los
	sigui	entes	conce	ptos. Fi	lent	te propia.	

Consumo hilo	23%
Operarios	16%
combustible	11%
otros	50%

En función del análisis de costos se pudo establecer el punto de equilibrio en toneladas para absorber los costos en este proceso de industrialización. En la Tabla 3 muestra el punto de equilibrio del proceso de industrialización de la alfalfa en AlfaZAL expresado en toneladas.

Tabla 3. Punto de equilibrio industrialización de alfalfa en AlfaZAL. Fuente propia

Punto de equilibro	771 toneladas
--------------------	---------------

En función de todo este análisis se pudo determinar el valor del precio para este proceso de industrialización teniendo en cuenta los costos fijos y variables y considerando una rentabilidad requerida por administración de éste proyecto. El valor del precio del proceso de compactado de alfalfa se calculó en alrededor de 21 dólares la tonelada considerando un 30% de rentabilidad. Para obtener una rentabilidad del 20% sobre el acepital invartido al precio que dobarío gobrera par

capital invertido el precio que debería cobrarse por tonelada sería de 85 dólares, este precio no está acorde a la situación de mercado y resulta elevado porque la inversión en activos fijos es importante.

# 4. Conclusiones

La industrialización de alfalfa mediante el proyecto AlafaZAL encarado por el Secretaría de Estado de San Luis Logística de gobierno de la provincia de San Luis, es un proceso virtuoso que proporciona ventajas competitivas en la cadena de valor, favoreciendo al medioambiente mediante el cultivo de una especie con características significativas para absorber el exceso hídrico en la región, proporcionando a los productores afectados por la Emergencia Ambiental una alternativa para agregar valor a aquellos campos afectados y mitigar el efecto negativo.

El predio de AgroZAL, en su proyecto AlfaZAL, no sólo está limitado a brindar el servicio de compactado y logística para productores de la región, sino también tiene capacidad para brindar este servicio de compactación de alfalfa a productores de otras regiones, sumado a esto todos los servicios aduaneros y logísticos que proporciona la ZAL y la ZPA para exportación.

La alfalfa, en sí como cultivo mismo, es la "reina de las forrajeras" y tiene varias ventajas competitivas, en primer lugar, para el productor mixto de la provincia que también tiene hacienda, siendo un cultivo que sirve para la alimentación de hacienda, por otro lado, se puede comercializar en el mercado interno y también en el mercado externo. En segundo lugar, este cultivo comparado con otros cultivos anuales como la soja, maíz, trigo, girasol o sorgo, tiene la ventaja competitiva que la alfalfa garantiza una seguridad ambiental, ya que éste es un cultivo plurianual, que puede durar hasta cinco años, que garantiza la henificación y producción. Por último, tiene la particularidad de ser uno de los más eficientes para la absorción de éste excedente hídrico, por lo que su producción en campo, industrialización y comercialización, es una de las medidas más eficientes que se tomaron para mitigar esta Emergencia Ambiental.

Como Indicadores, se pudo obtener que, en el proceso de industrialización de alfalfa, los costos fijos representan un 46% y los costos indirectos de producción un 76% del costo total. De acuerdo al diagrama de Pareto se identificaron el 80% de los costos más relevantes, entre los que se encuentran el consumo de hilo, los recursos humanos directos, el combustible y otros. El punto de equilibrio se pudo establecer en 771 toneladas de alfalfa, trabajando actualmente por encima del mismo. En cuanto al precio de comercialización actual de servicio de compactación se obtiene una rentabilidad esperada del 30% sobre el costo, el precio se pudo calcular en 21 dólares la tonelada.

## 5. Referencias

Alejandro Vergés Manzur. (2021). *Charlas Jornadas Alfalferas*. Subprograma de Producción Primaria. Secretaría de San Luis Logística. Gobierno de San Luis.

Bowersox, D. J., Closs, D. J. (1996). Logistical Management: The integrated Supply Chain Process. Editorial: McGraw-Hill, Ed. Int. Singapore.

Carlos Gimenez con colaboración de Edgardo M. Benvenuto. (2006). *Decisiones en la Gestión de costos para crear valor*. 1°Edidición-Buenos Aires: Errepar.

Charles T. Horngren, George Foster; Srikant M. Datar. (1996). *Contabilidad de Costos: Un Enfoque Gerencial*. Octava Edición -Méjico Editorial Prentice Hall.

Daniel C. Cascarini. (2003). *Contabilidad de costos. Principios y esquemas*. Ediciones Macchi. Buenos Aires. Argentina.

Federico Constanzo. (2021). *Charlas Jornadas Alfalferas*. Subprograma de Producción Primaria, Secretaría de San Luis Logística. Gobierno de San Luis.

Gobierno de San Luis. (2015). Informe Plan estratégico ZAL San Luis.

Javier Tomoff. (2021). *Charlas Jornadas Alfaferas*. Subprograma de Industrialización de Alfalfa. Secretaría de San Luis Logística. Gobierno de San Luis.

Martín Aguirrezabala. (2020). Charla Jornadas Alfalferas. AlfaZal.

Ricardo A, Billene. (2004). *Cálculo de costos para cotizaciones de precios*. Errepar S.A. Buenos Aires Argentina.

Sheffi, Y. (2014). *Clusteres Logisticos*. Buenos Aires. Primera edición. Temas Grupo Editorial. Buenos Aires.

Viceconte, A., & Nuñez, S. (2018). Desarrollo de corredores en Argentina para la Integración regional. Bogotá, Colombia: III CISCM.

# 10TCQA - Embalse El Nihuil: Características hidroquímicas, macro y microflora acuática y estado trófico

# El Nihuil Reservoir: Hydrochemical characteristics, aquatic macro and microflora and trophic state

María Esther Balanza<sup>1</sup>, María Eugenia Santibáñez<sup>1</sup>, Antonio Sebastián Sánchez<sup>1</sup>, Mónica Beatriz Barrera<sup>1</sup>, Alicia Lucía Ordóñez<sup>1</sup>, Alicia María Sánchez<sup>1</sup>

1 Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria – Universidad Nacional de Cuyo. Bernardo de Irigoyen N° 375- San Rafael, Mendoza- Argentina. mbalanza@fcai.uncu.edu.ar, mesanti@fcai.uncu.edu.ar

# Resumen

Se analizan tanto la calidad físico química del agua como la productividad planctónica primaria y la presencia de macrófitas para evaluar el estado trófico del embalse en toda la extensión del mismo y en diferentes épocas del año. Para ello, mediante muestreos trimestrales se ha medido la conductividad eléctrica, sólidos totales, aniones y cationes, entre otros, así como el contenido de clorofila a, fósforo, nitrógeno y transparencia Secchi, todos según lo establecido por los Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales. También se ha realizado el análisis cuali y cuantitativo del fitoplancton, incluyendo cálculos de biodiversidad y la estimación de la superficie ocupada por macrófitas, así como las especies tanto sumergidas como aéreas presentes. Los resultados indican aguas sulfatadas cálcicas con un valor medio de sólidos totales alrededor de 1 g/l, con muy baja productividad fitoplanctónica en la que predominan las diatomeas y una relación TN :TP < 9, resultando el nitrógeno limitante del desarrollo algal. Los índices de estado trófico (TSI) muestran un lago de aguas oligotróficas en toda su extensión, aún cuando el gran desarrollo de macrófitas requiera de medidas adecuadas para su control y mejor aprovechamiento del lago para diversos fines

Palabras clave: Embalse El Nihuil. Estado trófico. Calidad hidroquímica. Calidad del agua.

## Abstract

Both the physical chemical quality of the water and the primary plankton productivity and the presence of macrophytes are analyzed to assess the trophic status of the reservoir throughout its length and at different times of the year. To do this, electrical conductivity, total solids, anions and cations, among others, have been measured through quarterly sampling, as well as the content of chlorophyll a, phosphorus, nitrogen and Secchi transparency, all as established by the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Qualitative and quantitative analysis of phytoplankton has also been carried out, including biodiversity calculations and the estimation of the surface area occupied by macrophytes, as well as present submerged and aerial species. The results indicate calcium sulphated waters, with an average value of total solids around 1 g/l, with very low phytoplankton productivity in which diatoms predominate and a TN:TP ratio <9, resulting in nitrogen limiting algal development. The trophic state indices (TSI) show a lake with oligotrophic waters in all its extension, even when the great development of macrophytes requires adequate measures for their control and better use of the lake for various purposes.

Keywords: El Nihuil Reservoir. Trophic State. Hydrochemical Quality. Water Quality.

# 1. Introducción

El embalse El Nihuil fue inaugurado en 1947 con una capacidad de 384 hm<sup>3</sup> y una superficie de 9600 ha en su cota máxima, lo que da al lago características de somero en buena parte de su extensión desde la construcción de la presa, con 4 m de profundidad media, que permitió rápidamente el desarrollo de vegetación acuática sumergida arraigada en el fondo en amplias zonas del mismo, denominada lamas en toda la región, aún cuando esté constituida por macrófitas vasculares y no por algas. Fue construido con propósitos de generación hidroeléctrica y de regulación del caudal para riego de áreas cultivadas del oasis sur de la provincia de Mendoza. En la actualidad su capacidad total se ha reducido a menos del 60 % de la original (224 hm<sup>3</sup> en 2016) y la operativa a sólo 155 hm<sup>3</sup> y aún cuando la superficie ocupada resulta también variable, todavía presenta buena parte de la extensión cubierta por menos de 2 m de agua la mayor parte del año.

Este río, como todos los de la provincia, es de régimen nival y su erogación depende de la precipitación de nieve en la cordillera durante la época invernal, la cual viene disminuyendo en los últimos años mientras la demanda se mantiene. provocando una situación de emergencia hídrica o cercana a ella en toda la zona y la disminución de la cota y superficie del embalse como se observa en las imágenes satelitales de la Fig. 1.En las mismas se advierte que tanto en la década de los '90 como desde 2011 a la fecha, con escasas excepciones, la superficie, y por lo tanto la cota, del lago se mantuvieron muy reducidas, lo que provocó que las macrófitas sumergidas se encuentren hoy a nivel de superficie del agua y la formación de islas de diverso tamaño con juncales, vegetación emergente aérea, que dificultan la navegación y el uso recreativo, a la vez que disminuyen fuertemente la capacidad operativa del embalse. Tal situación hace pensar que su estado trófico se encuentre muy deteriorado a pesar de que el río Atuel no recibe contaminación de origen antrópico significativa aguas arriba del embalse.

El término *eutrofización*, del griego '*bien nutrido*', comenzó a utilizarse a mediados del siglo pasado para designar el enriquecimiento excesivo en nutrientes de un ecosistema acuático y su uso más extendido se refiere específicamente al aporte más o menos masivo de nutrientes inorgánicos que contienen nitrógeno y fósforo en un ecosistema acuático con la entrada de agua restringida, como por ejemplo en un lago. Debido a ello se produce una proliferación descontrolada de algas fitoplanctónicas, inicialmente diatomeas y algas verdes para terminar favoreciendo el desarrollo de cianofíceas - cianobacterias o algas verde azules – que finalmente consumen hasta agotar el N y P disponibles y este último elemento actúa como limitante de la producción primaria (Moreno-Franco et al., 2010). Las cianobacterias generalmente forman una capa en superficie, que baja mucho la transparencia medida con el disco de Secchi e impide el paso de la luz solar y la fotosíntesis por debaio de ellas, por lo que la producción primaria no puede existir a mayores profundidades. Aunque desde mediados del siglo XX la eutrofización solía evaluarse en forma muy subjetiva por la apariencia del ecosistema y varios otros factores, en 1977 Carlson propuso diversos índices de estado trófico (TSI / IET) para la evaluación objetiva de la misma con base en el contenido de clorofila a (Chl a / Clor a) y la turbiedad del agua medida por la transparencia al disco de Secchi (SD / DS), como parámetros para estimar la producción primaria o biomasa algal y de fósforo (TP / PT) como parámetro útil para evaluar el contenido de nutrientes del agua.



#### Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas CLICAP 2022- San Rafael, Mendoza- Argentina

Trófico (*TSI*) de Carlson, pero asignando las categorías tróficas según los criterios que se muestran en la Tabla 1, los cuales modifican los valores inicialmente propuestos por Carlson, especialmente en el límite entre oligo y mesotrófico (López-Martínez y Madroñero-Palacios, 2015) y establecen cinco categorías para la clasificación.

Valor del Índice (TSI)	Categoría Trófica
< 30	Ultraoligotrófico
30 - 44	Oligotrófico
44 - 54	Mesotrófico
54 - 74	Eutrófico
> 74	Hipereutrófico

 

 Tabla 1. Criterios de la OCDE para aplicación de los Índices de Estado Trófico

#### Figura 1. Evolución de imágenes satelitales del Embalse El Nihuil mostradas por Google Earth

En su trabajo original (Carlson, 1977) indica que la turbiedad medida debe estar producida por la masa algal y no por cualquier otro material particulado, ya sea orgánico o inorgánico y calcula el TSI en base al PT en forma complementaria a los otros dos, como una herramienta más de control ya que obtiene buena correlación entre los contenidos de fósforo y clorofila. Dado que el contenido de fósforo total - y por lo tanto su TSI – tiende a permanecer más o menos constante, con escasa variación en el tiempo, a diferencia de la clorofila y la turbiedad con fuertes variaciones estacionales, concluye que el fósforo total resulta un buen indicador de ambientes eutróficos siempre y cuando sea el nutriente limitante en la producción de biomasa algal.

En síntesis, estos Índices de Estado Trófico propuestos por Carlson (1977), permiten la clasificación pertinente del cuerpo de agua según los valores que tomen en una escala de 0 a 100, habiéndolos el autor distribuido en cuatro categorías: oligo, meso, eutrófico e hipertrófico. La OCDE paralelamente, había establecido valores límite para los valores analíticos de estos tres mismos parámetros a fin de incorporarlos a su propia clasificación (Balanza *et al.*, 2018) con cinco categorías en lugar de cuatro, incluyendo la de ultraoligotrófico. Actualmente este organismo recomienda la aplicación de los Índices de Estado Posteriormente, posiblemente para tratar de superar dificultades cuando los índices presentan valores diferentes entre sí, Carlson propuso su TSI en base al contenido de nitrógeno total (TN / NT), también como indicador del contenido de nutrientes en el medio cuando este elemento es el que actuaría como limitante en ambientes no contaminados o cuando la relación TN / TP < 9, en lugar del fósforo.

En la actualidad, diversos autores proponen la utilización de los valores medios obtenidos por todos los TSI / IET de Carlson para la tipificación trófica de los cuerpos de agua (Othaz Brida, 2020) o de algunos de ellos, como en el caso de los Índices de Calidad del Agua utilizados por la Interjurisdiccional de las Cuencas de los Ríos Limay, Neuquén y Negro - Secretaría de Gestión Ambiental (2011), que promedia los valores de los IETs calculados según los contenidos de fósforo y de clorofila a del agua.

Aunque el uso de los IETs se ha generalizado actualmente para la clasificación trófica, a los fines e disponer de mayor cantidad de elementos para la evaluación global de los ecosistemas resulta de gran valor comparar los resultados obtenidos a través de los índices con los estudios cuali – cuantitativos del fitoplancton en las zonas estudiadas y de la biodiversidad del mismo.



#### Figura 2. Evolución temporal del fitoplancton durante la floración algal de 2002-2003 en los embalses del Nihuil y Valle Grande-Fuente: Balanza y Ordoñez, 2003

En diciembre de 2002 el embalse en estudio presentó, por única vez, una floración algal de color verde brillante en buena parte de la superficie de zonas de aguas profundas debida al desarrollo de una clorofícea unicelular flagelada identificada como Chlamydomonas sp., la cual se prolongó hasta finales de febrero del año siguiente (Balanza y Ordóñez, 2002), aunque no pudo determinarse fehacientemente el o los factores desencadenantes de la misma y no volvió a presentarse en años posteriores. En los momentos de mayor intensidad de la floración pudieron encontrarse recuentos de hasta 20000 cel.ml<sup>-1</sup>. Cualquiera fuere la causa, en los embalses aguas abajo no pudieron encontrarse densidades significativas de este organismo, aunque en el embalse Valle Grande también se produjeron floraciones, pero de color amarronado, a causa del desarrollo de dinoflagelados, predominando Ceratium hirundinella y, en menor cantidad, Peridinium sp. En la figura 2 se muestran las densidades de los diferentes géneros en ambos embalses.

# 2. Materiales y métodos

*Puntos y fechas de muestreo:* A fin de analizar variación espacial y estacional de los parámetros medidos en toda la superficie del embalse, se establecieron cinco puntos de muestreo: uno en la presa, en la parte más profunda – más de 25 m –, dos en la zona de profundidad media – 8 a 10 m, uno en cada margen del lago – y otros dos en zonas más cercanas a la cola del embalse, con 3,5 m o menos de profundidad de agua. Todos los

puntos se geo referenciaron durante el primer muestreo de forma de repetirlos en los muestreos posteriores. Sólo el punto más cercano a la cola sufrió algunas modificaciones de ubicación, dependiendo de la cota del embalse al momento del muestreo. Aunque se tomaron muestras también de profundidad para verificar la existencia o no de variabilidad en la calidad del agua, la mayoría fueron obtenidas de la superficie, hasta 0,5 m de profundidad, según lo especificado en los Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales (APHA, AWWA.WPCF, 1992), registrando in situ, en todos los puntos, los valores de temperaturas, tanto ambiente como del agua, pH. oxígeno disuelto y conductividad eléctrica.

Las determinaciones analíticas de los parámetros físicos, químicos y biológicos fueron realizadas según los Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales (APHA, AWWA.WPCF, 1992) ya mencionados, siendo algunos de ellos:

*Fósforo Total:* Método del ácido ascórbico 4500-P E. La concentración de P total se registró como mg  $P_T/L$ 

Clorofila a: Método espectrofotométrico 10200 H. La concentración se registró como mg Clorofila a  $/m^3$ 

*Nitrógeno total:* se determinó por método rápido HACH espectrofotométrico colorimétrico, previa oxidación a nitrato.

*Claridad del agua:* En cada sitio se determinó la profundidad de extinción de la luz mediante el uso de disco Secchi, en metros, con aproximación a 0,1 m

*Otros parámetros:* los valores de pH, Conductividad Eléctrica (CE), Oxígeno Disuelto (OD) y Temperatura (°C) se determinaron mediante el uso de Sonda Multiparamétrica Sper Cientific 850081,

Índices de estado trófico (IET) de Carlson: Fueron calculados de acuerdo a las siguientes fórmulas: (Carlson, 1977)

Para Clorofila a:

IET<sub>Clor a</sub> = 9,81 \* ln [Clor a (mg/m<sup>3</sup>)] + 30,6 (1)

Para Fósforo Total:

IET<sub>PT</sub> = 14,42 \* ln [P<sub>T</sub> (mg/m<sup>3</sup>)] + 4,5 (2)

Para Claridad por Disco Secchi:

$$IET_{DS} = 60 - 14,41 * \ln [DS (m)]$$
(3)

Para Nitrógeno Total:

 $IET_{NT} = 14,43 * \ln [N_T (mg/L)] + 54,5$  (4)

*Ensayos cuali – cuantitativos de fitoplancton:* Para los ensayos cualitativos se recolectaron muestras con redes de arrastre tanto vertical como horizontal. Las muestras concentradas se examinaron con microscopio óptico en cámara de Sedgwick – Rafter para identificación de los géneros presentes. Para los ensayos cuantitativos se recolectaron muestras de 250 ml de agua superficial en botellas de plástico y se estabilizaron con solución de Lugol, utilizando, de igual manera, la cámara de Sedgwick – Rafter para el conteo.

*Biodiversidad de especies fitoplanctónicas:* Se utilizaron los índices de Shannon Weaver y de Margalef para medir la biodiversidad específica del fitoplancton. El primero está dado por la ecuación 5

Siendo

*H*': Índice de diversidad específica de Shannon Weaver (generalmente 0,5 < H' < 5 y H' < 2para baja diversidad y H' > 3 para alta diversidad)

S: número de especies

- $p_i$ : abundancia relativa de la especie *i*, calculada como  $n_i / N$
- $n_i$ : número de individuos de la especie i
- N: número total de individuos de todas las especies

En tanto el índice de Margalef se calcula mediante la fórmula de la ecuación 6

$$I = \frac{(s-1)}{LnN} \tag{6}$$

(5)

Siendo

*I*: diversidad específica según Margalef (0 < I < 5)

s: número de especies

N: número total de individuos de todas las especies

#### 3. Resultados y Discusión

*Evolución de los parámetros físico químicos* medidos en los diferentes puntos de muestreo: Debido a que no se encontraron diferencias significativas entre los valores de la mayoría de los parámetros en los diferentes puntos de muestreo (Balanza *et al*, 2018) y sí aparecen dichas diferencias en relación con la temporalidad, especialmente coincidentes con las épocas de máximos y mínimos caudales del río que alimenta el embalse, los resultados se muestran en la Tabla 2 en forma de valores medios y desviaciones estándar, con sus correspondientes coeficientes de variación porcentual (CV), así como máximos y mínimos de cada parámetro.

Tabla 2. Valores de los parámetros físico químicos
del agua del embalse en las diferentes épocas del
año

Parámetro	Valor medio ± DE y (CV %)	Máximo	Mínimo
Conductividad, µS/cm	1345 ± 202 (15 %)	1616	1023
Residuo Seco (SDT), en mg/L	1002 ± 147 (15 %)	1220	748
Temperatura del agua superficial, en °C $H'$	$ \begin{array}{c} 15,2 \pm \$5 (36 \%) \\ = - \sum_{i=1}^{3} p_i \log_2 \end{array} $	$p_i^{22}$	6
Oxígeno disuelto, en % de saturación	99,8 ± 0,35 (0,4 %)	101	98
рН	7,8 ± 0,3 (3,9 %)	8,6	7,5
Sulfatos, en mg SO <sub>4</sub> -²/L	429 ± 72 (17 %)	530	326
Cloruros, en mg Cl-1/L	146 ± 24 (17 %)	176	96
Bicarbonatos, en mg HCO <sub>3</sub> -1/L	100 ± 21 (21 %)	141	74
Calcio, en mg Ca+2/L	182 ± 24 (13 %)	200	122
Sodio, en mg Na+1/L	93 ± 18 (19 %)	120	63
Nitrógeno total, en mg N/L	0,12 ± 0,04 (31 %)	0,2	0,1
Fósforo total, en μg P/L	23 ± 11 (48 %)	50	9
Clorofila a, en μg Clorofila a /L	0,38 ± 0,25 (66 %)	0,8	0,1
Transparencia DS en aguas profundas *, en m	6,99 ± 1,25 (18 %)	10	5,8
Transparencia DS en cola del embalse **, en m	1,28 ± 0,95 (18 %)	2,7	0,6
Relación N / P	5,6 ± 2,5 (45 %)	11	2,5

(\*) Considerados sólo los valores inferiores a la profundidad en el punto de muestreo (\*\*) Todos los valores fueron inferiores a la profundidad total en el punto de muestreo. Los valores incluidos en la tabla 2 muestran un contenido salino más bien elevado para aguas dulces, aunque típico de todos los ríos de la provincia que tienen su origen por en la cordillera y su cauce transcurre luego por cientos de kilómetros en zonas muy áridas. Debido a la composición de los suelos, predominan ampliamente los sulfatos sobre otros aniones como cloruros y bicarbonatos, con valores que, en la mayor parte del año, incluso superan los recomendados como límite máximo en aguas para consumo - 400 ppm - tanto por el Código Alimentario Argentino (CAA) como por el E.P.A.S., ente regulador de la calidad del agua para consumo en la Provincia de Mendoza. Si bien el azufre como elemento no se relaciona con deterioro trófico dado que no se reconoce influencia en el desarrollo de la microflora, sí se utiliza junto con el nitrógeno y el fósforo en la preparación de fertilizantes para cultivos (Robredo et al, 2000; Santos-Coello y Ríos-Mesa, 2016), por lo cual debería investigarse su posible relación con el desarrollo de macrófitas del embalse. no habiéndose encontrado referencias bibliográficas al respecto. El contenido de sulfatos del agua resulta casi el triple de lo recomendado por Robredo (2000) para cultivos en hidroponía, aunque tanto el nitrógeno como el fósforo del agua del río presentan valores muy bajos por lo que deberían resultar limitantes.

Dado el pH del agua, que muestra muy poca variabilidad, la especie carbonatada predominante, responsable de la alcalinidad, es el carbonato ácido, siendo no significativas las cantidades de carbonatos y ácido carbónico en cualquier época del año.

En relación con los cationes presentes, predominan los alcalino térreos fundamentalmente el calcio, acompañado de menores cantidades de magnesio. Si bien esto le confiere una dureza superior a la recomendada por el CAA para aguas de consumo y uso industrial, no suele superar los límites del EPAS para este parámetro. Estos valores altos de dureza, si bien pueden causar incrustaciones importantes tanto en el uso industrial como domiciliario, representan, sin embargo, más bien una ventaja en el uso agrícola, dado que tienden a disminuir los riesgos potenciales de salinización – alcalinización de suelos en aguas de salinidad más bien alta como la de este río.

La temperatura del agua superficial, como es de esperar, muestra una alta variabilidad estacional en concordancia con los cambios de temperatura ambiental y resulta de importancia, no sólo para desarrollo de las diversas especies el planctónicas sino también por la cantidad de oxígeno disuelto (OD) que puede ser retenido en el agua. Por ello, el OD se reporta como porcentaje de saturación del agua a la temperatura de la misma. Todos los valores obtenidos al respecto fueron muy altos, y aunque no se muestran en la tabla, dichos valores se mantienen en todas las profundidades, incluidas las muestras cercanas al fondo, aún en las partes más profundas. Si bien en la superficie el OD proviene, fundamentalmente, de la atmósfera en contacto, en partes más profundas es también aportado por la fotosíntesis de las macrófitas del fondo, a las cuales alcanza a llegar la luz solar debido a la importante transparencia al disco de Secchi (DS) – casi siete metros en promedio – que posee el agua en toda la superficie del embalse, con excepción de la cola del mismo. Este nivel de transparencia DS indica un agua con escasa cantidad de material en suspensión y para el cálculo de los valores medios no se han tenido en cuenta los puntos de muestreo en los cuales la altura de la columna de agua fuera inferior a la lectura de la transparencia, para evitar resultados erróneos o confusos y teniendo en cuenta que los valores de los demás parámetros no muestran diferencias significativas entre puntos de muestreo. Sí se observa, en la zona de cola del embalse donde se recibe el aporte del agua del río con una importante carga de material inorgánico particulado en suspensión, una transparencia muy disminuida, que no permite visualizar el fondo del cuerpo de agua en ninguna época del año, a pesar de la escasa profundidad.

En relación al contenido de nitrógeno total (NT), incluyendo los nitratos, casi inexistentes en la zona, y el nitrógeno proveniente de materia orgánica y sus productos de degradación, presenta valores muy bajos, proveyendo relaciones entre el nitrógeno y el fósforo (PT) inferiores a 9, valor considerado como necesario para que este último elemento actúe como limitante en el desarrollo de las microalgas (López y Madroñero, 2015) Dada esta situación, pasa a ser esta pequeña cantidad de NT la que limita el desarrollo del fitoplancton.

Al contrario de lo que ocurre con el nitrógeno, el contenido de fósforo, medido como fósforo total

(PT) se mantiene, en todos los puntos de muestreo, en valores que, si bien pudieren parecer pequeños por sus valores absolutos, salvo en unas pocas muestras, estarían cercanos a los que presentan lagos clasificados como mesotróficos. Sin embargo, estos valores son casi coincidentes con el del fósforo reactivo soluble (PRS) del agua y se detectan en iguales cantidades en el agua del río antes de entrar al embalse, no proviniendo de contaminación de origen antrópico sino de aportes del mismo terreno. Su validez en este caso para la determinación del estado trófico, dada su relación con el NT, ya fue discutida en el párrafo anterior.

*Índices de Carlson de Estado Trófico (TSI)*: en la tabla 3 se muestran los valores medios, DE y CV de los TSI de Carlson calculados separadamente para las zonas de aguas de 7 m o más de profundidad y la cola del embalse, en las diferentes épocas del año, con base en las ecuaciones 1 a 4.

#### Tabla 3. Valores de los TSI de Carlson en diferentes zonas del embalse El Nihuil. Letras diferentes en los superíndices en cada fila indican diferencias estadísticamente significativas.

Parámetro	Profundidad >DS (Valor medio ± DE y (CV %))	Cola del embalse (Valor medio ± DE y (CV %))
TSI Clor a	19,1 ± 8,0 (42 %) ª	20,8 ± 5,8 (28 %) a
TSI PT	47,4 ± 7,4 (16 %) ª	50,7 ± 6,2 (12 %) ª
TSI DS	32,8 ± 3,3 (10 %) a	59,1 ± 8,1 (14 %) b
TSI NT	23,0 ± 3,9 (17 %) a	24,5 ± 5,1 (21 %) a

Como puede observarse en dicha tabla no aparecen diferencias significativas en los valores que toma cada uno de los índices en las zonas de aguas más profundas y la zona de cola del embalse, excepto para el IET calculado con base en la turbiedad o transparencia al DS, el cual toma valores muy elevados en esta última zona debido, como ya se dijo, no a la proliferación de especies fitoplanctónicas, sino a la presencia de material inorgánico de arrastre del río, que aún no alcanza a sedimentar, por lo que ese índice debe descartarse en la valoración del estado trófico para ese punto del lago.



#### Figura 3. Comparación de los valores de los diferentes IET para las zonas de aguas más profundas (arriba) y la cola (abajo) del embalse El Nihuil.

Con relación a la comparación de los valores proporcionados por cada uno de los índices para una misma zona de muestreo, el análisis de la varianza y prueba de rangos múltiples muestra diferencias estadísticamente significativas para un nivel de confianza del 95% entre todos los índices para la zona de aguas más profundas, cuyos valores y rangos pueden observarse más fácilmente en los gráficos de la figura 3, en la que aparecen muy separados los valores de los IETs del PT y el DS. Sin embargo, no ocurre lo mismo entre los valores medios de los índices con base en la Clorofila a y el N, que se encuentran bastante cercanos entre sí, aunque aparezcan como significativamente diferentes. Ello se debe a que los valores del IET N presentan un sesgo estandarizado > 2, lo cual viola el supuesto de que los datos provengan de una distribución normal e invalida el uso del análisis de la varianza para este índice, recomendándose utilizar en su lugar la prueba de Kruskal-Wallis para comparar las medianas en lugar de las medias. Al utilizar tanto esta prueba como la prueba de las medianas de Mood, para evaluar la hipótesis de que las medianas de ambos grupos de datos son iguales, se obtiene un valor-P mayor a 0,05, por lo que se concluye que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de los IET de Clor a y N en las zonas de aguas más profundas del embalse. El análisis de la varianza para los valores de los IET en la zona de cola del embalse sí resulta válido y la prueba de rangos múltiples muestra dos grupos de valores de los índices bien diferenciados estadísticamente para el 95% de nivel de confianza, por un lado el formado por los IETs de Clor a y N, sin diferencias entre ellos, y por

otro, los IET de P y DS, también sin diferencias entre ellos.

Dadas estas diferencias halladas entre los valores de los diferentes IETs y a los fines de poder asignar correctamente una categoría trófica al embalse en su situación actual, se analiza también en los próximos apartados la composición cuali cuantitativa del fitoplancton y la diversidad del mismo.

*Microflora:* En los análisis tanto cuali como cuantitativos del fitoplancton solo pudo llegarse a la identificación de géneros y no de especies, por lo que los índices de diversidad calculados pueden mostrar valores inferiores a los reales. Los géneros encontrados en cualquier punto del embalse en los diversos muestreos y la abundancia relativa de la clase a la que pertenecen se listan en la tabla 4.

Tabla 4. Listado de géneros de microalgas hallados en el embalse El Nihuil y abundancia relativa de las clases.

Clase / Género	Abun- dancia relativa	Clase / Género	Abun- dancia relativa
Cyanophyceae Coccochloris sp. Gomphosphaeria sp. Microcoleus sp. Oocystis sp. Bacillariophyceae	1 % a 7 % 56 % a	Chlorophyceae Ankistrodesmus sp. Chlamydomonas sp. Dictyosphaerium sp. Coelastrum sp. Micrasterias sp.	5 % a 12 %
Asterionella sp. Cyclotella sp. Cymbella sp. Diatoma sp. Fragilaria sp. Navicula sp. Stephanodiscus sp.	61 %	Monoraphidium sp. Oedogonium sp. Scenedesmus sp. Zygnema sp. Euglenophyceae Euglena sp. Trachelomonas sp.	0 % a 2 %
Melosira sp. Stauroneis sp. Synedra sp. Tabellaria sp		Cryptophyceae Cryptomonas sp. Rhodomonas sp.	6 % a 25 %
<b>Dynophyceae</b> Ceratium sp. Gymnodinium sp. Peridinium sp.	6 % a 10 %	Chrysococcus sp. Chrysocromulina sp. Chromulina sp. Dynobryon sp.	14 % a 25 %

La gran mayoría de los géneros hallados corresponden a organismos propios de aguas limpias y la composición, en cantidad de géneros representados por clase, se muestra en la figura 4, con mayor diversidad en las bacilariofíceas, o diatomeas, y las clorofíceas o algas verdes. Sin embargo, en la abundancia relativa, expresada como cantidad de individuos de cada género sobre el total de individuos, aparece un claro predominio de las bacilariofíceas, constituyendo entre el 56 al 61 % de la población, con predominancia de las diatomeas centrales y, entre ellas, las del género *Cyclotella sp.*, posiblemente debido a la sensibilidad de algunas especies de este género al contenido de fósforo del agua (Kelly y Whitton, 1995).



# Figura 4. Composición, en cantidad de géneros de fitoplancton por clase, hallados en el embalse El Nihuil

El número total de células planctónicas hallado en los diferentes puntos de muestreo y épocas del año varió entre los 15000 y 70000 cel/L, valores considerados propios de lagos oligotróficos (Gobierno de Chile, 2016). Coincidentemente, cabe también destacar que la presencia de cianofíceas o algas verde azules, siempre presentes en cuerpos de agua eutroficados, fue muy baja en todos los muestreos. Así mismo, aún cuando *Chlamydomonas* y *Ceratium*, géneros que anteriormente produjeron floraciones, siguen estando presentes, los recuentos se mantienen actualmente muy bajos.

Los índices de Shannon Weaver y de Margalef, calculados según las ecuaciones 5 y 6, sobre géneros en lugar de especies, por lo que puede esperarse valores inferiores a los reales, tomaron valores de 2,15 a 2,2 para el primero y de 2,0 a 2,2 para el segundo, indicando buena diversidad, propia también de lagos poco eutroficados.

Macroflora: A diferencia de la baja productividad a nivel de microflora, la presencia muy visible de macrófitas en una gran extensión de la superficie del lago, hace que se lo perciba como muy eutroficado. La macroflora consiste en su totalidad de plantas vasculares acuáticas arraigadas en el fondo, incluso en las zonas de mayor profundidad. En general se trata de vegetación sumergida en la que predominan especies como el pino de agua, Myriophyllum aquaticum, con tallos de hasta 6 m, así como Potamogeton sp.y Chara aff. gracilis, por lo que en zonas someras los tallos suben hasta ras de la superficie, impidiendo la navegación, además de

otras especies de vegetación emergente que en zonas aguas más someras aún, forma verdaderas islas en las que predomina la presencia de juncos y totoras de los géneros *Schoenoplectus, Juncus* y *Typha*. Si bien el desarrollo de esta vegetación no depende del enriquecimiento en nutrientes del agua del lago, debido a su enraizamiento en suelo, sí entorpece las actividades acuáticas y reduce la capacidad de embalse, llegando a ocupar hasta un 80 % de la superficie.

# 4. Conclusiones

El agua del embalse El Nihuil presenta las características físico químicas propias del río que lo alimenta, con escasa amortiguación de las variaciones estacionales y con un contenido de sales más bien elevado, en las que predominan los sulfatos y el calcio como iones salinos. Dada la ausencia de contaminación significativa de origen antrópico en el río Atuel aguas arriba del embalse, el aporte de nitrógeno es muy bajo y resulta el factor limitante en el desarrollo de fitoplancton, el cual se mantiene en valores compatibles con un cuerpo de agua muy poco eutroficado y muestra buena diversidad, en concordancia con la clasificación de lago oligotrófico que proveen los IETs basados en el contenido de clorofila a y el nitrógeno e incluso la transparencia al disco de Secchi en la zona de aguas más profundas, con escasa materia inorgánica en suspensión. Por esta razón, el elevado IET basado en el contenido de fósforo total, no debería ser tenido en cuenta para la clasificación trófica del embalse, dado que no puede influir en la proliferación de microalgas, limitada por el bajo contenido de nitrógeno.

En lo que respecta al gran desarrollo de macrófitas, aún cuando no sea provocado en forma directa por la calidad del agua en lo que se refiere a cantidad de nutrientes, dadas las dificultades que provoca para navegación y capacidad de embalse, sí deberían tomarse medidas para su control, aunque estas deben ser, necesariamente, de naturaleza diferente de las que se requerirían para mejorar la calidad trófica del agua.

# 5. Agradecimientos

El presente trabajo ha contado con el financiamiento otorgado a los proyectos Tipo I por la Secretaría de Investigación,

Internacionales y Posgrado (*SIIP*) de la Universidad Nacional de Cuyo. Proyecto: *Evolución témporo - espacial de las variables hidroquímicas y flora acuática en el embalse El Nihuil - 2° etapa.* El costo de obtención de las muestras en los diferentes puntos del interior del embalse en todas las campañas fue asumido por los propios investigadores participantes del proyecto.

# 6. Referencias

Autoridad Interjurisdiccional de las Cuencas de los Ríos Limay, Neuquén y Negro - Secretaría de Gestión Ambiental. (2011) Índices de calidad del agua y síntesis de la situación ambiental de la cuenca.

https://www.aic.gov.ar/sitio/archivos/201702/Fi ca/indices de calidad del agua.pdf

Balanza, M.E. y Ordóñez, A.L. (2003). *Estudios preliminares sobre floraciones algales en embalses del sur de Mendoza*. IV Jornadas Ambientales Ambiental 2003 PRODEA San Juan. Argentina.

Balanza, M.E. y otros cinco autores. (2018). Análisis aguas profundas del embalse El Nihuil. Congreso Latinoamericano de Ciencias Aplicadas. 173.-179 Vol. 5. ISBN 978-987-46333-1-6. San Rafael. Argentina. https://fcai.uncuyo.edu.ar/memorias

Carlson, R.E. (1977) A trophic state index for lakes. Limnol. Oceanograf., 22: 361-369

Gobierno de Chile, Ministerio de Obras Públicas (2016) *Análisis de fitoplancton en muestras de agua. Informe final.* Realizado por Centro EULA Universidad de Concepción. ID – 1019 – 8 – LE16. Santiago. Chile. Recuperado de https://snia.mop.gob.cl/sad/CQA5736

Kelly, M.G. y Whitton, B.A. (1995) *The Trophic Diatom Index: a new index for monitoring eutrophication in rivers.* Journal of Applied Phycology. 7: 433 - 444

López-Martínez, M. L, Madroñero Palacios, S.M. (2015) *Estado trófico de un lago tropical de alta montaña: caso laguna de La Cocha.* Ciencia e Ingeniería Neogranadina Volumen 25-2 Recuperado de http://www.scielo.org.co > pdf > cein

Moreno-Franco, D.P, Quintero-Manzano, J, López. Cuevas, A. (2010) Métodos para identificar, diagnosticar y evaluar el grado de *eutrofia*, ContactoS 78, 25–33 Recuperado de http://www2.izt.uam.mx > anterior > eutrofia2

Othaz Brida, M.A. 2020. *Dinámica del fósforo en cinco embalses en cadena en la cuenca del río Limay, Norpatagonia argentina.* Tesis de maestría. Universidad Nacional del Comahue, Argentina.

Robredo, P.; Quiroga, M. y Echazú, R. (2000) Análisis comparativo de soluciones nutritivas en cultivos hidropónicos en invernadero. INENCO. Universidad Nacional de Salta. Argentina. Recuperado de https://www.mendozaconicet.gob.ar / *trabajos* 

Santos Coello, B. y Ríos Mesa, D. (2016) Cálculo de soluciones nutritivas en suelo y sin suelo. Servicio de Agricultura y Desarrollo Rural. Cabildo Insular de Tenerife. España. ISBN: 978-84-15012-87-0. https://www.agrocabildo.org ./ Publicaciones / otros

# 11TCQA - Fabricación de morteros de cemento con sustitución parcial de carozo de oliva.

# Manufacture of cement mortars with partial replacement of olive stone.

Edgardo Ramírez, Marcelo Echegaray, Rosa Rodríguez, Dolly Granados

Universidad Nacional de San Juan, eramirez@unsj.edu.ar

# Resumen

El mortero es un material ampliamente utilizado en la industria de la construcción que se fabrica a partir de la mezcla de un conglomerante, siendo generalmente cemento, con agua y un árido fino, como la arena. En este trabajo se propone el uso de carozos de aceituna resultantes de la industria olivícola local como sustituto parcial de la arena, con el fin de obtener un mortero de menor densidad, pero apto para su empleo como repello o estuco. Se ensayaron dos proporciones de reemplazo parcial de arena, 10 y 20%; manteniendo una relación estándar de cemento/áridos finos, y se evalúa la resistencia a la compresión. Tanto el carozo molido como la arena utilizados en los ensayos cumplen con el módulo de finura indicado por normas, y los resultados obtenidos se compararon con una muestra patrón. También se realizaron determinaciones de densidad y volumen de agua adicional absorbida; obteniéndose finalmente en uno de los casos un producto aceptable con beneficios adicionales.

Palabras clave: Mortero ecológico, carozo de oliva, granulometría.

# Abstract.

Mortar cement is a material widely used in the construction industry that is manufactured by mixing a binder, generally being cement, with water and a fine aggregate, such as sand. In this work, the use of olive pits resulting from the local olive industry is proposed as a partial substitute for sand, in order to obtain a mortar of lower density, but suitable for use as stucco. Two proportions of partial sand replacement are tested, 10 and 20%; maintaining a standard cement / fine aggregate ratio, and the compressive strength is evaluated. Both the crushed stone and the sand used in the tests comply with the fineness modulus indicated by the standards, and the results obtained are compared with a standard sample. Density and volume determinations of additional absorbed water are also made; finally obtaining in one of the cases an acceptable product with additional benefits.

Keywords: Ecological cement mortars, olive Stone, granulometry.

# 1. Introducción

La región Cuyana de Argentina es la principal productora nacional de aceitunas y sus manufacturas, aportando alrededor del 85-90% de las exportaciones del sector, con una producción de unas 356.000 toneladas anuales. Se estima que, de cada 1000 kg de aceituna, se generan 150 kg de aceite y 850 kg de alperujo, si éstas son procesadas mediante tecnologías de dos fases. El alperujo es un residuo semisólido, mezcla de líquidos y sólidos disueltos con una gran carga orgánica (Roig et al., 2006).Contiene partículas de carozos de aceituna cuyos tamaños y formas dependen del proceso de molienda adoptado (Barreca y Fechera, 2013). Se han propuesto distintas alternativas de uso de este subproducto de la industria olivícola, fundamentalmente como combustible, debido a su alto poder calorífico (Zheng et al, 2010) y como mejoradores de suelos de cultivo (Mansour-Benamar et al, 2013).

El mortero es un material ampliamente utilizado en la industria de la construcción que se fabrica a partir de la mezcla de un conglomerante (cemento de manera general), agua y árido fino (arena), por lo que se puede decir que el mortero de cementoes similar al hormigón, con la diferencia fundamental delcarecimiento de árido grueso (grava). Entre sus usos convencionales están el pegado de piezas y el repello de superficies (Guevara *et al*, 2011).

El cemento es un conglomerante hidráulico, y en el sector de la construcción se utiliza el término conglomerante para definir a toda una variedad de materiales capaces de adherirse a otros y dar cohesión al conjunto, esto por efectos de transformaciones químicas que se producen en su masa y que originan un nuevo conjunto; y entre ellos, se encuentra el cemento portland, siendo el más conocido y utilizado de todos los cementos (Sanjuan y Yepes, 2004).

La Norma IRAM 50.000 CPN40, define el cemento Pórtland como un conglomerante hidráulico, que contiene al clínker Pórtland como constituyente necesario, pequeñas cantidades de sulfato de calcio y la eventual adición de hasta un 10 % de escoria granulada de alto horno. Es un material inorgánico que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua.

La arena es un conjunto de fragmentos sueltos de rocas o minerales de pequeño tamaño, y en geología se denomina arena al material compuesto de partículas cuyo tamaño varía entre 0.063 y 2 milímetros; por lo que una partícula individual dentro de este rango es llamada grano de arena. Las partículas por debajo de los 0.063 mm y hasta 0.004 mm se denominan limo, y por arriba de la medida del grano de arena y hasta los 64 mm se denominan grava (Muciño y Santa Ana, 2017).

En la actualidad se buscan diversas alternativas para la utilización o reutilización de residuos agroindustriales. El hueso (carozo) de aceituna es uno de los componentes sólidos que contiene el orujo generado en las almazaras, pudiéndose extraer del mismo mediante procedimientos físicos. Se trata de un combustible muy adecuado para usos térmicos debido a su reducida humedad (13%) y elevado poder calorífico, en torno a 4.440 kcal/kg en base seca (Sánchez y Ruiz, 2006). Otra de sus características es su dureza, por lo cual algunos investigadores han planteado SII utilización como sustituto parcial de la arena en el área constructiva (Barreca y Fechera, 2013). Es un material lignocelulósico, cuyos componentes principales son hemicelulosa, celulosa y lignina (Rodríguez et al, 2008).

Además, una reutilización interesante del hueso de aceituna es su mezcla con arcilla para aumentar el poder de aislamiento térmico de los ladrillos (Hai Alami, 2010). Y también, otros estudios han demostrado que la adición de carozo de aceituna a las mezclas de hormigón bituminoso mejora la resistencia al decapado, la durabilidad y la resistencia al agua y al congelamientodescongelamiento (Al-Masaeid *et al*, 1994).

En este trabajo se propone la creación de un mortero ecológico, el cual consiste en la sustitución parcial de la arena por carozo de oliva triturado con una granulometría similar a la de la arena. Se espera que este mortero ecológico tenga la resistencia adecuada para su utilización como mortero de repello (estuco) y con la ventaja adicional de una menor densidad.

## 2. Materiales y métodos

Con la finalidad de dar un uso alternativo a los residuos de carozo de oliva, se plantea la elaboración de un mortero con sustitución parcial de arena por carozo triturado, en proporciones de 10 y 20% de esta.

# 1.1. Materiales

## 1.1.1. Cemento

En la actualidad existe gran variedad de cementos, los cuales pueden ser clasificados por su composición, método de fabricación, características al momento de fraguar, entre otras. Las normas ASTM por sus siglas en inglés (American Society for Testing and Materials) en su Norma ASTM C 150 proporciona los tipos cemento Portland y las especificaciones de estos. Además, en la ASTM C 1157 se tienen las especificaciones de desempeño para cemento hidráulico, tipo GU; es decir cemento de uso general.

Con el objetivo de abordar un contexto convencional o práctico, se ha utilizado un cemento Portland tipo GU en la elaboración de las probetas; el cual es el producto utilizado de manera convencional para elementos constructivos generales. Figura 1.



Figura 1. Bolsa estándar de cemento portland.

#### 1.1.2. Arena

La arena utilizada se tamizo y dosifico para que cumpla con la granulometría y las proporciones respectivas; esto en seguimiento de las correspondientes normas ASTM C 136 y 125.

#### 2.1.3 Carozo de oliva

Se utilizó el carozo de oliva limpio y seco, proporcionado por una empresa local; y luego se trituró en un molino de anillos hasta obtener granulometrías similares a las de la arena utilizada en la construcción. Para ello, el carozo triturado se pasó por los tamices # 8, 16, 30, 50, 100 y 200 (ver tabla 1); sustituyendo luego con carozo (en porcentajes del 10 y 20%) cada proporción de arena retenida en estos mismos tamices. Con lo cual, la granulometría de los residuos de carozo y la de la arena (ya sea conjuntos o individual), cumple con la norma ASTM C 136.

#### 2.2 Métodos

Para mezclar el cemento con el agua se toma como referencia la norma ASTM C 270 la cual define la relación agua/cemento y también la proporción cemento/áridos finos (relación 1:3 respectivamente).

#### 2.2.1 Ensayos

Para determinar si la mezcla de carozo, arena y cemento cumple con los requisitos mínimos para su utilización como mortero de repello (estuco) se realizó la prueba estándar de resistencia a la compresión para probetas cúbicas de 5 cm de arista con base a la norma ASTM C 109; aplicando esta prueba en las diversas probetas con sustitución parcial del 10 y 20 % del árido fino, y

comparándolas con una mezcla patrón, la cual es una mezcla de referencia del cemento y los áridos finos utilizados; pero sin ninguna sustitución. Por lo que, los resultados que se obtengan determinarán qué proporción puede utilizarse sin que afecte su resistencia de manera significativa al momento de ser usada.

#### 2.2.2 Muestras

Al utilizar los restos de carozo como sustituto parcial de la arena, y con la finalidad de obtener una mejor calidad, se ha asegurado que tanto la arena como el carozo cumplan con el módulo de finura (Mf), el cual es la suma de porcentaje de peso retenido entre los tamices Nº100 al de 3/8" y dividiéndola suma entre 100 (ecuación 1); de acuerdo a la norma ASTM C 125.

$$Mf = \frac{\sum_{\mu=100}^{\#3/8} \% \text{retenido}}{100\%}$$
(1)

Por lo cual, a través del tamizado con base a la norma ASTM C 33, y después separándola y colocándola en diversos recipientes como se muestra en la figura 2; para finalmente sustraer los porcentajes necesarios de cada granulometría y proceder a elaborar las probetas. El porcentaje requerido se muestra en la tabla 1, de acuerdo a la ASTM C 33.

Tabla 1. Requerimientos granulométricos	para
agregados finos.	

Tamaño de malla (tamiz)	Porcentaje de peso que pasa
9.52 mm (3/8")	100
4.75 mm (No.4)	95 a 100
2.36 mm (No.8)	80 a 100
1.18 mm (No.16)	50 a 85
0.60 mm (No.30)	25 a 60
0.30 mm (No.50)	10 a 30
0.15 mm (No.100)	2 a 10



Figura 2. Recipientes con agregado fino (arena), separado por su granulometría.

#### 2.2.3 Probetas

Se elaboraron las probetas siguiendo los procedimientos normados para la mezcla de los materiales en máquina, como puede verse en la figura 3. Esto, de acuerdo a la norma ASTM C 305 la cual proporciona las pautas para la mezcla mecánica de pastas de cemento y morteros de consistencia plástica.



Figura 3. Máquina de mezclado para la elaboración de pastas de cemento y mortero.

Obtenida la mezcla de la máquina, se coloca en los moldes cúbicos de 5 cm de arista (ASTM C 109) como se muestra en la figura 4 y se dejan fraguar por 24 horas, para luego desmoldarse y colocarse en una pila de curado.



Figura 4. Llenado de moldes de 5 cm de arista.

Las probetas luego de fraguar, desmoldarse y cumplir con el tiempo de curado necesario se dejan secar un par de horas, como se puede ver en la figura 5. Y luego se puede proceder a ensayo de las mismas.



Figura 5. Probetas de mortero sustitución parcial de carozo de oliva, previas a ensayar.

## 2.2.4 Ensayos.

Los ensayos se llevaron a cabo en la máquina de compresión universal que se muestra en la figura

6, la cual mide la cantidad de carga aplicada a las probetas para que éstas fallen, es decir, se fisuren o rompan. Estas pueden verse en las figuras 7 y 8.



Figura 6. Máquina universal para ensayos.



Figura 7. Probetas ensayadas a compresión.



Figura 8. Probeta ensayada compresión, con un fallo demarcado.

## 3. Resultado y discusiones

Los resultados obtenidos de los diversos ensayos a compresión corresponden al promedio de las tres probetas, lo cual incluye tanto a las probetas patrón, como a las probetas con sustitución parcial de carozo de oliva de 10 y 20%; estos se muestran en la tabla 2, a continuación:

Tabla 2.	Resultados	de probetas a	a compresión con
	sustitución	parcial del 10	0 y 20%.

Muestra Resistencia a los 7 días (Kg)		Resistencia a los 14 días (kg)	Resistencia a los 28 días (kg)
Patrón	7,237	7,450	11,617
Sustitución de 10% 3,440		3,545	4,545
Sustitución de 20%	1,190	1,850	2,040

Para una mejor apreciación, los resultados se muestran en la figura 9; observándose evidentemente baja resistencia a la compresión con respecto a la muestra patrón, siendo esta 2.5 veces más resistente que la muestras con sustitución del 10% y hasta 5 veces más resistente que la muestra con sustitución del 20%. Pero, sin embargo, la muestra con 10% de sustitución también presenta un crecimiento exponencial en su resistencia.



Figura 9. Comparación de la resistencia obtenida de los morteros con sustitución parcial.

Otro de los aspectos que cabe recalcar, es el hecho de que se obtuvo hasta un 8% más de volumen en la mezcla, lográndose una menor densidad, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Densidad del mortero con sustitución del 10 y 20%.

Muestra	Densidad promedio (gr/cm3)
Patrón	2.25
Sustitución de 10%	1.83
Sustitución de 20%	1.61

También se obtuvieron otros datos relevantes como el volumen de agua adicional que la mezcla absorbe debido al carozo triturado. Este se muestra en la figura 10.



Figura 10. Relación ml de agua y gr de carozo.

#### 4. Conclusiones

La muestra con sustitución parcial del 10% de carozo de oliva obtuvo en promedio un 60% menos de resistencia a la compresión con respecto a la muestra patrón (100%), esto debido a que el carozo absorbe agua de la muestra y al secarse genera vacíos internos en la probeta, disminuyendo considerablemente su resistencia. Y las probetas con 20% de sustitución parcial de arena por carozo de oliva, obtuvieron en promedio un 80% menos de resistencia a la compresión respecto al mortero patrón; por lo que se considera demasiado frágil.

A pesar de que el mortero con 10% de sustitución tiene resistencia relativamente baja, este puede utilizarse con fines no estructurales, como el repello (estuco) en paredes. Y los vacíos dejados por el carozo de olivo pueden ayudar en los aspectos térmicos, debido a que pueden permitir la circulación de aire; sustituyendo al aditivo inclusor de aire tradicional, pero siendo este de manera natural. Además de generar en promedio 8% más de volumen de mezcla.

Por lo cual el uso del carozo de aceituna puede ser una solución ambientalmente sostenible, ya que su reutilización como árido fino con aditivo en morteros de cemento, brindaría una alternativa de solución al problema de su disposición final y a la vez producir un material de construcción funcional y bajo norma.

#### 5. Referencias:

Roig, A.; Cayuela, M. L.; and Sanchez-Monedero, M.A. (2006). *An overview on olive mill wastes and their valorisation methods*. Waste Management, vol. 26, No 9, pp. 960-969.

Barreca, F. and Fichera, C.R. (2013). Use of olive stone as an additive in cement lime mortar to improve thermal insulation. Energy and Buildings, vol. 62, pp. 507–513.

Zheng, W.; Sharma, B. K.; and Rajagopalan, N. (2010) *Using Biochar as a Soil Amendment for Sustainable*. Illinois Department of Agriculture. Illinois, USA.

Norma IRAM 50.000. (2000). Cemento. Cemento para uso general. Composición, características, evaluación de la conformidad y condiciones de recepción.

Mansour–Benamar, M.; Savoie, J.M.; and Chavant, L. (2013). *Valorization of solid olive mill wastes by cultivation of a local strain of edible*  *Mushrooms*. C. R. Biologies, vol. 336, No 8, pp. 407–415.

Guevara, G; Hidalgo, C; Pizarro, M; Rodríguez, I; Rojas, L; Segura, G. (2011). *Efecto de la variación agua/cemento en el concreto*. Tecnología en Marcha. Vol. 25, N°2, pp. 80-86.

Sanjuán M.A. y Yepes S. (2004). *Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland*. Primera edición. Publicaciones de la Universidad de Alicante, España.

Benítez, A. y Muñoz Iglesias, S. (2000). *El uso de ecomateriales y residuos para la producción de materiales de la construcción*. Universidad de Holguín, Cuba.

Muciño A. y Santa Ana P. (2017). *Practica 8: GRANULOMETRÍA DE LA ARENA*. Publicaciones UNAM, México.

ro

ASTM C 150. (2007). Historical Standard: Especificación Normalizada para Cemento Portland.

ASTM C 1157. (2008). Historical Standard: Standard Performance Specification for Hydraulic Cement.

Sánchez, P. y Ruiz, M. V. (2006). *Production of pomace olive oil*. Grasas y Aceites. Enero – Marzo, 47-55. ISSN. 0017-3495.

ASTM C 136.(2005). Historical Standard: Standard test method for the granulometric determination of fine and coarse aggregates.

Rodríguez, G.; Lama, A.; Rodríguez, R.; Jiménez, A.; Guillén, R.; Fernández-Bolaños, J. (2008). *Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds*. Bioresource Technology, Vol. 99, pp. 5261-5269.

ASTM C 270. (2019). Standard Specification for Mortar for Unit Masonry.

Hai Alami, A. (2010). *Experiments on olive husk-addition to masonry clay bricks on their mechanical properties, and their application and manufacturability as an insulating material.* Advanced Materials Research, Vols. 83-86, pp. 874-880.

ASTMC109 / C109M - 20b. (2020). Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50 mm] Cube Specimens).

Al-Masaeid, H.R.; Hamed, M.M.; and Khedaywi, T.S. (1994). *Empirical evaluation of olive husk in asphalt binder and bituminous concrete*. Transportation Research Record Journal of the Transportation Research Board, Vol. 1436, pp. 124-132.

ASTM C125-15b.(2020). Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates.

ASTM C33.(1993). Standard Specification for Concrete Aggregates.

ASTM C 305. (2020). Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency.

# 12TCQA - Biomateriales constructivos: Reutilización de cáscaras de naranja con micelio de *Pleurotus ostreatus*

# Constructive biomaterials: Reuse of orange peels with *Pleurotus* ostreatus mycelium

Natalia Fernandez<sup>1</sup>, Ana V. Basso<sup>2\*</sup>, Rosana Gaggino<sup>1</sup>, Jerónimo Kreiker<sup>1</sup>, María Josefina Positieri<sup>,3</sup>, Alejandra Omarini<sup>2</sup>, Julio Zygadlo<sup>,2</sup>.

1. CEVE AVE-CONICET. Igualdad 3585, Villa Siburu, Córdoba. 2. IMBIV-CONICET. Av. Velez Sarsfield 1666, Córdoba. 3. CINTEMAC-UTN. M. M. López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba. \*abasso@unc.edu.ar

# Resumen

La creciente contaminación ambiental, sumado al inminente agotamiento de recursos, hacen importante la búsqueda de materiales constructivos alternativos provenientes de fuentes renovables, que contemplen el reciclaje de residuos y resulten biodegradables. Una alternativa son los materiales cultivados a base de micelio de hongos filamentosos. Por otro lado, uno de los residuos orgánicos más abundantes en la Argentina provenientes de la industria citrícola, son las cáscaras de naranja. El objetivo de este trabajo es utilizar la cáscara de naranja en mezclas para el cultivo de biomateriales con micelio de *Pleurotus ostreatus* y estudiar su desempeño técnico. Para ello, se utilizaron diferentes concentraciones de cáscara de naranja, papel, cartón y micelio de hongo para la elaboración de probetas de ensayo. Se obtuvo un biomaterial de densidad diez veces mayor al poliestireno expandido. Se determinó que el porcentaje de contracción por secado fue entre el 28 y el 42%. Las ventajas de este biomaterial son pertenecer a la química verde y a un diseño de economía circular. En conclusión, estos residuos utilizados como sustrato, son adecuados para promover el crecimiento del micelio y muestran un potencial uso para elementos con aplicaciones constructivas.

Palabras clave: Cáscara de naranja; Micelio; Reutilización de residuos; Material constructivo.

# Abstract

The growing environmental pollution, coupled with the imminent depletion of resources, makes it important to search for alternative construction materials from renewable sources, which include waste recycling and biodegradability. One alternative are materials cultivated from filamentous fungi mycelium. On the other hand, one of the most abundant organic wastes in Argentina from the citrus industry are orange peels. The objective of this work is to use orange peels in mixtures for the cultivation of biomaterials with *Pleurotus ostreatus* mycelium and to study their technical performance. For this purpose, different concentrations of orange peel, paper, cardboard and mushroom mycelium were used to prepare test trials. As a result, a biomaterial with ten times more density than expanded polystyrene was obtained. The percentage of shrinkage due to drying was between 28 and 42%. The advantages of this biomaterial are that it belongs to green chemistry and to a circular economy design. In conclusion, these wastes used as substrate are suitable to promote mycelium growth and show a potential use for elements with constructive applications.

Keywords: Orange peel; Mycelium; Waste reuse; Construction material.

# 1. Introducción

La sociedad se enfrenta a dos grandes contradicciones: la disminución de recursos y la creciente generación de residuos de forma simultánea (Coma et al., 2017). Los materiales constructivos tradicionales y predominantes son obtenidos a base de recursos no renovables, provocando el deterioro del planeta y agravando esta problemática. Una alternativa que se está desarrollando en las últimas décadas, es el desarrollo de materiales constructivos a base de reutilización de residuos orgánicos (Valero et al., 2013; Moreno Guzmán, 2018), como lo es el caso de materiales obtenidos por biofabricación con micelio de hongos filamentosos (Elsacker et al., 2020). Además de ser sostenibles, son materiales más económicos que los materiales de construcción sintéticos derivados del petróleo (Bhat et al., 2018).

Por otro lado, para reducir la dependencia de los recursos no renovables y mitigar el cambio climático, se deben proponer modos de producción y cadenas de economía alternativas a la economía lineal (extraer, producir, desechar). En oposición, la economía circular cierra los bucles en los procesos de fabricación industrial y minimiza los residuos. Entendiendo a la economía circular como forma de pensar distinta, una filosofía del diseño (Ellen Macarthur, 2013). Este modelo otorga al residuo un papel dominante y se sustenta en la reutilización inteligente del desperdicio, sea este de naturaleza orgánica o de origen tecnológico, en un modelo cíclico que imita a la naturaleza y se conecta con ella. Bajo este enfoque, el residuo pierde su condición de tal y se convierte en la materia prima "alimentaria" de los ciclos naturales o se transforma para formar parte de nuevos productos tecnológicos, con un mínimo gasto energético. Las ventajas de su aplicación son evidentes, ya que formula el crecimiento de la economía con sustentabilidad ambiental (Lett, 2014).

Alineado con estos postulados se encuentra la economía de base biológica, la cual pretende sustituir los recursos y procesos basados en fósiles por alternativas sostenibles que aprovechen la biomasa renovable para la generación de productos utilizados en nuestra vida cotidiana (Cerimi *et al.*, 2020). Este es el caso de la utilización de residuos agrícolas, los cuales requieren un mínimo de energía para su producción y que son completamente biodegradables (Bracco, 2018). Una tendencia actual en biotecnología es la utilización de hongos para la producción de

utilización de hongos para la producción de biomateriales (Cerimi *et al.*, 2020). El micelio de hongo filamentoso se compone principalmente de polímeros naturales como quitina, celulosa, y proteínas mayormente, por lo que es un material fibroso polimérico natural (Haneef *et al.*, 2016). Debido al rápido crecimiento de estas especies, es posible producir grandes cantidades de micelio con una tecnología sencilla y de bajo costo. Hasta ahora, el micelio ha sido explotado principalmente por una empresa estadounidense, que utiliza biomasa sin procesar ligada con micelio para la producción de estructuras espumosas, pero todavía hay mucho espacio para mejorar y seguir desarrollando los materiales basados en micelio (Haneef *et al.*, 2016).

Los hongos se alimentan degradando los complejos estructurales de los residuos vegetales (lignina, hemicelulosa y celulosa) mediante un sistema enzimático específico y transformándolos en moléculas simples, fáciles de absorber (González Matute et al., 2014). Considerando el elevado contenido de fuentes de carbono lignocelulósicas que presentan los desechos agroindustriales, resulta de gran interés analizar las posibilidades de uso de estos residuos como sustrato para el cultivo y producción de hongos comestibles, especialmente hongos de pudrición blanca, debido a que durante su crecimiento y desarrollo degradan celulosa, hemicelulosa y lignina (Chang & Miles 2004, Jaramillo Mejia & Albertó, 2012). La lignocelulosa es el principal componente de la pared celular de las plantas, esta biomasa producida por la fotosíntesis es la fuente de carbono renovable más prometedora para solucionar los problemas actuales de energía y materias primas (Lopez et al., 2008; Alvarez Castillo et al., 2012; Gallo-Corredor et al. 2019). En síntesis, el hongo se alimenta de las partes lignocelulósicas de los residuos orgánicos los cuales se denominan sustrato.

Son muy escasas las experiencias en donde se ha utilizado restos de la industria de jugo de fruta para el crecimiento de especies de hongos comestibles. Por ejemplo, el caso de Pleurotus ostreatus (P. Kumm), Fam. Pleurotaceae sobre orujo de pera para obtener girgolas (Buglione et al., 2017). Este antecedente sólo explora la posibilidad de producir alimentos. Por otro lado, en el campo de estudio de la ingeniería de materiales, apenas existe un antecedente en donde se informa la densidad en seco de los materiales a base de micelio, utilizando el hongo Trametes versicolor (L. Lloyd), Fam. Polyporaceae, y como sustrato, cinco tipos diferentes de fibras (cáñamo, algodón, lino, madera blanda, paja) con variados procesamientos de las fibras (sueltas, picadas, polvo, precomprimido y estopa) (Elsacker et al., 2019). Otro antecedente, es la utilización de cáscaras de naranja para la fabricación de tableros prensados por termocompresión (Vitale et al., 2021) en donde se obtienen placas sin adición de productos químicos, ni micelio de hongos como ligante.

En búsqueda de ampliar las opciones de sustrato con alto contenido lignocelulósico y en pos de disminuir y revalorizar los residuos orgánicos, en este trabajo propone utilizar la cáscara de naranja y explorar su potencialidad como producto biotecnológico. Este residuo nunca fue utilizado combinado con micelio de hongos para la producción de elementos constructivos, por lo cual esta propuesta es novedosa.

La naranja dulce (Citrus sinensis, Fam. Rutaceae) es la fruta más cultivada y representa alrededor del 50-60% de la producción total de cítricos en el mundo. En 2016, se produjeron mundialmente más de 124 millones de toneladas de cítricos. Alrededor del 50-60% de estos se consumen como fruta fresca, y el 40-50% restante se destinaron a la transformación industrial (FAO, 2017). Esta producción supone una enorme cantidad de residuos; si se tiene en cuenta que el 50% se compone de cáscaras, los residuos producidos ascienden a unos 3,4 millones de toneladas. Los residuos del procesado de cítricos han sido objeto de diferentes estudios de valorización con el objetivo de buscar un uso alternativo de este subproducto que pueda aumentar su demanda en el mercado y su valor económico (Vitale et al., 2021). En la Argentina se producen más de 3 mil toneladas de cítricos anuales (Federcitrus, 2018). Esta industria genera una gran cantidad de residuos, constituidos principalmente por cáscaras y representando aproximadamente el 50% del peso de la fruta. La disposición final de estos desechos mayormente es en terrenos de sacrificio, rellenos sanitarios, compostaje o basurales a cielo abierto, lo que produce efectos adversos para el medio ambiente. Esta situación, genera la necesidad de analizar alternativas para valorizar estos residuos orgánicos obtenidos en la industrialización de los cítricos, en diversas actividades tales como fabricación de pellets (Verma et al. 2012; Cameron et al. 2016; Cypriano, 2018); biocombustibles (Negro et al. 2018; Panahi et al. 2019; Tomita et al. 2019); utilización en la industria del papel (Siles López et al. 2010); obtención de alimentos con un valor nutricional añadido (Sharma et al. 2017; de Souza et al. 2018; Oduntan et al. 2019) y en menor medida, para la obtención de aceites esenciales para la industria farmacéutica y cosmética (Gavahian et al. 2019).

Este trabajo apunta a reutilizar residuos orgánicos citrícolas como aditivo a las mezclas lignocelulósicas en materiales constructivos orgánicos de potencial uso como aislantes térmicos.

El **objetivo** general de este trabajo es obtener biomateriales para la producción de probetas de ensayo a base de mezclas de estos residuos con micelio del hongo filamentoso *Pleurotus ostreatus*. Específicamente, determinar si el residuo cáscara de naranja es buen sustrato en estas mezclas; y por último, caracterizar las propiedades físicas del material obtenido, como densidad y contracción por secado.

## 2. Materiales y métodos

Para la elaboración de estas probetas se utilizaron diferentes cantidades de: cáscaras de naranja frescas, libre de pesticidas, previamente esterilizadas químicamente con óxido de cal 8%; residuos de cartón y papel triturados hasta un tamaño entre 0-10 mm esterilizados en autoclave a 126°C durante 15 minutos, y semillas con micelio de Pleurotus ostreatus en grano de avena (Marca PROFUNGA). Para garantizar la homogeneidad de las mezclas, las cáscaras de naranja fueron recogidas del mismo lugar, y el inóculo utilizado fue comprado del mismo proveedor y proveniente de la misma partida. Las diferentes formulaciones fueron contenidas en moldes prismáticos de madera de 35,0 x 35,0 x 7,0 cm, recubiertos por papel aluminio para evitar la adherencia del organismo y tapas de vidrio de 3 mm de espesor. Los moldes se incubaron en cámara de crecimiento en condiciones de oscuridad a temperatura 25°C y humedad del 80% constantes. El tiempo de incubación promedio fue de 30 días hasta obtener las mezclas totalmente cubiertas de micelio. Es importante mencionar, que para la obtención de biomateriales, el período de incubación no debe exceder el tiempo en que se observa la superficie colonizada por el micelio, para evitar la aparición de primordios, el primer componente visible del fruto de un hongo que puedan hacer uso del volumen del sustrato para su crecimiento. Luego, las muestras fueron secadas en estufa a 105°C hasta alcanzar masa constante.

Para el cálculo de la densidad de las probetas obtenidas, se realizó una medición geométrica y un masado (ecuaciones 1 y 2). Las variables se midieron; Volumen (V) en cm<sup>3</sup>, distancia (*d*) en cm, masa (m) en g y densidad ( $\delta$ ) en Kg/m<sup>3</sup>. Para el cálculo de Contracción por secado (CPS) se utilizaron las siguientes ecuaciones y variables; Volumen inicial (*Vi*) es el volumen de la probeta obtenido luego del incubado; Volumen final (*Vf*) es el volumen de la probeta luego de ser secado en estufa. Se determinó la diferencia de volúmenes (ecuación 3) y, por último, se calculó su relación porcentual con el volumen inicial (ecuación 4).

Volumen (V) = $d1 \cdot d2 \cdot d3$	(1)
Densidad ( $\delta$ ) = $m / V$	(2)
Diferencia ( $\Delta V$ ) = $Vi - Vf$	(3)
$CPS(\%) = (\Delta V / Vi) \cdot 100$	(4)

#### 3. Resultados y Discusión

Para el cultivo de probetas, se diseñaron cuatro formulaciones diferentes y un blanco o mezcla patrón. Denominamos como blanco (M0) a la formulación que no contiene cáscaras de naranja en su composición. El blanco estuvo compuesto sólo por residuos de cartón y papel (90%) y de la cepa seleccionada (*P. ostreatus*) en un 10%. Para

determinar si la cáscara de naranja es un buen sustrato se modificó su porcentaje en cada formulación. Las formulaciones que se utilizaron se muestran en la Tabla 1. El porcentaje de cáscara de naranja fue de; 0% (M0), 25% (M25), 50% (M50), 75% (M75), y 90% (M90). En todos los casos el contenido de inóculo de *P. ostreatus* se mantuvo constante (10%) y se ajustaron las cantidades de papel y cartón para obtener probetas del mismo tamaño y masa final. Todas las probetas se cultivaron por duplicado.

Tabla 1. Formulaciones en porcentajes de componentes

Probeta	Cáscara de naranja	Sustrato húmedo de papel	Pleurotus ostreatus	Total
M0	0%	90%	10%	100%
M25	25%	65%	10%	100%
M50	50%	40%	10%	100%
M75	75%	15%	10%	100%
M90	90%	0%	10%	100%

El tiempo de cultivo de las probetas fue de 30 días en condiciones controladas de temperatura y humedad (25°C y 80%). Se detuvo el crecimiento al alcanzar el cubrimiento total de micelio sobre la superficie de las probetas Este comportamiento se muestra en la Figura 1, a continuación, en la cual se ve como un manto blanquecino recubre la superficie de los residuos estériles.



Figura 1. Incubado de M50 y M75 a) Día 1 b) Día 26.

Al finalizar el tiempo de incubación y crecimiento del micelio fúngico, se procedió a medir las dimensiones de las probetas y sus masas previo al secado en estufa. Se repitieron estas mediciones luego del secado a 105°C hasta llegar a masa constante como indicador de pérdida total de humedad. Se obtuvieron probetas de aspecto blanquecino, livianas y con un persistente aroma a naranja debido a sus aceites esenciales. Se muestra en la Figura 2, las probetas obtenidas antes y después del secado en estufa.



Figura 2. Probeta M25 obtenida luego de 30 días de incubación. a) Antes del secado. b) Después del secado.

Se observó que el micelio coloniza las superficies de las probetas formando una especie de recubrimiento exterior, actuando como ligante en el centro. Otra característica observada es que las formulaciones M0, M25 y M50 se desgranaron menos que las de alto contenido de cáscara de naranja. En términos generales, los volúmenes y densidades de las probetas disminuyeron considerablemente después del secado en estufa, Figura 3 y 4.



Figura 3. Volúmenes antes y después del secado.

Como se muestra en la Figura 4, las densidades promedio de las probetas obtenidas decae en un 50% aproximadamente. Este valor nos da la información del alto contenido de humedad original y de lo poroso que resulta el material final.



Figura 4. Densidades antes y después del secado.

Para el análisis de la densidad de este nuevo material, se lo comparó con el material Telpor (marca comercial), el cual es un plástico poroso fabricado a base de poliestireno expandido (EPS según sus siglas en inglés). El poliestireno expandido es hasta el presente un material muy utilizado por su excelente aislación térmica, liviandad, durabilidad y bajo costo. Se utiliza principalmente para placas constructivas y para embalajes de alimentos, además de otras aplicaciones. Sin embargo, su forma de producción es cuestionable porque usa recursos naturales no renovables, ya que es un plástico derivado del petróleo, y emite gran cantidad de clorofluorocarbonos (CFC) a la atmósfera, con alta huella ecológica.

El telpor o *telgopor* se encuentra en el mercado en versiones de planchas y bloques con densidades aparentes nominales de; 10, 15, 20, 25, 30 y 40 Kg/m<sup>3</sup>, ordenadas de baja a alta densidad (Telpor, sf.) Las densidades finales de todas las formulaciones probadas y obtenidas en este trabajo de investigación han sido menores a 200 Kg/m<sup>3</sup> (Figura 4). Esta densidad es de un orden de magnitud mayor que los EPS-alta densidad por lo cual se esperaría que sea menor su capacidad de aislación térmica, pero presentando una ventaja considerable, este material es biobasado y no tiene las desventajas para el medio ambiente que presenta el poliestireno expandido.

Los materiales biobasados o de base biológica se refieren a productos que consisten principalmente en una sustancia (o sustancias) derivadas de la materia viva (biomasa) y que se producen de forma natural o se sintetizan, o pueden referirse a productos fabricados mediante procesos que utilizan biomasa (Curran, 2010). Además de biodegradable y producido en condiciones suaves características de la química verde (Pájaro Castro & Olivero Verbel, 2011) a diferencia del EPS comercial que es un plástico y se lo considera dentro de los materiales poco recomendables para su producción ya que no se degradan.

Finalmente, con los datos obtenidos de volúmenes antes y después del secado, se calculó la contracción por secado (CPS) de las probetas como porcentajes en relación al volumen inicial. Estos resultados se muestran en la Tabla 2. Se observó que la CPS fue mayor en las formulaciones que contenían mayor cantidad de cítricos, y menor en las que contenían mayor porcentaje de cartón y papel en su composición. Esto se podría deber a que la cáscara de naranja no estaba triturada de igual manera que el papel y cartón, por lo tanto, se generaban espacios mayores, que al momento de ser secado éstos se contraen, provocando una disminución mayor en aquellas que mayor cantidad de naranja tenían originalmente. Queda pendiente explorar posibilidades de granulometría para los residuos cítricos.

Tabla 2. Contracción	por secado (	(CPS)	)
----------------------	--------------	-------	---

Formulación	Vi [cm <sup>3</sup> ] promedio	Vf [cm <sup>3</sup> ] promedio	ΔV [cm <sup>3</sup> ] promedio	CPS [%]
MO	1852,5	1291,8	560,8	30
M25	1670,1	1198,0	472,1	28
M50	1626,9	1046,8	580,1	36

M75	1506,6	878,4	628,2	42
M90	1297,2	749,9	547,3	42

#### 4. Conclusiones

El logro de este trabajo es, en primer lugar, la obtención de un biomaterial de ensayo a base de cáscaras de naranja y micelio de hongo con potencial uso en construcción.

Sobre la utilización de residuos citrícolas: Se evidenció que el método de esterilización química funcionó para el tratamiento de restos citrícolas, ya que no se observó contaminación en los cultivos. Las cáscaras de naranja resultaron adecuadas como sustrato para el cultivo de hongos, ya que el crecimiento del micelio no se vio inhibido pese al alto contenido de aceites esenciales. Una observación, que será tenida en cuenta es que, durante el proceso de preparado de mezclas, en el caso de las cáscaras de naranja, la cal precipita en el fondo del recipiente en el que se realizaba la inmersión, lo cual puede ser un factor para que algunas cáscaras queden mejor esterilizadas que otras. Este aspecto puede mejorarse con un equipamiento mezclador, como por ejemplo el uso de una hormigonera para este paso en el pretratamiento.

*Sobre el crecimiento del hongo:* El hongo creció y se desarrolló en cuatro semanas mediante este protocolo. La biomasa proveniente de la industria de cítricos puede valorizarse como sustrato de cultivo de hongos comestibles. El micelio producido en la mezcla de cítricos y papel es un buen ligante para la obtención de biomateriales.

Sobre las características del biomaterial: Las densidades promedio de las probetas húmedas están comprendidas entre los valores 390- 450 Kg/m<sup>3</sup>, y en las probetas secas, entre los 137-186 Kg/m<sup>3</sup>. En cuanto a la contracción por secado, las probetas pierden entre un 30 y un 42% de su volumen, siendo mayor la pérdida de volumen para las formulaciones con mayor porcentaje de cítricos. Esta característica debe ser tenida en cuenta para el diseño de componentes constructivos y su respectiva moldería. Para las probetas en las que se observó desgranamiento y pérdida de material, queda pendiente explorar posibilidades de diferentes granulometrías para los residuos cítricos.

Como conclusión general, el material obtenido presenta características amigables con el medio ambiente, ya que utiliza recursos renovables para su fabricación, es biobasado, no deja residuos y puede volver a ser absorbido por la naturaleza cuando termine su vida útil. Es potencialmente aplicable en placas para aislación térmica en cerramiento de viviendas, livianas y resistentes. Se espera como próximo paso realizar ensayos normalizados en laboratorios sobre el material obtenido, para determinar si cumple con las propiedades requeridas por la normativa de nuestro país para el uso propuesto.

# 5. Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado con subsidios del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Queremos agradecer al Dr. Lucas E. Peisino y a la D.I. Vanina Greppi, ya que sin su aporte en el diseño y la construcción de la cámara incubadora con ambiente controlado, no hubiera sido posible el desarrollo de los biomateriales fúngicos. Especial agradecimiento a la Arq. Fernanda Etchepareborda por la donación de naranjas libres de pesticidas. La Arq. Fernandez, además agradece a CEVE-AVE CONICET por la beca doctoral otorgada. Este trabajo forma parte del Proyecto CPW Biorefinery (2nd ERANet LAC Joint Call - ELAC2015/T03-0579), MOPSACI (MINCyT-BMBF Bioeconomy015/02).

# 6. Referencias

Álvarez-Castillo, A., García-Hernández, E., Domínguez-Domínguez, M. M., Granandos-Baeza, J., Aguirre-Cruz, A., & Morales-Cepeda, A. (2012). Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos. Revista Iberoamericana de polímeros, 13(4), 140-150.

Bhat, T., Jones, M., Kandare, E., Yuen, R., Wang, C. H., & John, S. (2018, June). Biomass and Waste-derived Sustainable Mycelium Composite Construction Materials with Enhanced Fire Safety. In 18th European Conference on Composite Materials, ECCM 2018. Applied Mechanics Laboratory.

Bracco, A. R. (2018, September). Biotechnology Revolution: How Mushrooms Will Save the World, One Module at a Time. In National Conference on the Beginning Design Student (Vol. 34, No. 1).

Buglione, M. B., Filippi, M., Martínez, D. A., Agüero, M. S., & Rodríguez, G. (2017). Caracterización química del orujo de pera sometido a biotransformación por pleurotus ostreatus. In XVI Congreso de Ciencia y Tecnología de los Alimentos-CYTAL 2017.

Cameron, R., Chau, H., & Manthey, J. (2016). J. Chem. Technol. & Biotechnol., 91(10), 2597-2606.

Coma, M., Martinez-Hernandez, E., Abeln, F., Raikova, S., Donnelly, J., Arnot, T. C., ... & Chuck, C. J. (2017). Organic waste as a sustainable feedstock for platform chemicals. *Faraday discussions*, 202, 175-195.

Cerimi, K., Akkaya, K. C., Pohl, C., Schmidt, B., & Neubauer, P. (2019). Fungi as source for new

bio-based materials: a patent review. Fungal biology and biotechnology, 6(1), 1-10.

Cypriano, D., da Silva, L., & Tasic, L. (2018). Waste management, 79, 71-78.

Curran, M. A. (2000). Biobased materials. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1-19.

de Souza, C. B., Jonathan, M., Saad, S. M. I., Schols, H. A., & Venema, K. (2018). Characterization and in vitro digestibility of byproducts from Brazilian food industry: Cassava bagasse, orange bagasse and passion fruit peel. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, *16*, 90-99.

Elsacker, E., Vandelook, S., Brancart, J., Peeters, E., & De Laet, L. (2019). Mechanical, physical and chemical characterisation of mycelium-based composites with different types of lignocellulosic substrates. PLoS One, 14(7), e0213954.

Elsacker, E., Vandelook, S., Van Wylick, A., Ruytinx, J., De Laet, L., & Peeters, E. (2020). A comprehensive framework for the production of mycelium-based lignocellulosic composites. Science of The Total Environment, 725, 138431.

Ellen Macarthur Foundation (2013). The circular model: an overview. Recuperado de http://www. ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy/circular-economy/the-circular-model-an-overview.

FAO. Citrus Fruit Fresh and Processed Statistical Bulletin 2016; FAO: Rome, Italy, 2017.

Federcitrus (2018). Actividad Citrícola Argentina. Buenos Aires: Federación Argentina del Citrus.

Gallo-Corredor, J. A., & Sarria-Villa, R. A. (2019). Aprovechamiento integral de residuos lignocelulósicos. Journal de Ciencia e Ingeniería, 11(1), 41-49.

Gavahian, M., Chu, Y. H., & Mousavi Khaneghah, A. (2019). Recent advances in orange oil extraction: An opportunity for the valorisation of orange peel waste a review. *International Journal of Food Science & Technology*, 54(4), 925-932.

González, E. M. (2012). Arquitecturas biosintéticas. Lo vivo, lo no-vivo, y su hibridación como estrategia para la acción arquitectónica en el cambio de siglo (Doctoral dissertation, Universidad de Sevilla).

Haneef, M., Ceseracciu, L., Canale, C., Bayer, I. S., Heredia-Guerrero, J. A., & Athanassiou, A. (2017). Advanced materials from fungal mycelium: fabrication and tuning of physical properties. Scientific reports, 7(1), 1-11.

Jaramillo Mejía S. y Albertó E. (2012). El despunte de caña de azúcar, sustrato altamente eficiente para

la producción de Pleurotus ostreatus. En Hongos Comestibles y Medicinales en Iberoamérica: investigación y desarrollo en un entorno multicultural (Sánchez J.E. y Mata G., eds.). Tapachula. Editorial El Colegio de la Frontera Sur México, pp. 155-161

Lett, L. A. (2014). Las amenazas globales, el reciclaje de residuos y el concepto de economía circular. Revista argentina de microbiología, 46(1), 1-2.

López, F., Martínez, A. A., Caparrós, S., García, M. M., Pérez, A., & Velasco, G. G. (2008). Aprovechamiento energético e integrado por fraccionamiento de biomasa lignocelulósica forestal y agroindustrial. Boletín Informativo CIDEU, (5), 7-19.

Matute, R. G., Figlas, D., Devalis, R., Delmastro, S., & Curvetto, N. (2002). Sunflower seed hulls as a main nutrient source for cultivating Ganoderma lucidum. Micología aplicada internacional, 14(2), 19-24.

Moreno Guzmán, J. (2018). Reutilización de residuos agrícolas para la fabricación de materiales de construcción: caracterización física y mecánica.

Negro, V., Ruggeri, B., & Fino, D. (2018). Waste and biomass valorization, 1-7.

Oduntan, A., & Arueya, G. (2019). Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre, 17, 100172.

Pájaro Castro, N. P., & Olivero Verbel, J. T. (2011). Química verde: un nuevo reto. *Ciencia e ingeniería Neogranadina*, 21(2), 169-182.

Panahi, H. K. S., Dehhaghi, M., Aghbashlo, M., Karimi, K., & Tabatabaei, M. (2019). Renewable Energy, ASAP.

Sharma, K., Mahato, N., Cho, M., & Lee, Y. (2017). Nutrition, 34, 29-46.

Siles López, J., Li, Q., & Thompson, I. (2010). Biotechnol., 30(1), 63-69.

Telpor (s.f.) ¿Cómo comprar EPS (telgopor)?. Disponible en: <u>http://telpor.com.ar/comprar-eps/</u> Último acceso: 29 de Octubre de 2021.

Tomita, H., Okazaki, F., & Tamaru, Y. (2019). AMB Express, 9(1), 1.

Valero-Valdivieso, M. F., Ortegón, Y., & Uscategui, Y. (2013). Biopolímeros: avances y perspectivas. *Dyna*, 80(181), 171-180.

Verma, V. K., Bram, S., Delattin, F., Laha, P., Vandendael, I., Hubin, A., & De Ruyck, J. (2012). Agro-pellets for domestic heating boilers: Standard laboratory and real life performance. *Applied Energy*, *90*(1), 17-23.

Vitale, M., Barbero-Barrera, M. D. M., & Cascone, S. M. (2021). Thermal, Physical and Mechanical Performance of Orange Peel Boards: A New Recycled Material for Building Application. Sustainability, 13(14), 7945.

# 13TCQA - Evaluación térmica y espectrofotométrica de materiales compuestos elaborados a partir de raquis de palma africana y resina termoplástica.

# Thermal and infrared evaluation of composites based on oil palm empty fruit bunch and thermoplastic resin.

Vladimir Valle<sup>1</sup>, Alex Aguilar<sup>1</sup>, Jerónimo Kreiker<sup>2</sup>, Belén Raggiotti<sup>3</sup>, Francisco Cadena<sup>1</sup>

- 1. Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- Centro Experimental de la Vivienda Económica (CEVE)-CONICET, AVE. Igualdad 3585, Córdoba, Argentina.
- Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), UTN-FRC. Maestro M. Lopez y Cruz Roja Argentina, Córdoba, Argentina.

vladimir.valle@epn.edu.ec

# Resumen

Uno de los aspectos de mayor preocupación ambiental en la industria extractora de aceite de palma, es la generación de subproductos y residuos lignocelulósicos. El aprovechamiento de estos residuos en la fabricación de materiales compuestos y su caracterización constituyen aspectos de especial interés científico. Por tanto, el presente trabajo plantea el estudio térmico y espectrofotométrico de composites elaborados a partir de residuos de raquis y resina acrílica base acuosa. Los residuos fueron secados, molidos y tamizados hasta obtener fibras con tamaño de 530 µm. Posteriormente, la fibra fue embebida en resina acrílica por medio de agitación mecánica. La fibra embebida fue secada y subsecuentemente sometida a moldeo por compresión a 80°C, 100°C, 120°C, 140°C y 160°C. Los materiales obtenidos fueron caracterizados en términos de sus aspectos espectrofotométricos y de estabilidad térmica. Los resultados del análisis termogravimétrico mostraron tres etapas de descomposición para los composites procesados a 80°C y 100°C. Para el caso de las formulaciones a 120°C, 140°C y 160°C se presentaron cuatro zonas de descomposición térmica, sin diferencias significativas entre ellas. El análisis infrarrojo evidenció el incremento de la intensidad de todas las bandas conforme aumenta la temperatura de moldeo. Este comportamiento se asocia posiblemente a productos de degradación.

Palabras clave: resina acrílica, raquis de palma africana, composites.

# Abstract

One of the mayor environmental concern in oil palm industry is both by-products and lignocellulosic wastes generation. The exploitation of those wastes in composites elaboration and characterization are aspects of special scientific interest. Herein, this study is focused on thermal and spectrophotometric evaluation of composites based on oil palm empty fruit bunch wastes and waterborne acrylic resin. Wastes were dried, milled and sieved to obtain fiber with size of 530 µm. Afterwards, fibers were imbibed with acrylic resin by mechanical stirrer. Imbibed fibers were processed using a compression molding at 80°C, 100°C, 120°C, 140°C and 160°C. Obtained samples were characterized in terms of spectrophotometric and thermal stability. The thermogravimetric results showed three decomposition steps for samples processed at 80°C and 100°C. In the case of formulations at 120°C, 140°C y 160°C, it was observed four decomposition zones without significant changes between them. Infrared analysis evidenced increasing the intensity of all bands with the processing temperature. This behavior is probably associated to degradation products.

Keywords: acrylic resin, oil palm empty fruit bunch, composites.

# 1. Introducción

El aceite de palma africana es un producto ampliamente utilizado a nivel mundial, debido a su versatilidad como materia prima en aplicaciones de cosméticos, tensoactivos, pinturas, biocombustibles, entre otras (Borasino, 2016; Sridhar y Adeoluwa, 2009).

Estadísticas mundiales sitúan a Ecuador en décimo lugar en la producción de aceite de palma africana, con un volumen que bordea las 545000 toneladas métricas (IndexMundi, 2021). Particularmente, en territorio ecuatoriano la palma africana (*Elaeis* guineensis Jacq.) es el segundo cultivo con mayor superficie sembrada. Las plantaciones de palma africana se asientan en zonas húmedo-tropicales de las provincias de Santo Domingo de los Tsáchilas, Esmeraldas, Los Ríos y Sucumbíos, con una superficie de plantación aproximada de 260.000 hectáreas. El 60% de estas plantaciones corresponde a la variedad INIAP-Tenera, híbrido entre las variedades dura y pisífera (FEDAPAL, 2017).

La extracción industrial de aceite de palma aporta con un rubro importante al producto interno bruto agrícola ecuatoriano (MCE, 2017). No obstante, asociada a esta importante actividad económica se encuentra la generación de residuos vegetales de naturaleza lignocelulósica derivados del proceso de desfrutado del racimo fresco. Estos residuos están constituidos por raquis, fibra y cuesco. El volumen de generación de residuos de raquis, en la industria ecuatoriana, sobrepasa las 800 mil toneladas métricas por año (Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables, 2015). Estos residuos son usualmente dispuestos a suelo abierto en las mismas plantaciones de palma, con los consecuentes problemas ambientales.

Investigaciones sistemáticas han demostrado la viabilidad del uso de fibras de palma en diferentes matrices poliméricas de caucho natural. polipropileno, poliestireno, poliésteres y policloruro de vinilo (Abdullah et al., 2016; Ching et al., 2014; Rozman et al., 1999, 2000, 2002; Shinoj et al., 2011; Wirjosentono et al., 2004). Durante las últimas décadas, se han reportado numerosos estudios enfocados en la elaboración de composites con fibra de palma aceitera procedente del sudeste asiático, África occidental e India (Abdullah et al., 2016; Ching et al., 2014; Rozman et al., 1999, 2000, 2002; Shinoj et al., 2011; Wirjosentono et al., 2004). A pesar de la gran cantidad de estudios realizados, la microestructura y propiedades de los residuos de palma africana pueden variar en función de factores como: especie cultivada, familia, origen, ubicación, tipo de siembra y demás requerimientos edafoclimáticos (Mohit y Arul Mozhi Selvan, 2018).

Un factor adicional que condiciona la formulación exitosa de materiales compuestos con refuerzos lignocelulósicos es la diferencia de naturaleza entre matrices hidrofóbicas y refuerzos hidrofílicos. Para solventar estas dificultades se han estudiado diversos tratamientos térmicos y fisicoquímicos a las fibras (Hodzic y Shanks, 2014; Shimpi, 2017). Sin embargo, dichos tratamientos encarecen el proceso de obtención del producto final.

Por otra parte, las resinas acrílicas, son macromoléculas que exhiben elevada estabilidad térmica y resistencia química. De igual forma, su elevada retención de color y brillo proporcionan gran versatilidad para su uso en revestimientos poliméricos destinados a la protección de elementos constructivos y sustratos marinos (Dong y Liu, 2016). La naturaleza hidrofílica de las resinas en base acuosa, permite una apropiada adherencia con fibras lignocelulósicas sin tratamientos previos (Akpan *et al.*, 2020).

Dado que los trabajos encontrados en bibliografía especializada con residuos procedentes de otras zonas geográficas, no son íntegramente adaptables a la realidad ecuatoriana y latinoamericana, se considera que la valorización de desechos lignocelulósicos de palma africana en el desarrollo de composites aún son insuficientes a nivel local y regional.

Dentro del contexto de la caracterización morfológica funcional, la técnica У de espectroscopia infrarroja permite la identificación de materiales a partir de grupos funcionales característicos. Complementariamente, el análisis termogravimétrico estudia la estabilidad térmica en términos de sus etapas de descomposición. Las dos técnicas mencionadas coadyuvan al estudio de materias primas, sustancias generadas como resultado de procesos degradativos o presencia de interacciones entre matriz y refuerzo. Es así que el objetivo del presente trabajo es el estudio de las características térmicas y espectrofotométricas de materiales compuestos elaborados a partir de residuos de raquis y resina acrílica en base acuosa.

## 2. Materiales y métodos

# Materiales

Se empleó residuos de raquis provenientes del proceso de extracción de aceite palma de la industria ecuatoriana, específicamente de la Provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas, sector La Concordia (217 msnm). La Figura 1 muestra los residuos en proceso de producción y un ejemplo del residuo empleado. Los residuos fueron recolectados y secados al ambiente por 24 horas. Posteriormente se los sometió a molienda en un molino de cuchillas

marca SHINI modelo SG-2348E (Ningbo, China) y tamizado por medio de tamiz normalizado ASTM para obtener fibras con longitud promedio de 530 µm. La composición de los residuos lignocelulósicos fue de 46% celulosa, 24% lignina y 3% extractivos (Valle *et al.*, 2021).

Como matriz polimérica se empleó resina acrílica termoplástica base acuosa SINTACRIL A-292® provista por la empresa Poliacrilart Quito, Ecuador. La densidad de la resina fue de  $1,06 \pm 0,01$  g/cm<sup>3</sup>, y la viscosidad de 0,07 Pa·s.



Figura 1. Acumulación de residuos durante procesamiento (izquierda). Residuos de raquis de palma africana de la industria ecuatoriana de extracción de aceite (derecha).

# Elaboración y caracterización de material compuesto

Para la preparación del material compuesto, la fibra de raquis fue embebida en resina acrílica mediante agitación mecánica constante a 500 rpm durante 30 min. La fibra embebida se secó a 103°C por 3 horas y finalmente se sometió a moldeo por compresión por medio de una prensa calefactada marca LAB TECH, modelo LP-S-50 (Mueang Samut Prakan, Tailandia), a 150 bar de presión por 40 min. Las temperaturas de procesamiento empleadas fueron: 80°C, 100°C, 120°C, 140°C y 160°C.

Los composites obtenidos fueron caracterizados térmicamente por medio de un equipo de análisis termogravimétrico (TGA) marca SHIMADZU, modelo TGA-50 (Kyoto, Japan) desde 20°C a 600°C, a velocidad de calentamiento constante de 10°C/min y flujo de nitrógeno de 50 mL/min. Adicionalmente, se realizó un estudio de espectrofotometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), en modo de reflectancia total atenuada. Para el efecto se empleó un espectrofotómetro marca JASCO, modelo FT/IR-C800 (Tokyo, Japan) desde 4000 a 400 cm-1, con resolución de 4 cm-1 y 20 barridos. La Figura 2

muestra el resumen de la metodología empleada en el presente trabajo.



Figura 2. Etapas para la obtención y caracterización de material compuesto.

#### 3. Resultados y Discusión

Los materiales obtenidos mostraron aspecto macroscópicamente homogéneo, de coloración café obscura y con relativa flexibilidad. Los resultados de la caracterización termogravimétrica evidenciaron pérdidas de peso totales similares en todas las formulaciones. La Tabla 1 presenta tres etapas de degradación en las formulaciones procesadas a 80°C y 100°C; en tanto que, para las de 120°C, 140°C y 160°C se evidencia cuatro zonas de descomposición. La primera etapa se atribuye a la evaporación del agua residual y solventes. La segunda se asocia al inicio de procesos degradativos correspondientes a holocelulosa. Como resultado del incremento de la temperatura se produce la ruptura de sus uniones químicas que a su vez provoca la generación de sustancias volátiles (Alias et al., 2014). En la tercera y cuarta etapas, se produce la degradación subsecuente de la celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina, extractivos orgánicos y resinas (Valle et al., 2021). A partir de los 400°C, la literatura especializada reporta la formación de carbón y su subsecuente oxidación (Ninduangdee et al., 2015). Particularmente, a temperatura de procesamiento de 80°C, se observó que la mayor pérdida de peso ocurre entre los 300°C y 450°C. Este comportamiento se modifica a temperaturas de procesamiento superiores, ya que la fracción de metilmetacrilato de la matriz favorece la formación de film sobre la superficie del refuerzo. Este comportamiento genera cierta deficiencia en la transferencia de calor a la superficie interna de la fibra. Sin embargo, en esta etapa no se produjo una pérdida significativa de peso.

Tabla 1. Comportamiento termogravimétrico de
composites a diferentes temperaturas de
procesamiento.

Temper	atura,	Pérdida de peso, % / Rango de temperatura, °C				
°C	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4		
80		2,79/37-205	6,57/205-309	75,88/309-453	-	
100	)	2,42/31-184	27,81/184-356	54,06/356-450	-	
120	)	2,34/26-202	29,91/202-353	50,03/353-438	4,31/438-598	
140	)	2,56/27-203	32,81/203-361	46,81/361-438	4,24/438-597	
160	)	3,03/24-196	28,00/196-353	51,74/353-439	2,29/439-599	

Si bien es evidente la diferencia en el número de etapas de descomposición térmica, la diferencia en la pérdida de peso total entre cada una de las formulaciones es menos significativa, lo cual muestra baja influencia de la temperatura de moldeo en la formulación del material compuesto.

Los resultados de la evaluación espectrofotométrica muestran bandas correspondientes a diferentes grupos funcionales. Los resultados generales, presentados en la Figura 3, demuestran bandas similares en todo el espectro de análisis. Sin embargo, se observa claramente un aumento progresivo de la intensidad de transmitancia de todas las bandas características del material con el incremento de la temperatura de procesamiento. Este comportamiento se debe la degradación de la pectina, celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos orgánicos, la cual se produce por efecto térmico (Valle *et al.*, 2021).



Figura 3. Espectro FTIR a diferentes temperaturas de procesamiento.

La Figura 4 muestra una ampliación de tres rangos de evaluación infrarroja. Particularmente, a 3425 cm<sup>-1</sup> se observa una banda de baja intensidad asociada probablemente a la vibración del grupo O–H. Las bandas entre 3000 cm<sup>-1</sup> y 2800 cm<sup>-1</sup> sugieren el estiramiento del grupo C–H provenientes principalmente de residuos oleosos.

Adicionalmente, las señales a 1380 cm<sup>-1</sup> y 1230 cm<sup>-1</sup> se atribuyen al enlace C–H de los grupos CH<sub>3</sub> laterales y los grupos CH<sub>2</sub> de las cadenas alifáticas de la resina acrílica. La banda de absorción a 990 cm<sup>-1</sup> es característica del enlace O–H de los grupos del ácido carboxílico (Massoud y Waly, 2014).

Por otra parte, las bandas del grupo éster a 1729 cm<sup>-1</sup> y 1164 cm<sup>-1</sup> son asociadas al C=O y C-O-C, respectivamente. Adicionalmente, las señales cercanas a 1450 cm<sup>-1</sup> sugieren la presencia de los grupos N-H y C-N. De igual manera están asociados a iones inorgánicos de  $CO_3^{2-}$  proveniente de contaminaciones del residuo de raquis. Los enlaces glucosídicos presentes en el composite son corroborados con la banda a 890 cm<sup>-1</sup> (Khalili *et al.*, 2018).



Figura 4. Ampliación de espectro FTIR a diferentes temperaturas de procesamiento: rango (a) 4000-2000 cm<sup>-1</sup>, (b) 2000-1500 cm<sup>-1</sup> y (c) 1500-750 cm<sup>-1</sup>

Desde una perspectiva general, las bandas a 898, 1029 y 1158 cm<sup>-1</sup>, confirman la celulosa de las fibras de palma, en tanto que aquellas ubicadas a 1029, 1234, 1319, 1371, 1421, 1735, 2921 y 3328 cm<sup>-1</sup> corresponde a la celulosa. Los anillos aromáticos de

la lignina se observan a1455 y 1511 cm<sup>-1</sup> (Abdullah *et al.*, 2016; Palamae *et al.*, 2017).

# 4. Conclusiones

A través del presente trabajo se corrobora la factibilidad de elaboración de materiales compuestos de matriz acrílica con refuerzo de fibras de raquis de palma africana. La caracterización termogravimétrica evidenció pérdidas totales de peso muy similares entre las formulaciones en al menos tres etapas de descomposición. A 80°C y 100°C se observaron tres etapas; sin embargo, existen cambios a partir de los 180°C de descomposición. Para 120°C, 140°C y 160°C se presentaron cuatro zonas de descomposición térmica sin diferencias significativas entre ellas.

El análisis por FTIR evidenció varios grupos funcionales correspondientes a las materias primas empleadas, así como también a productos de degradación como resultado del incremento en la temperatura de procesamiento. En forma específica, se ha observado el incremento de la intensidad de todas las bandas conforme se aumenta la temperatura de moldeo.

# 5. Agradecimiento

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por la Escuela Politécnica Nacional para la realización del proyecto PIGR 19-10 -"Aprovechamiento de desechos industriales de aceite de palma africana en el desarrollo de polímeros compostables, composites y sistemas de biofiltración".

# 6. Referencias

- Abdullah, M. A., Nazir, M. S., Raza, M. R., Wahjoedi, B. A., & Yussof, A. W. (2016).
  Autoclave and ultra-sonication treatments of oil palm empty fruit bunch fibers for cellulose extraction and its polypropylene composite properties. *Journal of Cleaner Production*, *126*, 686–697.
  - https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.107
- Akpan, E. I., Wetzel, B., & Friedrich, K. (2020). Process design for performance improvement in purely ecofriendly composites for structural applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(21), 1–14. https://doi.org/10.1002/app.48719
- Alias, N. B., Ibrahim, N., & Hamid, M. K. A. (2014). Pyrolysis of empty fruit bunch by thermogravimetric analysis. *Energy Procedia*, 61, 2532–2536. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.039

- Borasino, E. (2016). La Cadena de la Palma Aceitera en Contexto. En ¿Agroindustria en la Amazonía?: posibilidades para el desarrollo inclusivo y sostenible de la palma aceitera en el Perú (pp. 23–68).
- Ching, K. S., Ealid, M., Ching, Y. C., Haniff, M., Khalid, M., & Beg, M. T. H. (2014). Preparation and characterisation of polyvinyl alcohol/oil palm empty fruit bunch fibre composite. *Materials Research Innovations*, *18*(sup6), S6-364-S6-367. https://doi.org/10.1109/ICOSP.2014.7015295
- Dong, R., & Liu, L. (2016). Preparation and properties of acrylic resin coating modified by functional graphene oxide. *Applied Surface Science*, 368, 378–387. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.275
- FEDAPAL. (2017). *Ficha importancia palma 17*. http://www.fedapal.org/web2017/index.php/fi cha-importancia-palma-2017
- Hodzic, A., & Shanks, R. (2014). *Natural fibre* composites. Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-524-4.50015-3
- IndexMundi. (2018). *Palm Oil Production*. https://www.indexmundi.com/agriculture/?co mmodity=palm-oil&graph=production
- Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables. (2015). *Congreso Internacional Investigación, desarrollo e innovación en Sotenibilidad Energética.*
- Khalili, P., Tshai, K. Y., & Kong, I. (2018).
  Comparative Thermal and Physical Investigation of Chemically Treated and Untreated Oil Palm EFB Fiber. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 3185–3192.
  https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.01.127
- Massoud, A., & Waly, S. A. (2014). Preparation and characterization of poly (acrylic aciddimethylaminoethylmethacrylate) as amphoteric exchange resin and its adsorption properties. *Colloid and Polymer Science*, 292(12), 3077–3083. https://doi.org/10.1007/s00396-014-3335-4
- MCE. (2017). *Informe sobre el sector palmicultor ecuatoriano*. Ministerio de Comercio Exterior.
- Mohit, H., & Arul Mozhi Selvan, V. (2018). A comprehensive review on surface modification, structure interface and bonding mechanism of plant cellulose fiber reinforced polymer based composites. *Composite Interfaces*, 25(5–7), 629–667. https://doi.org/10.1080/09276440.2018.14448 32
- Ninduangdee, P., Kuprianov, V. I., Cha, E. Y., Kaewrath, R., Youngyuen, P., & Atthawethworawuth, W. (2015). Thermogravimetric Studies of Oil Palm Empty Fruit Bunch and Palm Kernel Shell: TG/DTG Analysis and Modeling. En *Energy Procedia* (Vol. 79). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.518
- Palamae, S., Dechatiwongse, P., Choorit, W., Chisti, Y., & Prasertsan, P. (2017). Cellulose and hemicellulose recovery from oil palm empty fruit bunch (EFB) fibers and production of sugars from the fibers. En *Carbohydrate Polymers* (Vol. 155). Elsevier Ltd.

https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.004

- Rozman, H. D., Lai, C. Y., Ismail, H., & Mohd Ishak, Z. A. (2000). Effect of coupling agents on the mechanical and physical properties of oil palm empty fruit bunch-polypropylene composites. *Polymer International*, 49(11), 1273–1278. https://doi.org/10.1002/1097-0126(200011)49:11<1273::AID-PI469>3.0.CO;2-U
- Rozman, H. D., Lim, P. P., Abusamah, A., Kumar, R. N., Ismail, H., & Ishak, Z. A. M. (1999). The Physical Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch (EFB) Composites Made from Various Thermoplastics. *International Journal of Polymeric Materials*, 44(1–2), 179–195.

https://doi.org/10.1080/00914039908012144

Rozman, H. D., Saad, M. J., & Ishak, Z. A. M. (2002). Modification of Oil Palm Empty Fruit Bunches with Maleic Anhydride: The Effect on the Tensile and Dimensional Stability Properties of Empty Fruit Bunch/Polypropylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(M), 827–835. https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00109-5

- Shimpi, N. G. (2017). Biodegradable and biocompatible polymer composites: Processing, properties and applications. En Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications. Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/C2015-0-05524-1
- Shinoj, S., Visvanathan, R., Panigrahi, S., & Kochubabu, M. (2011). Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 7–22. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.09.009
- Sridhar, M. K. C., & Adeoluwa, O. O. (2009). Palm oil industry residues. En *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation: Utilisation of Agro-Residues* (pp. 341–355). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9942-7\_18
- Valle, V., Baquero, P., & Rico, P. (2021). Mechanical characteristics of composites based on oil palm empty fruit bunch , modified oca starch and polyvinyl alcohol. *Journal of Composite Materials*. https://doi.org/10.1177/0021998321990735
- Wirjosentono, B., Guritno, P., & Ismail, H. (2004). Oil palm empty fruit bunch filled polypropylene composites. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 53(4), 295–306. https://doi.org/10.1080/00914030490429942

# 14TCQA - Estudio cinético de la pirólisis lenta de bio-residuos de membrillo antes y después de la extracción de pectina

# Kinetic study of slow quince bio-waste pyrolysis before and after pectin extraction

Erick Torres<sup>1</sup>, Anabel Fernandez<sup>1</sup>, Rodrigo Torres-Sciancalepore<sup>2</sup>, Daniela Asensio<sup>2</sup>, Rosa Rodriguez<sup>1</sup>, Germán Mazza<sup>2</sup>.

 Instituto de Ingeniería Química - Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan - Grupo Vinculado al PROBIEN (CONICET-UNCo). Av. Libertador San Martín (Oeste) 1109, J5400ARL, San Juan, Argentina.
 Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN (CONICET-Universidad Nacional del Comahue). Calle Buenos Aires, 1400, 8300, Neuquén, Argentina. german.mazza@probien.gob.ar.

# Resumen

Este trabajo tiene como objetivo estudiar los procesos consecutivos de extracción de compuestos de pectina con tratamiento ácido a partir de residuos de membrillo (QW) y pirólisis de los residuos libres de pectina (PFQW). El rendimiento obtenido de pectina QW fue del 0.8%. La pirólisis de QW y PFQW se llevó a cabo en un macro reactor de TG a tres velocidades de calentamiento (5, 10 y 15 K/min) y temperaturas en el intervalo de 300-1173 K bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>. La cinética de pirólisis se modeló utilizando un mecanismo de múltiples pasos a través de reacciones paralelas. Se determinaron la energía de activación, E, el factor preexponencial de Arrhenius, A, y el modelo cinético, f (α). Se realizó un análisis comparativo del comportamiento cinético de pirólisis de QW y PFQW. Los resultados indicaron que el método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) permitió obtener los mejores valores de R<sup>2</sup>, MSE y AAD. Con base en los parámetros cinéticos obtenidos, se verificó una mayor reactividad del PFQW a la pirólisis. La novedad del trabajo se centró en el análisis de procesos secuenciales para valorizar los bio-residuos de membrillo, tendiendo a la condición de residuo cero pero también en aportar información cinética valiosa.

Palabras clave: Bio-residuos de Membrillo, Extracción de Pectinas, Cinética de Pirólisis.

### Abstract

This work aims to study the consecutive processes of pectin compounds' extraction with acid treatment from quince waste (QW) and pyrolysis of the pectin-free waste (PFQW). The obtained QW pectin yield was 0.8 %. The pyrolysis of both QW and PFQW was carried out in a macro-TG reactor at three heating rates (5, 10, and 15 K/min) and temperatures in the range 300-1173 K under a N<sub>2</sub> atmosphere. The pyrolysis kinetics was modeled using a multi-step mechanism through parallel reactions. The activation energy, E, the Arrhenius pre-exponential factor, A, and the kinetic model,  $f(\alpha)$ , were determined. A comparative analysis of the pyrolysis kinetic behavior of QW and PFQW was carried out. The results indicated that the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method allowed obtaining the best R<sup>2</sup>, MSE, and AAD values. Based on the kinetic parameters obtained, a greater reactivity of the PFQW to pyrolysis was verified. The novelty of the paper focused on the analysis of sequential processes to valorize the quince bio-waste, tending to zero-waste condition but also in providing valuable kinetic information.

Keywords: Quince Bio-Waste, Pectin Extraction, Pyrolysis Kinetics.

# 1. Introducción

El aumento de la población mundial en conjunto con la demanda de alimentos y combustibles es un problema crucial en las economías con producción lineal, generando un aumento sostenido en la producción de residuos con múltiples impactos sobre los recursos naturales (Conteratto et al., 2021; Maina et al., 2017). De hecho, para el 2050 se espera que la población mundial crezca al menos un 50% acompañado de aumentos de hasta un 70% en la demanda de alimentos y un 100% en el consumo de energía. Como alternativa de desarrollo económico para reducir los efectos de esta predicción, surgieron la economía circular (en sustitución de la economía lineal) y la bioeconomía, ambas basadas en el concepto de desarrollo sostenible (Mahjoub y Domscheit, 2020).

La bioeconomía se basa en el uso de recursos biológicos renovables para producir energía, productos y materiales. Además, esta producción debe ser sostenible y minimizar las emisiones de gases de efecto invernadero y otros contaminantes (Qin *et al.*, 2021). Por otro lado, la economía circular es un modelo de producción diseñado que considera la reutilización y reciclaje de residuos en cada etapa del proceso (Qin *et al.*, 2021). Tanto los enfoques de economía circular como de bioeconomía tienen como objetivo lograr una producción sostenible de alimentos, productos, materiales, combustibles y energía con cero residuos.

Bajo los conceptos de bioeconomía y economía circular, las biorrefinerías emergen como esquemas de producción distinguidos. Una biorrefinería es esencialmente un modelo de producción en el que, de forma sostenible, todas las fracciones de biomasa se convierten en productos comerciales de valor añadido (Clauser *et al.*, 2021).

Los esfuerzos de desarrollo tecnológico y científico para la sostenibilidad están enfocados tanto en la reducción del desperdicio de alimentos como en la utilización de esos "desperdicios no evitables" (subproductos) para obtener otros bioproductos (Morone *et al.*, 2019). Actualmente, existen múltiples procesos a escala industrial para obtener a partir de residuos alimentarios, diversos productos, como compuestos bioactivos, bioplásticos o biocombustibles (Sharma *et al.*, 2021).

A partir de residuos de frutas o verduras, es posible extraer compuestos bioactivos, como polifenoles (Sette *et al.*, 2020) o pectinas (MontenegroLandívar et al., 2021; Sharma et al., 2021). Las pectinas son un conjunto de heteropolisacáridos, que se encuentran en las paredes celulares de algunos materiales lignocelulósicos, y son ampliamente utilizadas en las industrias alimentarias como emulsionantes, estabilizantes, gelificantes, entre otros. También se utilizan en la industria farmacéutica para la administración de fármacos y la formación de nanoemulsiones (Kumar et al., 2020). La pectina se obtiene mediante la extracción ácida a gran escala del orujo de manzana y la piel de los cítricos, aunque el aumento de la demanda requiere la diversificación de la fuente (Pedraza-Guevara et al., 2021). Los bio-residuos de la producción de dulce de membrillo pueden representar una fuente comercial alternativa de pectinas, va que la extracción en un medio ácido y caliente permite obtener cantidades de pectina ligeramente superiores a las obtenidas del orujo de manzana (Forni et al., 1994).

Entre las alternativas de producción en una biorrefinería, se distinguen los procesos bioquímicos y termoquímicos. Los procesos termoquímicos permiten transformar la materia prima en productos a partir de reacciones químicas llevadas a cabo a altas temperaturas (Madhu *et al.*, 2020). La pirólisis consiste en la descomposición térmica de la biomasa a altas temperaturas bajo atmósfera inerte (libre de oxígeno). A lo largo de todo el proceso, se producen varias reacciones para la formación de tres productos principales: bioaceite/alquitrán, biocarbón y gas.

La velocidad de reacción y los productos obtenidos de la pirólisis dependen del tipo de biomasa y su composición. Los procesos de extracción de biocomponentes producen cambios en la composición y organización estructural y molecular de la biomasa. Delmiro *et al.* (2021) analizaron los productos de pirólisis de microalgas antes y después de la extracción de lípidos, reportando diferencias en la composición, concluyendo que las propiedades del bioaceite obtenido después de la extracción eran de mayor calidad.

Un estudio cinético de reacciones de pirólisis implica la determinación e interpretación de los principales parámetros cinéticos. Estos parámetros son la energía de activación de la reacción, el factor pre-exponencial (según la ecuación de Arrhenius) y el modelo de reacción (expresado como función exclusiva de la conversión). Por otro lado, los procesos de pirólisis suelen proceder de acuerdo con múltiples mecanismos de reacción. Sin embargo, es posible modelar la cinética de pirólisis a través de un mecanismo de varios pasos, considerando a los biorresiduos compuestos principalmente por lignina (L), celulosa (C) y hemicelulosa (HC) (da Silva *et al.*, 2020).

En este trabajo se propone un tratamiento de valorización integral de bio-residuos de membrillo, concebido bajo los conceptos de biorrefinería y bioeconomía, mediante 1a extracción de pectinas y posterior pirólisis de los residuos sólidos. En particular, el estudio de la pirólisis de biorresiduos sólidos de membrillo antes (QW) y fracción residual después de la extracción de pectina (PFQW) se centra en la determinación de los parámetros cinéticos. Para ello, ambos residuos fueron tratados mediante un dispositivo macro-TG que permite elevar linealmente la temperatura de la muestra, en atmósfera inerte, y registrar la pérdida de masa. La Fig. 1 muestra un diagrama de flujo de las etapas involucradas en el estudio de los desechos de membrillo.



Figura 1. Diagrama lógico del estudio

### 2. Materiales y métodos

### 2.1 Materiales

Las muestras de desechos de membrillo fresco (QW) (cáscara y semillas) fueron provistas por "Dulces Pizarro S.R.L." del Departamento de Santa Lucía, Provincia de San Juan, Argentina, en 2020. Todas las muestras se almacenaron refrigeradas a 277  $\pm$  1 K en la oscuridad hasta su posterior secado, dentro de las 24 h. El contenido de humedad se analizó utilizando un analizador de humedad por infrarrojos (Radwag PMR50) con una fuente de energía halógena a una temperatura de 378 K (AOAC, 2010). El contenido de humedad inicial de QW fue  $75 \pm 2\%$  y se secó en un horno convectivo (Fischer Turbo 2.4) a 313-318 K, hasta que la humedad fue <10%, y fue molida en un molinillo a cuchillas de acero inoxidable (TECNODALVO, Modelo TDMC) hasta que se obtuvo un tamaño de grano de 0.10-0.25 mm. Luego, las muestras se colocaron en bolsas de plástico selladas y se almacenaron en la oscuridad a temperatura ambiente hasta el análisis, 1 mes después del muestreo.

# 2.2 Extracción y caracterización de pectinas

El QW fue sometido a un procedimiento predeterminado para extraer y cuantificar la pectina que pudiera contener, generando así un residuo agotado: desperdicio de membrillo libre de pectina (PFQW). La pectina se aisló de QW cruda en condiciones de ácido caliente, siguiendo los métodos descritos por Wang *et al.* (2016). En este caso, el proceso de extracción se modificó ligeramente, utilizando las condiciones que dan el mejor desempeño para el tipo de residuo utilizado como se describe a continuación.

Se colocaron 50 g de QW (peso seco) en agua desionizada acidificada (pH 2 con HCl). La mezcla se incubó a 333 K con agitación durante 2 h, luego se filtró a través de un paño y se refrigeró a 277 K. Luego, la pectina se precipitó mediante la adición de una cantidad adecuada de 96 °Gay-Lussac (GL), (v/v). La pectina precipitada se lavó tres veces con etanol al 60%, 30 ml cada vez y se secó a 313 K. La pectina se mantuvo en la oscuridad a temperatura ambiente hasta su posterior análisis. Todos los análisis se realizaron por triplicado.

### 2.3 Caracterización de residuos sólidos de biomasa

### 2.3.1 Análisis inmediato y elemental

El análisis inmediato se logró de acuerdo con los métodos estándar de ASTM (2011, 2008) para determinar los contenidos de Humedad (%), Materia volátil (%), Carbono fijo (%) y Cenizas (%). El análisis elemental para la determinación del contenido de carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O) y nitrógeno (N) (expresado en porcentaje) se realizó utilizando un analizador elemental AuroEA3000.

### 2.3.2 Análisis composicional

Las muestras QW y PFQW se deslipidizaron y se cuantificó el contenido de lípidos (AOAC, 2010). En ese momento, en ambos residuos también se cuantificaron los contenidos de (L), (C) y (HC) (TAPPI T203 cm-99, 2009; TAPPI T222 om-02, 2000).

# 2.3.3 Cálculo del poder calorífico superior e inferior

El poder calorífico superior (PCS) se define como el calor liberado por unidad de masa después de la combustión y de que sus productos vuelven a 298 K, por lo que incluye el calor latente de vaporización del agua. El PCS se calculó utilizando una correlación obtenida por Sheng y Azevedo (Sheng y Azevedo, 2005), como ya informaron Fernandez *et al.* (2019).

Si el calor latente de vaporización se descuenta del PCS, se obtiene el poder calorífico inferior (PCI) (Hossain *et al.*, 2019):

LHV=HHV - 2.454 · (Humedad (%) + 9H) / 100 (1)

#### 2.3.4 Densidad

La determinación de la densidad de QW y PFQW se realizó con un picnómetro de 25 ml utilizando agua como fluido. Para esta técnica se utilizó la muestra seca y triturada. El procedimiento se realizó por triplicado.

#### 2.4 Experimentos de macro-TG

Los experimentos se llevaron a cabo en un macro reactor de TG previamente descrito por Fernandez *et al.* (2019). El reactor estaba conectado a un dispositivo de control, que permitía variar la velocidad de calentamiento (rampa), registrando también la pérdida de masa. Los experimentos de pirólisis se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno (100 mL/min). Se aumentó la temperatura de 300 K hasta 1173 K y se realizaron 3 velocidades de calentamiento (5, 10 y 15 K/min).

La cantidad de muestra utilizada fue pequeña (5 g de biomasa) para minimizar las limitaciones de transferencia de calor y masa. Además, el tamaño de la muestra osciló entre 0.212 y 0.250 mm, según el análisis informado por Fernandez *et al.* (2019) y Brems *et al.* (2011).

### 2.5 Modelado cinético

El método utilizado para tratar los resultados de la pirólisis no isotérmica de desechos de membrillo, QW y PFQW, consistió en un mecanismo cinético de múltiples pasos con reacciones químicas paralelas independientes.

#### 2.5.1 Análisis de múltiples pasos: procedimiento de deconvolución

En la pirólisis pueden ocurrir procesos complejos debido a reacciones múltiples. Es posible aplicar un procedimiento sistemático para identificar las reacciones que tienen lugar durante el complejo proceso de pirólisis: la curva principal  $d\alpha/dT$  se puede separar en múltiples picos, representando cada uno de ellos una reacción independiente (Pinzi *et al.*, 2020).

Se llevó a cabo la deconvolución para obtener los picos individuales. El ajuste de cada pico se realizó mediante la función de Lorentz (Ec. (2)):

$$y_i \frac{d\alpha_i}{dT} = \frac{2v}{\pi} \left( \frac{w}{4(T-x_c)^2 + w^2} \right)$$
(2)

w, v y  $x_c$  son parámetros de ajuste obtenidos con el algoritmo de iteración de Levenberg-Marquardt.

De la integración de las curvas obtenidas mediante la Ec. (2), la conversión total se puede calcular:

$$\alpha = \sum_{i=1}^{N} \int_{T_0}^{T} y_i \left(\frac{d\alpha_i}{dT}\right) dT$$
(3)

dónde:

$$y_{i} = \int_{0}^{\infty} y_{i} \left(\frac{d\alpha_{i}}{dT}\right) dT$$
(4)

Las diferentes reacciones químicas pueden estar asociadas a la descomposición de cada componente que forma la biomasa (Vyazovkin *et al.*, 2011). Si la curva original  $d\alpha/dT$  se puede separar en tres picos, se puede identificar la reacción de descomposición de tres componentes diferentes: hemicelulosas (R1-(HC)), celulosa (R2-(C)) y lignina (R3-(L)) (Saffe *et al.*, 2019). Cada reacción se analiza de forma independiente para obtener su correspondiente energía de activación, factor pre-exponencial y modelo cinético.

### 2.5.2 Determinación de la energía de activación y factor preexponencial

La ventaja de los métodos isoconversionales es la libertad de depender del modelo cinético y del factor pre-exponencial (Vyazovkin *et al.*, 2011). Para determinar la energía de activación, se utilizan métodos isoconversionales integrales:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} [P(u) - P(u_0)]$$
(5)

donde  $u_0=E/RT_0$ , u=E/RT y P (u) es la aproximación de la integral de temperatura. Dependiendo de la función P (u) utilizada para aproximar la integral, surgen varios métodos isoconversionales integrales, entre los que destacan los métodos FWO (Flynn-Wall-Ozawa), KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) y Starink (Mahjoub and Domscheit, 2020).

La energía de activación se puede obtener de la pendiente de la línea del análisis de regresión en cualquiera de los tres métodos integrales trazando  $ln(\beta_j/T^m)$  vs 1/T, donde j = 1... J, siendo J el número de velocidades de calentamiento utilizado en el experimento. La dependencia de la energía de activación con la conversión es importante para determinar si es necesario modelar la cinética de la reacción química de pirólisis considerando un solo paso para un mecanismo de múltiples pasos, ya que una variación significativa de la energía de activación con la conversión podría significar la existencia de procesos cinéticos complejos, como la ocurrencia de múltiples reacciones paralelas (Qin *et al.*, 2021).

Con respecto a la determinación del factor preexponencial, se empleó el enfoque conocido como "efecto de compensación" (Clauser *et al.*, 2021).

# 2.5.3 Determinación del modelo de reacción: uso de *master-plots*

La función de conversión,  $f(\alpha)$ , se puede obtener comparando las curvas experimentales con las correspondientes a los modelos teóricos (Fernandez *et al.*, 2018). Esto se conoce como método de master-plots (Vyazovkin *et al.*, 2011).

Considerando que u >>  $u_0$  y por lo tanto P(u) >> P(u\_0), la Ec. (5) se puede reescribir como:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \approx \frac{AE}{\beta R} P(u)$$
 (6)

La aproximación de Doyle se puede utilizar para la integral de temperatura P(u):

$$P(u) = 0.0048e^{-1.0516u}$$
(7)

Dividiendo la Ec. (6) con la Ec. (6) con  $\alpha = 0.5$ :

$$g(\alpha)/g(0.5) = P(u)/P(u_{0.5})$$
 (8)

El término de la izquierda de la Ec. (8) representa el *plot* teórico, mientras que el término de la derecha representa el *plot* experimental. La función g ( $\alpha$ ) (y por tanto, f ( $\alpha$ )) será el modelo adecuado si se aproxima a los valores experimentales verificando lo mejor posible la forma exacta de la Ec. (8).

#### 2.6 Análisis estadístico

Los indicadores estadísticos utilizados para evaluar la precisión de los modelos para ajustarse a los datos experimentales son: el coeficiente de variación (CV), el cual es una medida de variabilidad calculada a partir de la relación entre la desviación estándar  $(S_x)$  y la media  $(\overline{x})$ ; el coeficiente de determinación (R2), que mide la proporción de variabilidad de la variable de respuesta, explicada por las variaciones de la variable independiente, es decir, por el modelo de regresión; el error cuadrático medio (MSE), también conocido como varianza residual, el cuál es una representación del error entre los valores observados y los predichos por el modelo; y la desviación absoluta promedio (AAD) que representa, como su nombre lo indica, el promedio de todas las desviaciones absolutas entre los valores observados y los predichos por el modelo.

#### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1 Extracción de pectina

El rendimiento de pectina de QW fue de 0.8% (base húmeda), siendo mayor a los reportados por Forni *et al.* (1994) para membrillo italiano. Las pectinas utilizadas en la industria alimentaria se obtienen generalmente de la piel de los cítricos y del orujo de manzana (Qin *et al.*, 2019), sin embargo los valores encontrados fueron similares a los reportados para los cítricos, por lo que QW puede tomarse como fuente natural de pectina para una gran variedad de aplicaciones en diferentes sectores de la industria.

#### 3.2 Caracterización de residuos sólidos de biomasa

# 3.2.1 Análisis inmediato, elemental composicional, poderes caloríficos y densidad

La Tabla 1 muestra los resultados de la caracterización de sólidos QW y PFQW. El proceso de extracción de pectina no le resta valor al PCS o PCI, por lo que ambas muestras analizadas mantienen sus propiedades caloríficas similares.

Para la determinación de la composición se desgrasaron ambas muestras y los valores fueron  $1.8 \pm 0.2$  y  $2.94 \pm 0.06\%$ , para los residuos QW y PFQW respectivamente. Resultados similares fueron encontrados por de Escalada Pla *et al.* (2010) quienes reportaron el mismo comportamiento en el tratamiento de muestras de desechos de membrillo con agua (303 K, 30 min bajo agitación) atribuido a la extracción de los componentes solubles en agua.

Los contenidos de (L) aumentaron después del tratamiento con ácido y las (HC) presentaron el mismo comportamiento. Por el contrario, el contenido de (C) disminuyó después de la extracción de pectina (Tabla 1).

Tabla 1. Análisis inmediato, elemental, composicional, poderes caloríficos y densidad de OW y PFQW.

Característica	QW	PFQW
Humedad (%)	4.92	5.73
Materia Volátil (%)	79.90	78.50
Carbono Fijo (%)	13.51	14.65
Cenizas (%)	1.67	1.12
C (%)	45.49	45.52
H (%)	5.61	5.59
O (%)	42.10	41.82
N (%)	6.80	7.08
Hemicelulosa (%)	12.37	21.30
Celulosa (%)	58.57	44.78
Lignina (%)	23.86	33.90
PCS (MJ/kg)	18.39	18.38
PCI (MJ/kg)	17.03	17.00
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	1300	1340

### 3.3 Análisis macro-TG

La Fig. 2 muestra las curvas de pérdida de masa de las muestras de desechos biológicos QW y PFQW en función de la temperatura para las tres velocidades de calentamiento diferentes realizadas en los experimentos Macro-TG.

Hasta una temperatura de aproximadamente 470 K, se observa una pequeña disminución en la masa de menos del 10% para ambos residuos debido a la pérdida de humedad inherente y volátiles ligeros que se liberan de la biomasa. PFQW exhibe, en comparación con QW, una pérdida de masa ligeramente mayor hasta temperaturas cercanas a 470 K, que puede ser consecuencia de una mayor

proporción de humedad (~1% más de humedad según análisis inmediato) y volátiles ligeros.

Ambas figuras muestran una fuerte pendiente entre 470 K y 650 K (dependiendo de la velocidad de calentamiento) como consecuencia de una abrupta pérdida de masa. Esta disminución de masa, hasta aproximadamente un 35%, puede representar la degradación y devolatilización de la holocelulosa ((HC) + (C)). La pérdida de masa que se produce a temperaturas superiores (> 650 K) hasta el final del proceso puede estar relacionada con la degradación y desvolatilización de la lignina (Hihu Muigai et al., 2021; Sohni et al., 2018). La pirólisis ocurre a una temperatura más baja en las (HC) (490 - 590 K) en comparación con la (C) (590 - 670 K) (Yang et al., 2007) ya que las (HC) son cadenas poliméricas compuestas diferentes por monosacáridos y tienen una estructura amorfa que da como resultado interacciones intermoleculares débiles; por lo tanto, se hidrolizan fácilmente en presencia de ácidos. Por el contrario, la celulosa tiene una estructura cristalina formada por cadenas de glucosa con mayor resistencia a la hidrólisis. Esta diferencia también se evidencia en la degradación térmica por pirólisis de la misma manera (Dhyani y Bhaskar, 2018). La lignina, por otro lado, es un polímero aromático altamente unidades ramificado de de fenilpropano sustituidas. Aunque la descomposición de la lignina ocurre para un amplio rango de temperatura que puede ir desde la temperatura ambiente hasta 1173 K (Yang et al., 2007), la pérdida de masa de los residuos en estudio se puede observar en ambas curvas TGA a partir de 650 K en adelante.



Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas CLICAP 2022- San Rafael, Mendoza- Argentina



Figura 2. Curvas TG para (a) QW y (b) PFQW a tres velocidades de calentamiento diferentes

En la Fig. 2 se puede observar que el aumento de la velocidad de calentamiento produce un desplazamiento de las curvas de pérdida de masa hacia temperaturas más altas. Este comportamiento ha sido reportado por diferentes autores (Damartzis *et al.*, 2011; Mishra y Mohanty, 2020; Xiao *et al.*, 2020) y está relacionado con las limitaciones en los fenómenos de transporte de calor y masa que ocurren dentro de la muestra durante el período de calentamiento.

#### 3.4 Parámetros cinéticos para el mecanismo de múltiples pasos

#### 3.4.1 Curvas deconvolucionadas

La deconvolución de las curvas  $d\alpha/dT$  se realizó siguiendo el mejor ajuste utilizando tres funciones de Lorentz (una para cada reacción paralela propuesta) para cada velocidad de calentamiento de las muestras en estudio. La calidad del ajuste se puede medir a partir del valor de R<sup>2</sup> según el "pico de ajuste acumulativo" con respecto a la curva original obtenida experimentalmente.





Figura 3. Ajuste de pico de las curvas da/dT para datos experimentales de pirólisis de QW para (a) 5 K/min, (b) 10 K/min y (c) 15 K/min





Figura 4. Ajuste de pico de las curvas dα/dT para datos experimentales de pirólisis de PFQW para (a) 5 K/min, (b) 10 K/min y (c) 15 K/min

En la Fig. 3 es posible observar las curvas de deconvolución obtenidas de la pirólisis QW para cada tasa de calentamiento, y en la Fig. 4 las correspondientes para PFQW.

Los valores de  $R^2$  obtenidos mediante la deconvolución de las curvas d $\alpha$ /dT variaron entre 0.953-0.973 y entre 0.953-0.983 para QW y PFQW, respectivamente, obteniéndose un buen ajuste.

#### 3.4.2 Energía de activación

Se aplicaron métodos isoconversionales considerando reacciones paralelas independientes simuladas por deconvolución de las curvas  $d\alpha/dT$ . Diversos parámetros estadísticos fueron usados para evaluar el ajuste de los tres modelos (R<sup>2</sup>, MSE y AAD). De acuerdo a esta evaluación, FWO presentó el mejor ajuste a los datos experimentales. En la Fig. 5, E se representa en función de  $\alpha$  para las tres reacciones de pirólisis propuestas de ambos residuos; (a) QW y (b) PFQW.



#### Figura 5. Energía de activación para tres reacciones paralelas: R1-(HC), R2-(C) y R3-(L) de (a) QW y (b) PFQW, obtenida mediante el método isoconversional de FWO

En la Fig. 5 se observa que tanto para QW como para PFQW, la reacción R3-(L), asociada con la descomposición de la lignina, presenta la energía de activación aparente más alta. Se puede ver además, que las energías de activación de R1-(HC) y R2-(C) para PFQW son significativamente más bajas que las correspondientes a la pirólisis OW. Sin embargo, esta diferencia es insignificante en R3-(L) antes y después del proceso de extracción de pectina. Estos resultados pueden estar vinculados a dos hechos; en primer lugar, las pectinas se encuentran en las paredes celulares de la biomasa lignocelulósica y se ubican entre las cadenas de (HC) y (C), por lo que su extracción produce un cambio en la configuración de la biomasa que provoca una variación en la energía de activación del conjunto. Por otro lado, el proceso de extracción de pectinas con ácidos produce una hidrólisis parcial de los polisacáridos presentes en la biomasa: (HC) y (C). Cuando se hidrolizan, estos polisacáridos se vuelven químicamente más disponibles y por lo tanto más reactivos, produciendo así una disminución de E. Sin embargo, la lignina no se ve afectada de la misma forma que los demás componentes, por lo que su energía de activación permanece prácticamente sin cambios. Las Tablas 2 y 3 presentan los valores de E para el método FWO para ambas muestras, QW y PFQW respectivamente.

Tabla 2. Energía de activación para el mecanismo
de múltiples pasos de la pirólisis de QW obtenida
mediante el método isoconversional de FWO.

	E (kJ/mol)		
a	QW-R1-(HC)	QW-R2-(C)	QW-R3-(L)
0.15	100.55	80.82	89.52
0.20	92.22	71.87	90.17
0.25	87.35	66.82	90.72
0.30	84.02	63.49	91.35
0.35	81.65	61.15	91.91
0.40	79.55	59.22	92.41
0.45	77.83	57.59	92.96
0.50	76.29	56.33	93.65
0.55	74.69	54.70	94.28
0.60	73.20	57.48	95.02
0.65	71.69	51.93	95.89
0.70	69.92	50.49	97.15
0.75	67.89	48.78	98.65
0.80	65.37	46.78	101.16
0.85	61.95	44.22	105.39
Promedio	77.61	58.11	94.68
Desv. Est.	10.38	9.79	4.40
CV (%)	13.38	16.84	4.65

Tabla 3. Energía de activación para el mecanismo de múltiples pasos de la pirólisis de PFQW obtenida mediante el método isoconversional de FWO.

	E (kJ/mol)		
α	PFQW-R1- (HC)	PFQW-R2-(C)	PFQW-R3-(L)
0.15	64.43	44.65	83.02
0.20	57.18	40.97	85.46
0.25	53.26	38.84	87.36
0.30	50.68	37.40	89.14
0.35	48.73	36.34	90.69
0.40	47.24	35.44	92.03
0.45	45.94	34.71	93.41
0.50	44.75	34.00	94.70
0.55	43.63	33.37	96.14
0.60	42.55	32.70	97.81
0.65	41.41	32.03	99.59
0.70	40.14	31.28	101.79
0.75	38.72	30.41	104.70
0.80	36.95	29.34	108.70
0.85	34.66	27.92	115.15
Promedio	46.02	34.63	95.98
Desv. Est.	7.96	4.50	8.89
CV (%)	17.29	13.01	9.26

3.4.3 Factor preexponencial

Se puede observar en la Tabla 4 que las reacciones R1-(HC) y R2-(C), presentan factores preexponenciales con valores significativamente menores luego de la extracción de pectina, aunque también se observa una disminución en E (Tabla 3), compensando el cambio en A. Por otro lado, el factor pre-exponencial de la reacción R3-(L) permaneció casi sin cambios ya que E permaneció prácticamente constante después de la extracción de pectina (Tabla 3).

Tabla 4. Parámetros del efecto de compensación y factor preexponencial de la pirólisis de QW y PFQW modelados por un mecanismo de múltiples pasos.

	β (K/min)	а	b	$\mathbf{R}^2$	A (1/s)
	5	0.26	-7.46	0.99	3.21×10 <sup>5</sup>
QW-R1-(HC)	10	0.26	-7.18	0.99	5.95×10 <sup>5</sup>
	15	0.27	-6.98	0.98	1.26×10 <sup>6</sup>
	5	0.27	-7.88	0.98	2.25×10 <sup>3</sup>
QW-R2-(C)	10	0.29	-7.49	0.97	1.33×10 <sup>4</sup>
	15	0.29	-5.13	0.96	1.03×10 <sup>5</sup>
	5	0.38	-8.82	0.94	4.70×1011
QW-R3-(L)	10	0.36	-8.24	0.94	2.13×10 <sup>11</sup>
	15	0.36	-7.87	0.94	2.73×10 <sup>11</sup>
	5	0.29	-6.90	0.99	6.57×10 <sup>2</sup>
PFQW-R1-(HC)	10	0.28	-7.10	0.98	2.86×10 <sup>2</sup>
	15	0.30	-6.84	0.97	9.82×10 <sup>2</sup>
	5	0.26	-7.20	0.99	1.04×101
PFQW-R2-(C)	10	0.27	-7.38	0.98	1.26×101
	15	0.31	-7.15	0.95	7.19×10 <sup>1</sup>
PFQW-R3-(L)	5	0.40	-7.65	0.93	1.67×10 <sup>13</sup>
	10	0.38	-8.09	0.94	3.30×10 <sup>12</sup>
	15	0.37	-7.80	0.94	8.31×1011

#### 3.4.4 Modelo de reacción

En la Fig. 6 se puede visualizar a modo de ejemplo los *master-plots* teóricos y experimental para la reacción de pirólisis R1-(HC) de QW.



# Figura 6. *Master-plots* para la determinación del modelo de reacción de QW-R1-(HC)

Para las reacciones de descomposición térmica de (HC) y (C), el modelo que mejor se ajusta corresponde al modelo Avrami-Erofeev (A2) de nucleación y crecimiento. S. Wang *et al.* (2016) también describieron que la pirólisis de celulosa se produce según el modelo de nucleación de Avrami-Erofeev, A2, de acuerdo con los resultados presentados. En la Fig. 7c puede verse que la pirólisis de lignina se ajustó satisfactoriamente (R<sup>2</sup>=0.99) a un modelo de orden de reacción (Fn) con n=2.8.

La pirólisis de (HC) y (C) de PFQW sigue un modelo de nucleación Avrami-Erofeev (A4), ambos con un ajuste satisfactorio con  $R^2=0.96$ . Por otro lado, la pirólisis de lignina sigue un modelo de orden de reacción (Fn) con n=2.6 ( $R^2=0.99$ ).

Se puede observar que luego de la extracción de pectina, hay un cambio en el modelo de reacción ajustado (A2  $\rightarrow$  A4) para la descomposición térmica de (HC) y (C), mientras que prácticamente no se perciben cambios en el modelo de reacción de lignina (F2.8  $\rightarrow$  F2.6).

Puede observarse en la Fig. 7 que el modelo de reacción de pirólisis de lignina para ambas muestras no muestra cambios significativos. Por el contrario, los modelos de reacción de pirólisis de (HC) y (C) muestran cambios notables. El modelo Avrami-Erofeev, A2, presenta un máximo absoluto aproximadamente igual a la mitad del máximo absoluto presentado por el modelo A4, que corresponde a las mismas reacciones después de la extracción de pectina. Como se mencionó anteriormente, un valor más alto en f ( $\alpha$ ) aumenta la velocidad de reacción.



Figura 7. Comparación de modelos: A2 y F2.8 para QW y A4 y F2.6 para PFQW

Por tanto, se puede inferir que hay un cambio notable en la cinética de pirólisis de (HC) y (C) tras

la extracción de pectina como consecuencia de una disminución de E y A y un aumento de f ( $\alpha$ ). Este conjunto de cambios en los parámetros cinéticos implica una velocidad de desintegración térmica más rápida por pirólisis, mostrando una mayor reactividad de los componentes antes mencionados. Por otro lado, los parámetros cinéticos de la reacción de pirólisis de lignina no varían significativamente, mostrando poca sensibilidad al proceso de extracción de pectina.

#### 4. Conclusiones

En este estudio se propuso un proceso secuencial alternativo para la valorización de los residuos de membrillo de la industria de la mermelada mediante la extracción de pectina y posterior pirólisis, proceso del cual se pueden obtener bioproductos o biocombustibles de interés, como biogás o bioaceite.

Una fracción del residuo, compuesto por semillas y piel de membrillo, se sometió a tratamiento ácido para la extracción de pectina, dejando un residuo sólido libre de pectina. Tanto la fracción de biomasa que no fue sometida al proceso de extracción (QW) como la fracción libre de pectina (PFQW) se calentaron en atmósfera inerte bajo diferentes rampas de calentamiento y se registró su pérdida de masa (experimento macro-TG) para obtener datos para la determinación de los parámetros cinéticos y para comparar los efectos del proceso de extracción de pectina sobre la cinética de pirólisis.

La determinación del triplete cinético (E, A y f ( $\alpha$ )) se realizó por diferentes métodos de acuerdo con la recomendación bibliográfica. La energía de activación se determinó mediante los métodos isoconversionales integrales de KAS, Starink y FWO, siendo este último el que presenta mejores valores de R<sup>2</sup>, MSE y AAD en el ajuste por mínimos cuadrados. El factor preexponencial se determinó mediante el efecto de compensación cinética (KCE) y el modelo de reacción, f ( $\alpha$ ), se determinó mediante el método de *master-plots*.

Los métodos descritos para la obtención de los parámetros cinéticos se llevaron a cabo sobre un mecanismo con múltiples reacciones paralelas independientes. La construcción del mecanismo de múltiples pasos se llevó a cabo empleando la deconvolución de la curva  $d\alpha/dT$ . El proceso se representó con diferentes pasos, cada uno de los cuales presumiblemente corresponde a la reacción de descomposición de los tres componentes principales de la biomasa lignocelulósica: hemicelulosas (HC), celulosa (C) y lignina (L).

Se pudo determinar que el mecanismo de múltiples pasos arroja valores de energía de activación con poca variabilidad, y las reacciones se pueden representar con modelos de reacción teóricos para todo el rango de conversiones [0.15-0.85].

Por otro lado, se observó que el proceso de extracción de pectina con tratamiento ácido produce una disminución en la energía de activación y factor pre-exponencial de la reacción de pirólisis de (HC) y (C), mientras que la reacción de pirólisis de lignina no presentó variaciones significativas en los mismos parámetros.

El modelo de reacción que mejor se ajusta a los datos experimentales para la pirólisis (HC) y (C) fue el modelo Avrami-Erofeev (el modelo A2 para QW y el modelo A4 para PFQW), mientras que para la pirólisis de lignina, el mejor ajuste fue para el modelo de orden de reacción, Fn (con n = 2.8 para QW y n = 2.6 para PFQW).

A partir de este estudio, parece posible agregar valor a los desechos de membrillo a partir de la extracción de pectina y la pirólisis posterior. Además, el tratamiento de extracción con ácido produce un residuo sólido que es más reactivo y más fácil de convertir mediante pirólisis.

### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de las siguientes instituciones argentinas: la Universidad de San Juan (PDTS Res. 1054/18); la Universidad del Comahue (PIN 2017-04 / I223); CONICET -Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PUE PROBIEN 22920150100067); IDEA (Res. 0279/2019); ANPCYT-FONCYT (PICT JI 2017-2047 y PICT-2019-01810).

Erick Torres y Rodrigo Torres-Sciancalepore tienen becas de doctorado de CONICET. Anabel Fernandez tiene una beca postdoctoral de CONICET. Daniela Asensio, Rosa Rodríguez y Germán Mazza son Miembros Investigadores de CONICET, Argentina.

### Nomenclatura

- A Factor pre-exponencial, 1/s
- a Parámetro de efecto de compensación cinética (intersección)
- AAD Desviación Absoluta Promedio
- b Parámetro de efecto de compensación cinética (pendiente)
- C Contenido de Carbono, %
- CV Coeficiente de variación, %
- E Energía de activación, kJ/mol
- $f(\alpha)$  Modelo de función de conversión, adimensional

g(a)	Forma integrada de f ( $\alpha$ ), adimensional
Н	Contenido de Hidrógeno, %
h	=6.63 10 <sup>-34</sup> Js, Planck constant
PCS	Poder Calorífico Superior, MJ/kg
k	Constante de velocidad específica, 1/s
k <sub>B</sub>	= 1.38 10 <sup>-23</sup> J/K, constante de Boltzmann
PCI	Poder Calorífico Inferior, MJ/kg
m	Masa, g
$m_0$	Masa inicial, g
m <sub>t</sub>	Masa en el tiempo t, g
$m_{\infty}$	Masa residual que queda después de que finaliza
	el proceso de calentamiento, g
MSE	Error medio cuadrado
Ν	Contenido de Nitrógeno, %
n	Orden de reacción, adimensional
0	Contenido de Oxígeno, %
P(u)	Aproximación de la integral de temperatura,
	adimensional
R <sup>2</sup>	Coeficiente de determinación, adimensional
Sx	Desviación estándar de la muestra
Т	Temperatura, K
$T_m$	Temperatura máxima de la tasa de
	descomposición de la masa, K
t	Tiempo, s
v	Parámetro de función de Lorentz, adimensional
W	Parámetro de función de Lorentz, K
Xc	Parámetro de función de Lorentz, K
$\mathbf{y}_{i}$	Fracción de pérdida de masa producida por la
	reacción i, adimensional
α	Grado de conversión, adimensional
β	Velocidad de calentamiento, K/min
ρ	Densidad, kg/m <sup>3</sup>

### 6. Referencias

AOAC, (2010). *Official Methods of Analysis*, 18 th. ed. The AOAC International.

ASTM, (2011). *Standard E872 - 82. Test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels.* ASTM Int 82, 14–16.

ASTM, (2008). *Standard Test Method for Ash in Wood D 1102* – *84*. Man. Hydrocarb. Anal. 6th Ed. 84, 545-545–3.

Clauser, N.M., Felissia, F.E., Area, M.C., Vallejos, M.E., (2021). A framework for the design and analysis of integrated multi-product biorefineries from agricultural and forestry wastes. Renew. Sustain. Energy Rev. 139, 110687.

Conteratto, C., Artuzo, F.D., Benedetti Santos, O.I., Talamini, E., (2021). *Biorefinery: A comprehensive concept for the sociotechnical transition toward bioeconomy*. Renew. Sustain. Energy Rev. 151, 111527.

da Silva, J.C.G., de Albuquerque, J.G., Galdino, W.V. de A., de Sena, R.F., Andersen, S.L.F., (2020). Single-step and multi-step thermokinetic study – Deconvolution method as a simple pathway for describe properly the biomass pyrolysis for energy conversion. Energy Convers. Manag. 209, 112653. Damartzis, T., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., Zabaniotou, A., (2011). *Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (Cynara cardunculus) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA)*. Bioresour. Technol. 102, 6230– 6238. 0

de Escalada Pla, M.F., Uribe, M., Fissore, E.N., Gerschenson, L.N., Rojas, A.M., (2010). *Influence* of the isolation procedure on the characteristics of fiber-rich products obtained from quince wastes. J. Food Eng. 96, 239–248.

Delmiro, T.M., Wilson, R.R.Y.O.V., Melo, D.M.A., Viana, G.A.C.M., Mendes, L.B.B., Braga, R.M., (2021). *Catalytic flash pyrolysis of Monoraphidium sp. before and after lipid extraction.* Algal Res. 54, 102199.

Dhyani, V., Bhaskar, T., (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. Renew. Energy 129, 695–716.

Fernandez, A., Mazza, G., Rodriguez, R., (2018). Thermal decomposition under oxidative atmosphere of lignocellulosic wastes: Different kinetic methods application. J. Environ. Chem. Eng. 6, 404–415.

Fernandez, A., Soria, J., Rodriguez, R., Baeyens, J., Mazza, G., (2019). *Macro-TGA steam-assisted gasification of lignocellulosic wastes*. J. Environ. Manage. 233, 626–635.

Forni, E., Penci, M., Polesello, A., (1994). A preliminary characterization of some pectins from quince fruit (Cydonia oblonga Mill.) and prickly pear (Opuntia ficus indica) peel. Carbohydr. Polym. 23, 231–234.

Hihu Muigai, H., Choudhury, B.J., Kalita, P., Moholkar, V.S., (2021). *Physico-chemical characterization and pyrolysis kinetics of Eichhornia Crassipes, Thevetia Peruviana, and Saccharum Officinarum.* Fuel.vol. 289, no. May 2020. Elsevier Ltd, p. 119949.

Hossain, N., Zaini, J., Mahlia, T.M.I., (2019). Experimental investigation of energy properties for Stigonematales sp. microalgae as potential biofuel feedstock. Int. J. Sustain. Eng. 12, 123–130.

Kumar, M., Tomar, M., Saurabh, V., Mahajan, T., Punia, S., Contreras, M. del M., Rudra, S.G., Kaur, C., Kennedy, J.F., (2020). *Emerging trends in pectin extraction and its anti-microbial functionalization using natural bioactives for application in food packaging*. Trends Food Sci. Technol.

Madhu, P., Sowmya Dhanalakshmi, C., Mathew, M., (2020). *Multi-criteria decision-making in the selection of a suitable biomass material for maximum bio-oil yield during pyrolysis*. Fuel 277, 118109.

Mahjoub, B., Domscheit, E., (2020). *Chances and challenges of an organic waste-based bioeconomy*. Curr. Opin. Green Sustain. Chem.

Maina, S., Kachrimanidou, V., Koutinas, A., (2017). A roadmap towards a circular and sustainable bioeconomy through waste valorization. Curr. Opin. Green Sustain. Chem.

Mishra, R.K., Mohanty, K., (2020). *Kinetic analysis and pyrolysis behaviour of waste biomass towards its bioenergy potential*. Bioresour. Technol. 311, 123480.

Montenegro-Landívar, M.F., Tapia-Quirós, P., Vecino, X., Reig, M., Valderrama, C., Granados, M., Cortina, J.L., Saurina, J., (2021). Fruit and vegetable processing wastes as natural sources of antioxidant-rich extracts: Evaluation of advanced extraction technologies by surface response methodology. J. Environ. Chem. Eng. 9.

Morone, P., Koutinas, A., Gathergood, N., Arshadi, M., Matharu, A., (2019). *Food waste: Challenges and opportunities for enhancing the emerging bio-economy*. J. Clean. Prod. 221, 10–16.

Pedraza-Guevara, S., do Nascimento, R.F., Canteri, M.H.G., Muñoz-Almagro, N., Villamiel, M., Fernández-Ponce, M.T., Cardoso, L.C., Mantell, C., Martinez de la Ossa, E.J., Ibañez, E., (2021). Valorization of unripe papaya for pectin recovery by conventional extraction and compressed fluids. J. Supercrit. Fluids 171.

Pinzi, S., Buratti, C., Bartocci, P., Marseglia, G., Fantozzi, F., Barbanera, M., (2020). A simplified method for kinetic modeling of coffee silver skin pyrolysis by coupling pseudo-components peaks deconvolution analysis and model freeisoconversional methods. Fuel 278, 118260.

Qin, S., Shekher Giri, B., Kumar Patel, A., Sar, T., Liu, H., Chen, H., Juneja, A., Kumar, D., Zhang, Z., Kumar Awasthi, M., Taherzadeh, M.J., (2021). *Resource recovery and biorefinery potential of apple orchard waste in the circular bioeconomy*. Bioresour. Technol.

Qin, Z., Liu, H.M., Cheng, X.C., Wang, X. De, (2019). *Effect of drying pretreatment methods on structure and properties of pectins extracted from Chinese quince fruit.* Int. J. Biol. Macromol. 137, 801–808.

Saffe, A., Fernandez, A., Mazza, G., Rodriguez, R., (2019). *Prediction of regional agro-industrial wastes characteristics by thermogravimetric analysis to obtain bioenergy using thermal process*. Energy Explor. Exploit. 37, 544–557.

Sette, P., Fernandez, A., Soria, J., Rodriguez, R., Salvatori, D., Mazza, G., (2020). *Integral* valorization of fruit waste from wine and cider industries. J. Clean. Prod. 242.

Sharma, P., Gaur, V.K., Sirohi, R., Varjani, S., Hyoun Kim, S., Wong, J.W.C., (2021). Sustainable processing of food waste for production of bio-based products for circular bioeconomy. Bioresour. Technol.

Sheng, C., Azevedo, J.L.T., (2005). *Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data*. Biomass and Bioenergy 28, 499–507.

Sohni, S., Norulaini, N.A.N., Hashim, R., Khan, S.B., Fadhullah, W., Mohd Omar, A.K., (2018). *Physicochemical characterization of Malaysian crop and agro-industrial biomass residues as renewable energy resources*. Industrial Crops and Products.vol. 111,no. June 2017. Elsevier, pp. 642–650.

TAPPI T203 cm-99, (2009). Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp.

TAPPI T222 om-02, (2000). *Acid-insoluble lignin in wood and pulp*.

Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M.,

Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N., (2011). *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data*. Thermochim. Acta 520, 1–19.

Wang, S., Lin, H., Ru, B., Dai, G., Wang, X., Xiao, G., Luo, Z., (2016). *Kinetic modeling of biomass components pyrolysis using a sequential and coupling method.* Fuel 185, 763–771.

Wang, W., Ma, X., Jiang, P., Hu, L., Zhi, Z., Chen, J., Ding, T., Ye, X., Liu, D., (2016). *Characterization of pectin from grapefruit peel: A comparison of ultrasound-assisted and conventional heating extractions.* Food Hydrocoll. 61, 730–739.

Xiao, R., Yang, W., Cong, X., Dong, K., Xu, J., Wang, D., Yang, X., (2020). *Thermogravimetric analysis and reaction kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis*. Energy 201, 117537.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., (2007). *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel 86, 1781–1788.

# 15TCQA - Ensayos a escala laboratorio del alcohol bencílico como trazador químico para futuras aplicaciones en la industria petrolera

# Laboratory-scale testing of benzyl alcohol as a chemical tracer for future applications in the oil industry

Paola Esteves<sup>1,3</sup>, Florencia Toschi<sup>1</sup>, Sergio Abrigo<sup>2</sup>, Esteban González<sup>2</sup>, Jessica Jara<sup>2</sup>, Laura Fernández<sup>1</sup>

- 1. Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén, Argentina.
- 2. Departamento de Geología y Petróleo, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén, Argentina.
- 3. IITCI, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, CONICET, Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén, Argentina. e-mail: paola.esteves@fain.uncoma.edu.ar

# Resumen

En la actualidad, la explotación de petróleo en Argentina juega un papel definitivo en su crecimiento económico, representando el 85 % de la matriz energética, siendo la cuenca neuquina una importante cuenca petrolífera y gasífera. Estos procesos dan lugar a la necesidad de utilización de fluidos de inyección, junto con trazadores, en los yacimientos para poder obtener un mayor valor en el recobro de petróleo que el obtenido hasta el momento. Surge la necesidad de incorporar nuevos trazadores, estando dirigida nuestra investigación hacia los trazadores hidrofílicos, como los alcoholes.

El siguiente trabajo se enfoca en el estudio teórico experimental a escala de laboratorio de la factibilidad de aplicar el alcohol bencílico como trazador, a partir de la determinación de su coeficiente de partición en los fluidos de reservorio y su comportamiento en ensayos dinámicos de barrido en medio poroso. Para analizar la partición del alcohol se aplica el método batch a temperatura ambiente y salinidades de 10.000 y 20.000 ppm. Se implementó la espectroscopía UV-vis para su monitoreo. El ensayo de barrido dinámico en un sandpack permite analizar el comportamiento del trazador en la interacción fluido-roca. A partir de los resultados obtenidos se discute acerca de su utilización en procesos CEOR y se analiza la posibilidad de estudios futuros para su aplicación en campo.

Palabras clave: Trazador, industria petrolera, coeficiente de partición, medio poroso.

### Abstract

At present, oil exploration in Argentina plays a definitive role in its economic growth, representing 85% of the energy matrix, the Neuquén basin being an important oil and gas basin. These processes give rise to the need to use injection fluids, together with tracers, in the reservoirs to obtain a higher value in oil recovery than that obtained up to now. The need arises to incorporate new tracers, our research being directed towards hydrophilic tracers, such as alcohols. The following work focuses on the theoretical experimental study at laboratory scale of the feasibility of applying benzyl alcohol as a tracer, based on the determination of its partition coefficient in reservoir fluids and its behaviour in dynamic scanning tests in the porous media. To analyse the partition of the alcohol, the batch method was applied at room temperature and salinities of 10,000 and 20,000 ppm. UV-Vis spectroscopy was implemented for its monitoring. The dynamic sweep test in a sandpack allows to analyse the behaviour of the tracer in the fluid-rock interaction. Based on the results obtained, its use in CEOR processes is discussed, and the possibility of future studies for its application in the field is analysed.

Keywords: Tracer, oil industry, partition coefficient, porous media.

# 1. Introducción

Un trazador es algún tipo de sustancia que se introduce en un sistema para seguir o trazar la evolución espacial o temporal de un proceso físico, químico, biológico, industrial, etc. En la industria petrolera, los usos son variados pero entre ellos se encuentra la posibilidad de encontrar interconexiones de pozos, analizar pérdidas de flujos verticales u horizontales, incluso detectar canalizaciones. Hoy en día ya se desarrollan en Argentina técnicas para medir la saturación residual de petróleo (Sor) de un yacimiento mediante el uso de trazadores particionables (Cooke, 1971). El principal propósito del uso de trazadores siempre será ayudar al manejo eficiente del reservorio (Guan y Du, 2005; Silva et al., 2017).

Es claro que se necesita que los trazadores perturben lo menos posible al sistema que se pretende estudiar y por esta razón se busca que sean de masa pequeña, que sean altamente detectables, que no reaccionen en el medio donde se los va a utilizar y que tengan la misma dinámica que el proceso que van a trazar.

El uso de trazadores en la industria del petróleo comenzó hace más de sesenta años en los procesos de recuperación secundaria. La recuperación secundaria consiste en invectar una columna de agua a un pozo para recuperar hidrocarburos en un pozo cuya producción primaria se ha agotado. A la columna de agua se le agrega algún tipo de trazador soluble en la misma y fácilmente detectable para poder monitorear el patrón de flujo recuperado en los pozos cercanos (Zemel, 1994; Esteves, 2017). El trazador por excelencia, para trazar el agua, es el tritio (HTO), y al ser molecularmente equivalente al agua presenta una característica esencial: fluve como la misma, e interactúa con el medio de una manera muy similar. Aunque se cuenta con este excelente trazador, la industria demanda cada vez más cantidad de trazadores a medida que la tecnología de extracción se vuelve más sofisticada, por ejemplo para conocer detalles del perfil de pozo a distintas profundidades o para tener información del flujo de petróleo en cada una de las distintas fracturas que se realizan en las técnicas de extracción no convencional. Existen otros tipos de trazadores, entre ellos: alcoholes de bajo peso molecular, ácidos benzoicos fluorados (FBAs), trazadores particionables, radioactivos, nano-partículas. La familia de los alcoholes puede ser utilizada como trazadores de yacimientos convencionales y no convencionales, siendo cuantificados por espectroscopia UV-vis (Skoog et al., 2015). El desarrollo de nuevas técnicas analíticas para su estudio y la necesidad de la industria en el desarrollo de nuevos trazadores para

procesos CEOR, lo convierte en un tema de alto interés para su estudio y desarrollo. Esto incluye tanto a las especies hidrofílicas, como a las afines a los hidrocarburos o a las de afinidad intermedia (trazadores particionables). Un trazador con un coeficiente de partición en las fases hidrocarburoagua (Kow) superior a 1,5 (Viig et al., 2013) puede ser considerado particionable. Dentro de la familia de los alcoholes, encontramos especies hidrofílicas particionables y no particionables. Los alcoholes, hasta el momento han sido utilizados como trazadores particionables. Sin embargo, muchos alcoholes están presentes naturalmente en los reservorios de petróleo, haciendo que sea difícil de detectar a bajas concentraciones y/o distinguirlos de compuestos de origen natural.

Por otra parte, mientras que los compuestos marcados radiactivamente podrían ser usados y detectados con alta sensibilidad, tales compuestos se deben evitar debido a las restricciones reguladoras en muchas áreas. Además, los compuestos adecuados para ser usados como trazadores deben ser distintos de los compuestos que se encuentran en forma natural en el reservorio.

El primer condicionante para garantizar el éxito de un proyecto de trazadores es la selección de trazadores adecuados. Estos deberían cumplir las siguientes condiciones: a) su comportamiento debe ser idéntico, o muy parecido, al del fluido bajo estudio, b) si la sustancia trazadora debe adicionarse artificialmente, el medio no la debe contener naturalmente en cantidades apreciables, c) debe poseer un bajo límite de detección, permitiendo así marcar grandes cantidades de fluido con una pequeña masa de trazador, d) no contaminar el medio durante períodos debe prolongados, ni afectar seres vivos, e) es deseable que su costo sea reducido, f) no debe ser adsorbido por la roca (Esteves et al., 2018).

Los objetivos principales son avanzar en el conocimiento de nuevos trazadores, estando dirigida nuestra investigación hacia los trazadores hidrofílicos como la familia de los alcoholes. En este trabajo se investiga al alcohol bencílico como un trazador hidrofílico. El mismo forma parte de la familia de los alcoholes bencílicos halogenados, que tienen valores de Kow que van desde 1,5 a 3, siendo considerados como trazadores de partición. La gran diferencia entre el alcohol bencílico y su familia radica en la halogenación del anillo bencénico, lo que lo diferencia y le da características de trazador no particionable. El alcohol bencílico, al igual que su familia de alcoholes bencílicos fluorados, son particularmente útiles como trazadores para ensayos de campo debido a la alta estabilidad térmica y biológica y baja adsorción por la roca. Los compuestos no están naturalmente presentes en un reservorio de petróleo y gas, y pueden ser detectados a concentraciones extremadamente bajas utilizando técnicas analíticas sofisticadas. Estos trazadores corresponden a la misma categoría ambiental que los ácidos benzoicos fluorados que se usan frecuentemente como trazadores de agua (trazadores pasivos) y se consideran ambientalmente aceptables (Krognes et al., 2016).

Es importante acompañar este desarrollo con estudios sobre medios porosos sintéticos en los cuales se puedan aislar propiedades petrofísicas específicas, como la porosidad, permeabilidad, mojabilidad, tortuosidad, tamaño de gargantas porales, con el fin de poder reproducir ensayos en iguales condiciones y poder estudiar cómo algunas propiedades específicas de los fluidos o el flujo afectan la recuperación de crudo, tales como la tensión interfacial, la viscoelasticidad, el número capilar, las concentraciones, entre otras. Este desarrollo permitirá realizar ensayos dinámicos de adsorción e interacción entre el medio poroso y los trazadores.

# 2. Materiales y métodos

El coeficiente de partición de una especie entre la fase hidrocarburo y el agua, Kow, es un parámetro fisicoquímico muy utilizado para modelar el comportamiento de membranas biológicas y para estimar el transporte, la distribución y el destino de especies químicas, como fármacos en el organismo y trazadores en distintos campos como la hidrología, ingeniería química y la industria petrolera (Hansch y Leo, 1995).

Los métodos de determinación experimental de este parámetro están regulados a nivel internacional por la directriz 107 de la OECD (1995) y la directriz 117 (1989) y por los reglamentos A-8 de la CEE (1992) y CEE 1907/2006, que han sido transpuestos a las respectivas legislaciones nacionales. Los métodos principales son el método batch para el contacto de fases inmiscibles y cromatografía líquida (HPLC), cromatografía de gases GC-FID y espectroscopía UV-vis para la cuantificación de las muestras con trazador. En el presente trabajo, la cuantificación se lleva a cabo mediante espectroscopía UV-vis.

El método batch (Berthold, 2004) es uno de los métodos experimentales clásicos más usados para determinar el Kow de una gran cantidad de especies químicas. Este método proporciona resultados seguros y confiables. En un sistema formado por dos fases líquidas inmiscibles, oleosa y acuosa, a presión y temperatura constante, se introduce un trazador que se distribuye entre ambas fases. Este sistema está en equilibrio termodinámico y para el trazador, al estar diluido en la fase acuosa, se produce una transferencia de masa hacia la fase oleosa hasta que se alcanza el equilibrio y se igualan los potenciales químicos del trazador entre ambas fases. Los coeficientes de actividad dependen de la presión, la temperatura, la concentración del trazador y la composición de cada fase. En la práctica el coeficiente de partición define como la relación entre se las concentraciones másicas  $C_t(g/L)$  del trazador entre la fase oleosa (o) y acuosa (w) como en la Ec (1):

$$K_{ow} = \frac{C_{to}}{C_{tw}} \tag{1}$$

Los valores de Kow determinados por este método, expresados en logaritmos, deben tener un rango de error de  $\pm$  0,3 unidades (OECD, 1989). El método es simple, una pequeña cantidad de soluto es disuelto en ambas fases, acuosa y oleosa, donde luego de mezclar las fases por agitación el equilibrio de partición es alcanzado, las fases son separadas y se analiza la concentración del trazador en ambas fases o en el caso de analizar una sola fase (por ser alguna una matriz compleja de analizar, como el petróleo), se aplica un balance sobre un sistema cerrado, conociendo la concentración inicial del trazador (Sangster, 1989).

El Kow octanol-agua es un parámetro cuantitativo de referencia definido como la cantidad independiente de la concentración. El trazador en este caso obedece la Ley de Henry en ambos solventes simultáneamente. En la práctica, esta medida es determinada a concentración diluida y extrapolada a cero en la curva de calibración lineal que obedece dicha Ley. También es usualmente expresada como su logaritmo, log(Kow). Este parámetro es indicativo de la naturaleza hidrofóbica/hidrofílica de las sustancias. Los valores elevados de Kow indican sustancias hidrofóbicas, que se distribuyen preferentemente en la fase oleosa, mientras que las sustancias con bajos valores de Kow son sustancias hidrofílicas con afinidad por la fase acuosa (Leo et al., 1971). Las ventajas del octanol como solvente puro de referencia para estudiar la partición se debe a su balance hidrófilo-lipófilo, a su capacidad de formación de enlaces de hidrógeno y a su contenido relativamente alto de agua de saturación, que ha sido reportado hasta en un 27,5 % (Fleming Martínez et al., 2001). Por esta razón se lo considera un sistema de referencia adecuado cuando se trabaja con sistemas mucho más complejos como hidrocarburo-agua.

El uso de solventes pre-saturados evita cualquier error por cambio en el volumen del solvente sobre el equilibrio. La agitación de los solventes inmiscibles que están en contacto íntimo no debe ser violenta, para evitar la formación de emulsiones, pero se debe romper la interfase oleosa-acuosa para aumentar el área de contacto trazador-fase oleosa y permitir que el trazador particione.

La espectrofotometría UV-vis es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución (Skoog, 2001). Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. La Ley de Lambert y Beer es una relación empírica que expresa la relación entre absorbancia (A), la concentración de un cromóforo en solución (c) y la longitud del camino recorrido por la radiación (l), como lo representa la Ec (2):

$$A = \log\left(\frac{l}{l_o}\right) = \varepsilon c l \tag{2}$$

Donde A es la absorbancia adimensional,  $\varepsilon$  es una constante de proporcionalidad, denominada absortividad, y es específica de cada cromóforo. Cada sustancia tiene su propio espectro de absorción. Denominamos espectro de una sustancia a la representación de la Absorbancia (A) en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ).

El espectro de absorción del cromóforo depende de la estructura química de la molécula. En este trabajo se analiza el comportamiento del alcohol bencílico (BOH) como trazador. La longitud de onda de máxima absorbancia en UV para el BOH fue de 210 nm obtenidos a pH neutro. Hay una gran cantidad de factores que originan variaciones en los valores de  $\lambda$ max, como el pH de la solución, la polaridad del solvente o de moléculas vecinas y la orientación de los cromóforos vecinos, y cada uno afecta de manera particular. El valor teórico recomendado de longitud de onda de máxima absorbancia para el BOH es de 215 nm (Khade y Migrane, 2014).

Se estudió el BOH como trazador químico (99% Cicarelli, CAS 100-51-6,  $D_{25} = 1,04$  g/mL). Los sistemas estudiados fueron octanol (99% Tedia Company Inc, lote N° 12100365)-agua destilada; gasoil (euro diésel YPF,  $D_{15} = 0,840$  g/mL)-agua destilada, gasoil-agua salina (NaCl, polvo anhidro 100%, Anedra) y petróleo 1 y 2 -agua salina. Para preparar las soluciones salinas se pesaron en balanza analítica ( $\pm 0.0001$ ) 10 g y 20 g de NaCl y se los disolvió en matraces de un litro con agua destilada, resultando soluciones de una concentración final de 10.000 ppm (AS1) y 20.000 ppm (AS2) respectivamente.

Para la determinación del Kow en condiciones de reservorio se seleccionaron dos petróleos pertenecientes a la cuenca neuquina, uno correspondiente a un yacimiento de Mendoza (petróleo 1) y el otro a un yacimiento de Neuquén (petróleo 2). A ambos se les realizó un ensayo reológico mediante el uso de un reómetro Anton Paar MC 302 (Baigorria, 2019).

Para saturar las fases se utilizó un vial headspace de 20 mL con tapa de septa de goma. Para la preparación de las soluciones y diluciones se utilizaron matraces aforados de 100 y 50 mL y vaso de precipitado de 50 mL. Aproximadamente 10 mL de cada fracción del sistema oleoso-acuoso con trazador fue colocada en viales de 20 mL con tapa sellada con septa de goma. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Se prepararon soluciones de concentración conocida de BOH en las distintas matrices acuosas (agua destilada, AS1 y AS2) para realizar la curva de calibración del trazador en cada matriz con los siguientes puntos aproximados: 2,5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, 25 ppm, 35 ppm y 45 ppm.

En ensayos preliminares, se evaluó el rango de longitudes de onda de máxima absorción del BOH, barriendo un rango de 190 nm a 310 nm y se determinó el tiempo de equilibrio de disolución, según procedimientos reportados por Mora et al. (2006). También se utilizaron las fases salinas y acuosas saturadas como blanco, con el objeto de eliminar cualquier efecto que puedan tener sobre la absorbancia del trazador.

Para validar el método batch, se determinó el Kow en soluciones puras, octanol - agua destilada con BOH, colocando 30 mL de octanol y 50 mL agua destilada con colorante azul, en una ampolla de decantación para saturar las fases.

Luego se separaron las fases, se introdujo una concentración inicial de 52,5 ppm de BOH en la fase acuosa con colorante y se contactaron nuevamente las fases en viales de 20 mL. Se taparon los viales, se agitaron las muestras durante 3 días y el 4<sup>to</sup> día se los dispuso en forma invertida para la extracción de la fase acuosa al día siguiente, de manera de proceder a su medición. Se dispusieron 2 sistemas con diferentes volúmenes. El sistema 1 contiene 15 ml de agua destilada con

colorante y BOH y 5 mL de octanol. El sistema 2, contiene 10 mL de agua destilada con colorante y BOH y 10 mL de octanol.

Para la implementación del método batch en sistemas reales, se permitió el contacto las fases líquidas inmiscibles, AS2 con gasoil y petróleos 1 v 2 saturadas mutuamente, en viales de 20 mL. La concentración inicial de BOH en AS2 fue de 46,5 ppm. Se agitaron los viales y se los mantuvo a temperatura ambiente durante 96 h para lograr la condición de equilibrio. Las muestras fueron agitadas varias veces por día. Luego se recolectó la fase acuosa para realizar la cuantificación directa espectrofotómetro UV-vis con Nanocolor MACHEREY-NAGEL, obteniendo lecturas de absorbancia dentro de la zona de linealidad en las curvas de calibración elaboradas. Para realizar una extracción de la fase acuosa, se colocaron los viales con tapa de modo invertido, como se observa en la Figura 1, y mediante jeringas de 5 mL se extrajo la fase acuosa con trazador.



Figura 1. Sistema gasoil - AS2 con BOH

Para todos los sistemas se trabajó por triplicado. La concentración del trazador en la fase oleosa fue determinada por balance de masa mediante la Ec. (3):

$$K_{ow} = \frac{\left(C_i - C_f\right)V_{ac}/V_{oc}}{C_f} \tag{3}$$

donde  $C_i$  y  $C_f$  son concentración inicial y final de BOH en la fase acuosa respectivamente,  $V_{ac}$  es el volumen de la fase acuosa y  $V_{oc}$  es el volumen de la fase oleosa colocada en el vial.

Se analizó el efecto que imparte la salinidad de la fase acuosa sobre el Kow para los sistemas gasoil

- agua salina y petróleo - agua salina, utilizando las soluciones AS1 y AS2. Todas las experiencias se desarrollaron a pH neutro, dentro de un rango de valores medidos de 6 a 7,6, manteniendo el suficiente tiempo de contacto para garantizar el equilibro (Chavez-Majluf et al., 2012).

En este trabajo el medio poroso para el ensayo dinámico es un sandpack de arena. Para su armado, la arena se clasifica por rangos de tamaño de grano, posterior al tamizado de la misma con tamices ASTM de mallas 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70 y 80+; a partir de los cuales se obtiene la clasificación de rangos de muestras de tamaño de arena (mallas) de 800-500  $\mu$ m (30-35), 500-425  $\mu$ m (35-40), 425-355  $\mu$ m (40-45) y 300-250  $\mu$ m (50-60), 250-212  $\mu$ m (60-70), 212-180  $\mu$ m (70-80) y menores a 180  $\mu$ m (80+). La arena seleccionada es la 35-40 y la distribución de tamaños se calcula por observación y medición en una lupa Nikon SMZ 475 T, Figura 2.

Para eliminar interferencias en el monitoreo de la concentración de BOH en el efluente del ensayo de barrido, se realizó una curva de calibración contactando soluciones de distinta concentración de BOH en AS2 con la arena disgregada.

La concentración del trazador se midió por UV-vis a 210 nm, utilizando como blanco un sistema de arena - AS2 sin trazador, para eliminar interferencias.



Figura 2. Imagen y medición de tamaños de los granos de la arena 35-40, con Lupa Nikon SMZ 475 T

Para el ensayo dinámico de adsorción se armó un sistema experimental que consta de un sandpack de arena 35-40, de dimensiones 21 cm de longitud y 3,8 cm de diámetro. Los sandpacks confinan a la arena en cada uno de los extremos por medio de una malla de tamaño 75 micrones en conjunto con un cabezal de 38 mm de entrada y salida de fluido respectivamente, Figura 3. El ensayo se realizó a

25 °C y a presión constante de 10 cm de columna de agua (aprox.). La secuencia de inyección consiste en permitir el flujo de 3 volúmenes porales (VP) del fluido trazador BOH de 52,5 ppm en AS2 y a continuación 3 VP de AS2, con el objetivo de poder medir de manera alternativa y sincrónica, el trazador BOH y el flujo del fluido a través del sandpack. La salmuera inyectada se comporta como un trazador alternativo ya validado, permitiendo comparar los resultados con el BOH.



Figura 3. Equipamiento de medición y sandpack

### 3. Resultados y Discusión

Se determinó experimentalmente el Kow del BOH por espectrofotometría UV-vis mediante el método batch. Tal como se explicó previamente, la validación del método se realizó con el sistema octanol - agua destilada con BOH. Luego se analizaron los sistemas modelo gasoil - agua destilada y gasoil - AS2 y finalmente los sistemas reales petróleo - AS2, en los que se utilizaron dos petróleos de la cuenca neuquina.

A partir de un barrido entre 190-310 nm, se determinó que la longitud de onda de máxima absorbancia en el espectro UV-vis para el BOH es de 210 nm. Estos valores presentan diferencias respecto al valor reportado en la literatura,  $\lambda_{max} = 215$  nm.

Se verificó el cumplimiento de la ley de Beer para soluciones diluidas BOH, a partir de la linealidad de las curvas de calibración con un coeficiente de correlación de 0,9798 y 0,9839, para agua destilada y AS2 respectivamente, Figura 4. El valor experimental de Kow obtenido para el BOH en el sistema octanol - agua destilada fue de 13,09 (log(Kow) = 1,12) a 25 °C, pH = 6,8. Este valor es comparable al de referencia encontrado en la literatura, log(Kow) =1,1 a 25 °C (BOH, ICSC = 0833, INSSBT, 2018).



Figura 4. Curva de calibración de BOH en agua destilada y AS2

A partir de los resultados experimentales obtenidos para el sistema octanol-agua, expresados en la Tabla 1, se concluye que la puesta a punto de la técnica de determinación del Kow fue satisfactoria.

Tabla 1. Sistema octanol - agua a 25 °C.

Resultados	log(Kow)	Kow
Sistema 1= Vol [15:5]	1,135	13,65
Sistema 2= Vol [10:10]	1,097	12,52
Promedio	1,116±0,027	13,09±0,80

Se realizó un ensayo cinético a temperatura ambiente para el trazador BOH en el sistema gasoil - AS2, alcanzando el equilibrio a las 72 h de haber contactado los sistemas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Ensayo de equilibrio para el BOH en el sistema gasoil - AS2.

Trazador	Kow a t1	Kow a t2	Kow a t3
	(24 h)	(72 h)	(96 h)
BOH	0,695	0,449	0,429

La Figura 5 muestra el efecto de la salinidad sobre las matrices acuosas. Se observa que, para los casos estudiados, la variación en la concentración de sal no afecta los valores de absorbancia para las distintas concentraciones de BOH.



Figura 5. Curvas de calibración del BOH en agua destilada, AS1 y AS2

En la Tabla 3 se presentan los valores experimentales de Kow y log(Kow) del BOH en distintos sistemas, determinados mediante UV-vis. Los valores se mantuvieron en un rango de 0,4 a 0,85, indicando la baja afinidad del trazador por las fases orgánicas seleccionadas.

Resultados	log(Kow)	Kow
Gasoil - agua destilada	-0,376±0,038	0,42±0,04
Gasoil - AS2	-0,310±0,046	0,49±0,05
Petróleo 1 - AS2	-0,314±0,047	0,48±0,05
Petróleo 2 - AS2	-0,088±0,083	0,82±0,16

Tabla 3. Valores experimentales de Kow para el BOH en AS2.

En condiciones atmosféricas se observa que el Kow aumenta levemente con la salinidad. Estos resultados se explican por el efecto de *salting-out* o desplazamiento salino que producen las soluciones acuosas de electrolitos fuertes como el NaCl, dado que las interacciones ión-agua resultan en una reducción de la solubilidad y un incremento en la actividad del trazador no-electrolito. La Tabla 3 muestra que el Kow para el petróleo 2 duplica al correspondiente al petróleo 1. Los resultados del ensayo reológico realizado a los dos petróleos seleccionados se presentan en las Figuras 6 y 7.



Figura 6. Petróleo 1: Viscosidad vs tasa de corte

Pueden notarse diferencias importantes tanto en el valor de la viscosidad como en el comportamiento reológico. El petróleo 1 es prácticamente newtoniano en todo el rango de tasas de corte analizado, alcanzando una viscosidad promedio de 33 cP.



Figura 7. Petróleo 2: Viscosidad vs tasa de corte

El petróleo 2 es pseudoplástico hasta una tasa de corte de 0.04 s<sup>-1</sup>, a partir de la cual adquiere comportamiento newtoniano, resultando la. viscosidad de 400 cP. Esta diferencia puede estar presencia asociada а la\_ de elevadas concentraciones de resinas, asfaltenos y parafinas en el petróleo 2. Estos resultados son indicios que el petróleo de Mendoza es un petróleo joven, dado que las bajas viscosidades están promovidas por componentes livianos, mientras que el petróleo de Neuquén es viejo, es decir, ha perdido por interacciones con aguas subterráneas o por aumentos térmicos los componentes volátiles y otros componentes se han oxidado, resultando un crudo muy viscoso.

La composición de la fase oleosa afecta el Kow de los trazadores. Se podría concluir en base a los resultados que el BOH tiene poca afinidad por el crudo joven. La partición del BOH es superior en el petróleo viejo, lo cual podría indicar una mayor afinidad por componentes polares y cargados. Al mismo tiempo, se observan valores iguales en gasoil y en el petróleo 1 confirmando dicha hipótesis, dado que el diésel está libre de la fracción pesada.

Para la adsorción del BOH en arena se realizó la curva de calibración en AS2 con un coeficiente de correlación de 0,9969, presentada en la Figura 8, que permite la posterior medición de las muestras del ensayo de barrido.



Figura 8. Curva de calibración para el contacto arena-AS2

#### Resultados del ensayo dinámico

En la Tabla 4 se presentan los datos y mediciones características de petrofísica básica del sandpack de estudio.

Longitud (cm)	21,00
Diámetro (cm)	3,80
Sección transversal (cm2)	11,34
Volumen de arena (cm3)	238,16
Volumen poral (cm3)	92,47
Porosidad (%)	38,83
Permeabilidad al gas (Darcy)	59,54
Permeabilidad absoluta (Darcy)	23,31

Tabla 4. Datos y mediciones petrofísicas del sandpack.

Para analizar la factibilidad de utilizar al BOH como trazador, se colectaron muestras del fluido (6 mL) efluentes del sandpack, a partir de las cuales se cuantificó la concentración de BOH y la conductividad. La Figura 9 presenta los resultados obtenidos, a partir de la cual se concluye que no existen diferencias entre los trazadores NaCl y BOH y ambos describen con precisión el volumen poral (VP) del sandpack.





En la Tabla 5 se presentan los resultados de la inyección del trazador BOH con los resultados por balance de masa para el VP de referencia del sandpack de 92,47 cm<sup>3</sup>.

# Tabla 5. Volumen Poral (VP)estimado por los trazadores.

VP sandpack (cm3) – Referencia	92,47
VP Trazador salino ascenso (cm3)	87,83
VP Trazador salino descenso (cm3)	88,78
VP BOH ascenso (cm3)	89,35
VP BOH descenso (cm3)	89,56

Los volúmenes porales obtenidos por los trazadores son del mismo orden y brinda una corrección adecuada para el volumen poral obtenido del ensayo de porosidad, Tabla 5. Además, existe una muy buena concordancia y sin defasaje en los perfiles obtenidos, Figura 9, lo que indica que no hay retención apreciable del BOH en el medio poroso, como así tampoco volumen poral inaccesible. En la Tabla 6 se presentan los resultados asociados a la retención del BOH trazado y el VP inaccesible comparado con el trazador salino. Estos resultados verifican que ambos trazadores, describen un comportamiento análogo para el medio poroso, dentro de las diferencias que se pueden esperar por errores de los métodos de medición específicos de cada uno de ellos.

#### Tabla 6. Retención de BOH y VP inaccesible.

BOH medido (g)	0,0165
BOH inyectado (g)	0,0160
Retención BOH (µg/g)	-0,87
VP inaccesible (cm3)	-1,27%
	•

#### 4. Conclusiones

El Kow del trazador debe ser determinado en el laboratorio y bajo condiciones de reservorio ya que

resulta muy difícil estimar o predecir el efecto de las distintas variables.

La puesta a punto de la técnica de determinación del coeficiente de partición fue satisfactoria.

Se verificó que el equilibrio del trazador en ambas fases líquido-líquido se logra a las 72 h.

Se verificó el cumplimiento de la ley de Beer para soluciones diluidas del trazador, a partir de la linealidad de las curvas de calibración.

Los valores experimentales de coeficiente de partición obtenidos para el sistema octanol - agua destilada para el BOH fueron comparables al valor de referencia encontrado en la literatura.

De los resultados obtenidos podemos analizar que este trazador puede ser considerado no particionable, ya que los valores de Kow son relativamente bajos, con valores de inferiores a 1,5. De acuerdo a lo reportado en bibliografía para poder ser considerados como trazadores particionables, los valores se deben corresponder en un rango de 1,5 a 4.

Del ensayo dinámico se pudo constatar que el trazador BOH tuvo un comportamiento análogo al trazador salino, NaCl, de referencia, describiendo de manera adecuada el VP del sandpack y sin presentar de manera conmensurable interacción con los granos de arena del medio poroso en términos de la retención.

Por lo expuesto, es posible utilizar este nuevo trazador químico hidrofílico para estudiar las propiedades petrofísicas de los distintos medios porosos y puede convertirse en una herramienta vital para investigar el potencial de una recuperación mejorada de petróleo y evaluar el efecto de las medidas EOR.

### 5. Referencias

Baigorria, O. (2019). Estudio del comportamiento reológico de crudos pesados y su vinculación con la presencia de asfaltenos (tesis de grado). Universidad Nacional del Comahue. Neuquén, Argentina.

Berthod, A. (2004). *Determination of liquid-liquid partition coefficients by separation methods.* Journal of Chromatography A, 1037, 3-14.

Chavez-Majluf, N., Ben Siau, B.J., Harwell, J.H., Roberts, B.L. Lin, Z., Yuill, S. (2012). Effect of Neutral Salts and Temperature on the Partitioning Coefficient of Ethyl Formate Used for *Enhanced Oil Recovery Assessment.* SPE 154336, 14-18.

Cooke, C. E. Jr. (1971). *Method of determining fluid saturations in reservoirs*. US patent no 3,590,923.

Esteves, P.N. (2017). Estudio del comportamiento de trazadores particionables en sistemas petróleo/agua, para ser usados en diagnóstico de reservas en la industria petrolera. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

Esteves, P. N., Somaruga, C. A., Fernández Band, B. S., Crapiste, G. H. (2018). *Efecto de las propiedades del trazador en la estimación de la saturación residual de petróleo*. CLICAP 2018, San Rafael, Mendoza, Argentina.

Guan, L., Du, Y., Johnson, S.G., Choudhary, M.K. (2005). *Advances of Interwell Tracer Analysis in the Petroleum Industry*. Journal of anadian Petroleum Technology. https://doi.org/10.2118/05-05-TN2

Krognes, B, Viig,S.O, Dugstad, O, Stray,H. (2016). *Tracers*. US patent no 20,160,003,040 A1.

Leo, A; Hansch, C.; Elkins, D. (1971). *Partition coefficients and their uses*, Chem. Rev., 71, 525.

Martínez Fleming, Rojas Jaime, Perilla Jairo y Gómez Alfredo. (2001). *Efecto de la miscibilidad parcial entre octanol y agua sobre la solubilidad y el reparto de algunas sulfonamidas*. Revista Colombiana de Química, Vol. 30 (1), 59-71.

Mora, Carolina P., Tello, Myriam E. y Martínez Fleming. (2006). Validación de una metodología analítica para la cuantificación de naproxeno en estudios de reparto líquido/líquido mediante espectrofotometría ultravioleta. Rev. Col. Cienc. Quím. Farm. Vol. 35 (1), 81-105.

OECD (1989). Guideline for Testing of Chemicals. Vol. 117 (http://www.oecd.org)

Sangster, J. (1989). Octanol-Water partition coefficients of simple organic compounds. Journal Physical Chemistry, Vol.18 (3), 1111-1120.

Sangster, J. (1997) Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry, John Wiley & Sons, Chichester, England. Silva, M., Stray, H., BjØrnstad, T., (2017). *Studies* on New Chemical Tracers for Determination of *Residual Saturation in the Inter-Well Region*. SPE-185085-MS.

Skoog, D.A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental.* 5ta Edición, McGraw-Hill Interamericana de España, S.A.U.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, R.S. (2015). *Fundamentos de Química Analítica*. Cruz Manca, Santa Fe, Mexico: CENGAGE, Learning. Viig, S.O, Juilla, H., Kleven, R., Krognes, B, Huseby, O.K. (2013). *Application of a new class of chemical tracers to measure oil saturation in partitioning interwell tracer test.* SPE 164059. SPE International symposium on oilfield chemistry, Woodland, Texas, USA.

Vilas Khade y Sunil Mirgane. (2014). *Highperformance liquid chromatography method for the analysis of Benzyl Alcohol.* International Journal Of Scientific & Engineering Research. ISSN 2229-5518. Vol. 5, Issue 11, 887-889.

Zemel, B. (1994). *Tracers in the Oil Field*. Elsevier Health Sciences, New York, USA, 571.

# 16TCQA - Ensayos de barridos dinámicos para incrementar la recuperación de petróleo con diferentes fluidos desplazantes

# Coreflood experiments to increase oil recovery with different displacing fluids

Sergio Abrigo<sup>1</sup>, Laura Fernández<sup>2</sup>, Esteban González<sup>1</sup>

1. Departamento de Química. 2. Departamento de Geología y Petróleo. Universidad Nacional del Comahue-Buenos Aires 1400- Neuquén. fernanlg@yahoo.com

# Resumen

El desarrollo de fluidos desplazantes en procesos de recuperación mejorada para yacimientos de elevada temperatura es un desafío permanente. En este trabajo se ensayan tres fluidos en barridos dinámicos en celda triaxial a escala laboratorio en núcleos porosos de arenisca patrón, en condiciones de petróleo residual (Sor). Un polímero termo resistente, un gel de baja viscosidad o de dispersión coloidal (CDG) y un fluido Smart. Los resultados demuestran que todos los fluidos fueron capaces de desplazar petróleo residual, correspondiendo a 43,80 % Sor, 28,33% Sor y 66,41% Sor para los tres fluidos respectivamente. El fluido Smart además de lograr la mayor recuperación de petróleo, presenta la menor retención en el medio poroso, efecto económicamente beneficioso en esta tecnología. Ambos factores de resistencia también son menores que para este fluido desplazante, indicando que le produce el menor daño a la formación.

Palabras clave: CDG, fluido Smart, barridos en núcleos porosos, CEOR.

# Abstract

The development of displacing fluids in enhanced recovery processes for high-temperature reservoirs is an ongoing challenge. In this work, three fluids are tested in dynamic sweeps in a triaxial cell at laboratory scale in porous cores of standard sandstone, under residual oil (Sor) conditions. A thermo-resistant polymer, a low viscosity or colloidal dispersion (CDG) gel and a Smart fluid. The results show that all fluids were able to displace residual oil, corresponding to 43.80% Sor, 28.33% Sor and 66.41% Sor for the three fluids respectively. The Smart fluid, in addition to achieving the greatest oil recovery, has the lowest retention in the porous medium, an economically beneficial effect in this technology. Both resistance factors are also lower than for this displacing fluid, indicating that it produces the least damage to the formation.

Keywords: CDG, Smart fluid, Coreflood, CEOR

# 1. Introducción

La recuperación mejorada de petróleo (EOR) con la inyección de químicos (CEOR) es una tecnología que consiste en la inyección de fluidos tal como soluciones poliméricas y se aplica con éxito a escala comercial, Pan-Sang et.al (2019). Es importante conocer el comportamiento reológico de las soluciones cuando fluven en el medio poroso, ya que la viscosidad efectiva será la clave para analizar la performance del fluido de desplazamiento. Las poliacrilamidas se degradan térmica y mecánicamente cuando atraviesan las gargantas porales a diferentes tasas de corte y a elevadas temperaturas. Por ello, se formulan nuevas poliacrilamidas sintéticas que presenten menor degradación, Li Shiwei et al. (2021). Su selección se realiza en la etapa de screening y depende de condiciones de reservorios. El producto debe cumplir con varios requisitos y la concentración a utilizar se especifica para alcanzar una viscosidad target, (Levitt, D. B. and Pope, G. A. 2008). Diversos estudios han demostrado que el agregado de partículas inorgánicas en dimensiones nanométricas (generalmente óxidos metálicos, arcillas y carburos) pueden aumentar la recuperación de petróleo, a través de diferentes mecanismos, tales como mejorar las propiedades reológicas de soluciones poliméricas (Ogolo et.al. 2012); modificar tensiones interfaciales aguapetróleo en sistemas con surfactantes (Suleimanov et.al. 2011) o impactar en la mojabilidad de la roca del reservorio (Ogolo et.al. 2012; Miranda et.al. 2012; Mohsen et.al. 2014).

Fernández et al. (2019) demuestran la inyectividad de un nanofluido compuesto por un polímero termo resistente y nanopartículas de sílice. La formulación de un fluido multiprósito es presentada por González et al. (2018) la cual modifica las tensiones interfaciales de crudos de dos cuencas de nuestro país.

Para alcanzar el objetivo final de aumentar la recuperación de petróleo se requieren estudios previos del fluido desplazante (salmuera y/o solución polimérica), del fluido desplazado (crudo) y de su interacción, antes de proceder a estudios fluidos-roca. Sin embargo, la performance final la brindan los resultados de recuperación de petróleo en ensayos de barridos dinámicos en núcleos similares a la roca reservorio y en sus condiciones de presión y temperatura.

Por otro lado, geles de baja viscosidad o de dispersión coloidal (CDG) son utilizados para mejorar la eficiencia volumétrica en la matriz heterogénea de la roca, antes de la irrupción del agua. Esta tecnología consiste en la mezcla de un polímero de alto peso molecular y un agente entrecruzador orgánico o metálico que permite la formación de microgeles en lo profundo del reservorio, Simjoo M. (2007). Esta tecnología evolucionó a partir de la técnica de inyección alternada de polímero y citrato de aluminio, utilizada a mediados de los años ochenta por la compañía Philips Petroleum. Actualmente se coinyectan ambos productos como un solo fluido, disminuyendo así la concentración de químicos utilizados y las dificultades operacionales que representaba la invección de polímero y citrato de aluminio de manera alternada, Tiorco (2012). A diferencia de los geles voluminosos utilizados en los procesos de water shut-off, el rango de concentración de poliacrilamida utilizada para la síntesis de CDGs es baja (100 a 1200 mg/L) y el entrecruzador no genera una red continua, sino suspensiones de partículas individuales con forma esferoidal o globular de moléculas de polímero entrecruzado en forma intramolecular v mínimamente intermolecular. Es por esto que también se conoce a los CDGs como polímeros entrecruzados, ya que no son geles propiamente dichos ni tampoco son polímeros, sino que resultan una especie de híbridos entre ambos, Sheng, J. J. (2010). Los CDGs deben su nombre a la naturaleza de la solución, que consiste en una dispersión de pequeñas esferas individuales de moléculas de polímero entrecruzadas, o coloides. El tamaño de estas partículas aproximadamente esféricas se encuentra en el rango nanométrico, entre 50 y 150 nm, Skauge T. et al (2010). El mecanismo de retención de los CDGs en medios porosos se debe a su adsorción en la superficie de la roca matriz, entrampamiento mecánico y/o un mecanismo de atascamiento, Castro García R. H. (2011). Los microgeles formados tienen la capacidad de ingresar a la roca matriz y fluir en profundidad, mientras son adsorbidos por la superficie de la roca, TIORCO (2012). El medio poroso es una compleja estructura de cuerpos porales y sus respectivas gargantas, con diversos tamaños. La adsorción de estas partículas reduce el diámetro de los poros, dando lugar a una menor movilidad. Cuando una solución polidispersa se desplaza a través de un medio poroso, las partículas con un tamaño mayor o igual al de las gargantas porales serán atrapados por ellas. Este mecanismo, que conduce a un bloqueo de la garganta de poro por las partículas más grandes de CDG, se conoce como entrampamiento mecánico, Skauge T. et al (2010).

En la actualidad, la tecnología de CDG representa una alternativa a los procesos de inyección de soluciones poliméricas y se ha convertido en una forma muy eficaz de reducir la concentración de polímero en una inyección química de este tipo, donde ya sea que la calidad del agua es cuestionable, o zonas de alta permeabilidad requieran de mayor viscosidad para mejorar la eficiencia de barrido. Las pruebas de laboratorio muestran que el CDG tiene una inyectividad similar a la del polímero, pero con la capacidad de generar mayores factores de resistencia (RF) y factores de resistencia residual (RRF) con menores concentraciones de polímero, TIORCO (2012). Cerca de los pozos inyectores los CDGs se comportan como un polímero sin entrecruzador, en parte porque la reacción de entrecruzamiento aún no ha tenido lugar y en parte porque la estructura de gel no se forma hasta que la diferencia de presión a que están expuestos no ha descendido por debajo de la presión de transición, Smith J. E. (1989). La presión de transición es el diferencial de presión que se debe aplicar para que el gel se desplace a la misma velocidad del polímero. Por debajo de la misma, el gel no puede fluir a través de los packs de filtros (screen packs). Por encima de ella, el gel fluye de forma similar a los polímeros no entrecruzados, Sheng, J. J. (2010). Más profundo en la formación, cuando los microgeles han tenido tiempo de formarse y la diferencia de presión ha disminuido, los coloides se expanden y bloquean los poros acuatizados, Castro García R. H. (2011). Esto se traduce en que el CDG, puede ser utilizado para el control de movilidad con el beneficio adicional de poder corregir la heterogeneidad del yacimiento, generando una mayor eficiencia de barrido y mayor recuperación de petróleo en procesos de conformance, TIORCO (2012). Los geles voluminosos usados en water shut-off tienen una fluidez muy pobre, la viscosidad es muy alta (mayor a 10.000 mPa.s). Los polímeros no entrecruzados se usan para aumentar la viscosidad del agua. Los geles móviles, otra denominación de los CDGs, tienen una viscosidad intermedia, y con más importancia, pueden fluir bajo gradientes de presión. En resumen, las características de un gel móvil son: (1) alta viscosidad para mejorar la relación de movilidad de forma similar a los polímeros no entrecruzados; (2) presentan altos factores de resistencia y resistencia residual; (3) presentan viscoelasticidad de forma que el crudo remanente en la roca puede ser reducido.

Como tercera alternativa en este trabajo se presenta la performance de un fluido multifásico que presenta objetivos multipropósito. En su formulación química participa un componente viscosificante (polímero, P), un agente reductor de la tensión interfacial (una mezcla de surfactantes, S) y un agente reductor de la viscosidad del crudo atrapado en la roca reservorio (aditivo, A). En una primera etapa se realizan estudios fluido-fluido contactando las fases en estado estacionario. En función de los resultados hallados, se selecciona un petróleo crudo y se realizan estudios roca-fluido en modo dinámico. Se presentan resultados de tres casos ensayados, caso 1: inyección de solución de polímero, caso 2: inyección de CDGs, caso 3: inyección de fluido Smart.

Para los distintos casos, la capacidad de aumentar la recuperación de crudo con referencia a secundaria, se investiga con ensayos de barridos dinámicos en un núcleo poroso al cual se le determinan sus características petrofísicas y se lo acondiciona al estado de saturación residual de petróleo (Sor). Se propone una estrategia de inyección para el proceso CEOR, la cual se implementa en una celda triaxial a escala laboratorio a presión y temperatura que simula el reservorio.

Los resultados de los ensayos de barridos permiten calcular los parámetros indicadores que determinan su potencial aplicación, tales como la recuperación de petróleo, el factor de resistencia (FR) que da cuenta de la reducción de la movilidad de la salmuera por la adición del agente viscosificante, el factor de resistencia residual (FRR) que indica el daño en la formación y la retención dinámica (RD).

# 2. Materiales y métodos

Caso 1: inyección de solución de polímero

El polímero (P) seleccionado es el FP5115VHM, una poliacrilamida hidrolizada comercial cuya estructura corresponde a un terpolímero sulfonado de la serie de polímeros FLOPAAM<sup>TM</sup>, especialmente diseñadas para aplicaciones en CEOR, brindada gentilmente por SNF Floerger. El polímero se dispone en forma de polvo seco, posee un peso molecular de 14 millones de Dalton y una carga aniónica entre el 25% y el 30%. La composición de la salmuera se presenta en la Tabla 1, la cual fue aditivada con tiourea (CH4N2S) como secuestrante de oxígeno para evitar la degradación del polímero. La solución se preparó de 1500 ppm siguiendo los lineamientos de la norma RP API 63.

Tabla 1: Composición de la salmuera

Componente	Composición (g/L)
$Na_2SO_4$	0,0266
NaHCO <sub>3</sub>	0,2010
NaCl	1,5990
KCl	5,0010
$CH_4N_2S$	0,8000

Caso 2: inyección de CDGs

Síntesis de CDGs: Los sistemas poliméricos en gel están típicamente compuestos de un polímero soluble en agua y un agente entrecruzante, los cuales son disueltos en agua. A esta solución se la considera solución gelante. La mayoría de los polímeros utilizados son poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM) con un alto peso molecular de entre 8 y 13 MM Dalton y un grado de hidrólisis entre 8 y 15 %, Norman C. et al. (2005). La estructura química de la HPAM se muestra en la Figura 1, donde X e Y representan la cantidad de grupos amida y carboxilato, respectivamente. La HPAM es un polielectrolito con cargas negativas sobre el grupo carboxilato, por lo que su radio hidrodinámico depende en gran medida de la salinidad de la solución, ya que se producen fuertes interacciones entre la cadena polimérica y los cationes presentes en el solvente, particularmente en los polímeros con los más altos grados de hidrólisis, Norman C. et al. (2005).



Figura 1: Estructura de la cadena polimérica de la HPAM.

agua destilada los grupos cargados En negativamente se repelen entre sí, y las moléculas del polímero se extienden obteniendo el mayor volumen hidrodinámico posible y la viscosidad aumenta. En presencia de sal, los cationes rodean a los grupos carboxilatos apantallando el efecto de su carga, por lo que la repulsión entre estos grupos se ve reducida y las moléculas de polímero se enrollan generando una reducción de la viscosidad de la solución, Sorbie (1992). Entonces, la viscosidad en este tipo de solución de polímeros es una función de, entre otras variables, el peso molecular del polímero y la elongación de la molécula de polímero, Norman C. et al. (2005). Para la preparación de la solución gelante se utilizó HPAM en polvo provista por la Compañía SNF Floerger, AN 905 MPM (grado de hidrólisis: 5 %). La composición de salmuera sintética corresponde a 0.3 y 0.5 % p/v de NaCl (pro análisis Anedra) y KCl (pro análisis Cicarelli) respectivamente. La adición de la sal KCl responde a estudios posteriores en medios porosos artificiales, y su especificación y concentración se deben al objetivo de evitar el hinchamiento de arcillas presentes en su composición química. Con esta salmuera y siguiendo los lineamientos de la norma RP API 63, se preparó la solución polimérica de 1000 ppm utilizando la HPAM en polvo.

Los entrecruzadores utilizados en la síntesis de geles pueden ser orgánicos o metálicos. Los geles entrecruzados inorgánicamente se basan principalmente en interacciones iónicas entre el catión metálico y el grupo carboxilato cargado negativamente. Por lo tanto, son estables a baja temperatura, dado que su incremento debilita los enlaces iónicos generados. Los geles entrecruzados orgánicamente se basan principalmente en enlaces covalentes, que le confieren estabilidad a alta temperatura, Bjørsvik M. et al. (2008). En este trabajo se utilizaron como agentes entrecruzadores dos tipos de organosilanos con distintas funcionalidades, uno hidrofóbico y el otro hidrofílico, los que serán denotados como S1 y S2, respectivamente.

Las soluciones gelantes M1-21 y M2-9 se prepararon adicionando 200  $\mu$ L de entrecruzador S1 y S2 respectivamente, a 40 mL de la solución polimérica. La muestra M1-22 corresponde al blanco de esta solución, a la cual no se le agregó entrecruzador.

Se agregó la cantidad necesaria de tiourea (secuestrante de oxígeno) a cada disolución de modo de obtener una concentración final de 800 ppm en la solución, para simular las condiciones anaeróbicas del yacimiento. Las distintas disoluciones a gelificar fueron colocadas en frascos Duran Schott de 100 mL de vidrio, tapa a rosca, cierre hermético con o-ring que resiste hasta 140°C. Luego de agregar la cantidad correspondiente de entrecruzador a cada frasco, se procedió a agitarlos suavemente por 3 minutos, en forma manual. Se realizó la lectura de la acidez inicial a cada uno de los frascos con entrecruzador para poder comparar el cambio de pH luego del entrecruzamiento mediante tiras de pH marca Merck, resultando ser 6 para todas las soluciones. Posteriormente se inertizaron todos los frascos con las soluciones a gelificar con N<sub>2</sub>. Se los cerró v se los llevó al horno (Simcic Hornos), que dispone de distribución de calor por convección natural con incorporado, controlador manteniendo la. temperatura deseada de gelificación en 90°C. A partir de ese momento, se consideró iniciada la reacción de entrecruzamiento. Se monitoreó la evolución de la reacción a través de mediciones de viscosidad, utilizando un Reómetro Anton Paar MCR 302. Las mediciones se realizan a 25°C. Las soluciones de polímero presentan un comportamiento no newtoniano. Si bien se realizaron mediciones a tasa de corte variable, sólo se informa la viscosidad a 7,34 s<sup>-1</sup>, tasa estándar.

La evolución de la formación de geles también fue monitoreada mediante el análisis de distribución de tamaños de las soluciones gelantes. Esta determinación fue llevada a cabo usando la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) con un equipo Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments, con ángulo de detección de 173°, rango de medición entre 0,6 y 6  $\mu$ m para el diámetro hidrodinámico (Dh) y control de temperatura entre 2 y 90°C. El equipo está dotado de un láser monocromático con fuente de luz a una longitud de onda de 633 nm.

Para la determinación de la distribución de tamaños, se consideró la siguiente información: índice de refracción de la fase dispersa IR=1,45; constante dieléctrica ( $\epsilon$ = 79) e IR = 1,33 y la viscosidad del sistema a la temperatura seleccionada medida con Anton Paar para la fase dispersante.

#### Caso 3: Inyección del Fluido Smart

El fluido multipropósito fue preparado en la salmuera de Tabla 1. Consiste de polímero (P)-surfactante (S)-aditivo (A) identificado como PSA, y se inyecta sólo un slug.

Además, se preparó un polímero aditivado con el componente A que se inyecta luego del slug del PSA y actúa como driver. En ambos casos, se estableció una concentración de polímero de 1500 ppm. Para la preparación del PSA se utilizó como surfactante (S) una mezcla constituida por un Alcohol Alcoxi- sulfato y un Sulfonato de alquilbenceno ramificado en concentración total de 0,9 %. Tanto para el fluido PSA como para el polímero driver se utilizó 0,5 % de aditivo (A).

La mezcla de surfactantes fue sintetizada con el objeto de disminuir la tensión interfacial (IFT) salmuera-crudo. Para este estudio se seleccionó un crudo pesado perteneciente a la Cuenca del Golfo de San Jorge (CDS). La tensión interfacial se midió con un Spinning Drop Kruss Site 100. Las densidades de los distintos fluidos fueron medidas con un densímetro DMA 4500M Anton Paar. Para evaluar las permeabilidades, las viscosidades requeridas fueron evaluadas a una tasa de corte de  $7,34 \text{ s}^{-1}$ .

### Ensayos de barridos

Para los casos 1 y 3 se realizaron ensayos de barridos a 95°C según norma RP API 63 en un núcleo poroso patrón previamente saturado con salmuera (Tabla 1) en celda triaxial a escala laboratorio simulando al reservorio (Figura 2), de manera de recrear condiciones dinámicas de inyección de tres fluidos: agua de inyección, solución polimérica para el caso 1 y en forma secuencial un slug de fluido smart (PSA) y polímero aditivado (P) para el caso 3 y finalmente agua de inyección. Como medio poroso se seleccionó un tren de testigo de tres núcleos, los cuales están constituidos por una arenisca cuyo componente principal es el cuarzo, en condiciones de petróleo residual. Para estos dos casos se utilizó el crudo CDS, el cual fue deshidratado y filtrado por membrana de 1,2 µm, previo a su inyección.

Para el caso 2, la composición de la salmuera de barrido corresponde a la de síntesis de CDGs, y el crudo no es natural, sino que se lo preparó a partir de una mezcla de kerosene y vaselina para ajustar la viscosidad a un valor de 4,5 cP a 35 °C, temperatura del ensayo. El núcleo poroso es similar a los casos 1 y 3.



Figura 2: Celda Triaxial y núcleo de berea para los ensayos de barrido-1. Tope Fijo-2. Núcleo de berea-3. Tope móvil-4. Tubería interna-5. Celda contenedora de 1, 2,3, 4 y goma empaquetadora

En todos los ensayos de barrido, las permeabilidades son calculadas a partir de la ley de Darcy asumiendo flujo unidireccional e incompresible, a partir de las cuales se evalúan el factor de resistencia (FR) y el factor de resistencia residual (FRR) según RP API 63 luego del barrido con el fluido driver, a partir de las ecuaciones Ec.1, Ec.2 respectivamente.

$$FR = \frac{\lambda i w}{\lambda P} = \frac{\frac{Keiw}{\mu w}}{\frac{KP}{\mu P}} \qquad Ecuación \ 1$$

$$FRR = \frac{\lambda i w}{\lambda P w} = \frac{\frac{Kei w}{\mu w}}{\frac{KP w}{\mu w}} \quad Ecuación \ 2$$

Donde,  $K_{eiw}$  y  $K_{Pw}$  son las permeabilidades efectivas de la salmuera inicial y luego de la inyección de polímero (mD),  $K_P$  es la permeabilidad del polímero (mD),  $\lambda iw$  (mD/cP) es la movilidad inicial del agua de inyección,  $\lambda P$ (mD/cP) es la movilidad del polímero,  $\lambda Pw$ (mD/cP) es la movilidad de la salmuera luego del flujo del polímero,  $\mu w$  (cP) y  $\mu p$  (cP) las viscosidades del agua de inyección y polímero respectivamente.

La retención dinámica del polímero (RD) es un fenómeno que afecta al proceso, y es causada por la adsorción sobre la superficie del núcleo poroso y el entrampamiento mecánico en poros. Este fenómeno altera la eficiencia en el control de movilidad, retrasa la irrupción en la salida e impacta en forma desfavorable en la economía del proceso. Su determinación se basa en la información de los perfiles de concentración de trazador y fluido desplazante o a través de un balance de masa, siendo la segunda metodología la implementada en este trabajo.

La secuencia experimental de inyección en el medio poroso para todos los casos consiste en las siguientes etapas:

1- Saturación del tren de testigos con agua de inyección. 2- Barrido con agua de inyección (a 1 ft/d) y medición de la permeabilidad absoluta utilizando salmuera como fluido de inyección (Kabsw) con la ley de Darcy, asumiendo flujo unidireccional e incompresible. 3- Barrido con Petróleo natural o sintético (a 1 ft/d) y medición de la permeabilidad efectiva al petróleo (Keoil) a presión y temperatura del reservorio (3400 psi / 95 °C para los casos 1 y 3). 4- Barrido con Agua de invección hasta alcanzar el Sor. 5- Medición de la curva de recuperación de petróleo. 6- Medición de la permeabilidad efectiva al agua (Keiw) en el Sor.7- Invección de 0,35 VP de solución PSA a velocidad constante de 1 ft/d.8- Invección de 4 VP de solución polimérica, a velocidad constante de 1 ft/d.9- Medición de la permeabilidad al polímero (KP).10- Inyección de 10 VP de agua de inyección, proceso postflush.11-Medición de la. permeabilidad al agua luego del paso de polímero (KPAw).12- Medición de presiones.13- Medición de la recuperación de petróleo.14- Determinación de la concentración de polímero en el efluente por el método de Bleach (RP API 63) .15- Cálculo del factor de resistencia (FR) y resistencia residual (FRR).16- Cálculo de la retención dinámica (RD).

#### 3. Resultados y Discusión

Resultados de la formación de CDGs

La Figura 3 muestra las distribuciones de tamaño en intensidad, obtenidas mediante la técnica de DLS para solución gelante M1-21, superpuesta a la del polímero referente M1-22 luego de 5 horas de iniciada la reacción. La aplicación de DLS para la molecular caracterización de asociaciones hidrofóbicas de co-polímeros de acrilamida permite estudiar la formación de agregados intermoleculares. En las distribuciones de tamaño de soluciones poliméricas existen dos dominios característicos. Uno por debajo de los 100 nm relacionado a la contribución de la disolución molecular y otro en el entorno de los 700 nm caracterizado por una amplia distribución, el cual

la formación de indica agregados supramoleculares. En la Figura 3 se pueden identificar estos dos dominios la muestra referente M1-22. Por otro lado, la muestra gelificante presenta una distribución de tamaños claramente diferente. Se puede observar efectivamente un notable predominio de las interacciones intermoleculares en el polímero modificado. Las partículas que dispersan la luz en el dominio supramolecular son preponderantes a las de disolución. Si bien, la respuesta de dispersión de luz es polimodal, claramente predomina una distribución de tamaño más estrecha en este dominio, entre 200 y 1100 nm, centrado en 615 nm. Esta respuesta indica un mayor ordenamiento del polímero modificado.



Figura 3: Distribución de tamaños de partícula luego de 5 horas de reacción de la solución gelante M1-21 y de su respectivo polímero referente M1-22

La Figura 4 muestra las distribuciones de tamaños obtenidas para la muestra M1-21 luego de 5 y 75 horas de iniciada la reacción. Se puede observar un cambio importante cuando transcurre el tiempo de reacción. El agregado presenta un tamaño de 220 nm, menor que el medido previamente. Esto puede ser debido a que el polímero se continúa cerrando sobre sí mismo de forma que el tamaño del diámetro hidrodinámico disminuye o bien que al ser el silano de naturaleza hidrofóbica, existe un mecanismo complejo y competitivo entre el entrecruzamiento silano-silano durante la reacción de hidrólisis y silano-polímero.



Figura 4: Distribución de tamaños de partícula de la solución gelante M1-21 luego de 5 y 75 horas de reacción

La Figura 5 presenta la evolución de la solución gelante M2-9, luego de 5 y de 75 horas de reacción. A diferencia de lo ocurrido con el entrecruzador hidrofóbico, el tamaño del agregado se mantiene en 220 nm en el tiempo, indicando que existe una diferencia en la cinética de formación según el silano utilizado.



Figura 5: Distribución de tamaños de partícula de la solución gelante M2-9 luego de 5 y 75 horas de reacción

La Figura 6 muestra la viscosidad en función de la tasa de corte para las soluciones gelantes M1-21 y M2-9 junto a la de su polímero referente M1-22 luego de 75 horas de iniciada la reacción. En estas condiciones se pueden observar los siguientes efectos: a) ambos sistemas tienen comportamiento no newtoniano, pero es mucho menos pronunciado para el polímero modificado, b) para tasas de cortes o deformaciones bajas (menor a 10 s<sup>-1</sup>) el polímero sin entrecruzar se encuentra en su forma más enrollada y enmarañado, por lo que la viscosidad es mayor; el polímero modificado presenta un incremento promedio de 300 % para tasas de cortes altas (superiores a 10 s<sup>-1</sup>) indicando que el esfuerzo de corte produce un desenmarañamiento del polímero sin entrecruzar, las cadenas poliméricas se orientan en el sentido del flujo y la viscosidad disminuye en forma muy pronunciada. En este rango de tasas de corte se pone de manifiesto la presencia de entrecruzamiento del polímero, el cual aumenta la resistencia a fluir. El incremento de viscosidad alcanza valores entre 130 y 500 %, resultando superior para el entrecruzador hidrofóbico.

A partir de los resultados alcanzados, se concluye que los dos silanos son capaces de formar CDGs. La cinética de gelificación del silano hidrofóbico es más lenta, indicando que los mecanismos presentes en la reacción química son distintos, participando interacciones moleculares complejas silano-polímero y silano-silano. Además, a la misma concentración de polímero y entrecruzador el comportamiento reológico y la distribución de tamaños son distintos. El silano hidrofóbico produce microgeles más rígidos que el hidrofílico. Considerando que el medio poroso está en condición de Sor, para minimizar la interacción petróleo-CDGs por fuerzas hidrofóbicas, para los ensayos de barrido se seleccionó el entrecruzador hidrofílico, el cual además modifica el pH de la solución gelante y es una característica de interés en crudos de elevado número ácido (TAN).



Figura 6: Comportamiento reológico de las muestras M1-21 (hidrofóbico), M2-9 (hidrofílico) y el polímero referente (M1-22) luego de 75 horas de reacción

#### Resultados del fluido Smart

Para la evaluación de la performance en los ensayos de barridos deben conocerse varias propiedades de los fluidos y de los núcleos porosos. La densidad medida del crudo resultó de 20,23 °API, correspondiendo a la categoría de crudos pesados.

El fluido PSA es formulado para que cumpla con varios objetivos. La tensión interfacial (IFT) entre las fases solución de surfactante (S) en salmueracrudo a 95°C resultó de 1,80x10<sup>-2</sup> mN/m para el crudo ensayado (CDS), mientras que la adición del 1 % del aditivo A en la solución del surfactante no produjo una nueva modificación. Por lo tanto, el fluido SA cumple con el objetivo de disminuir la TIF.

Desde el punto de vista operativo, el aditivo A debe formar parte del fluido de inyección, el cual está formado por un slug de solución surfactante-Polímero (SP) y otro slug de Polímero. Para que el aditivo (A) cumpla con el rol de ser un agente reductor de viscosidad, cuando el fluido de invección interacciona con el crudo atrapado en los poros y gargantas porales, debe difundir desde la solución. Para analizar si existe el fenómeno difusivo se realizaron ensayos estáticos en tubos de vidrio, en los cuales, se contactaron cantidades iguales de crudo CDS y distintas soluciones. El contacto fue promovido agitando suavemente los tubos durante 5 minutos, en intervalos de media hora hasta cumplimentar las primeras 5 y luego cada 3 horas hasta cumplimentar las 24 horas. Las muestras permanecieron en estufa a 95°C durante el experimento. Para estos ensayos el crudo no fue deshidratado ni filtrado. Finalizado el plazo, se tomaron alícuotas del crudo y se midió la viscosidad a 95 °C, en modo rotacional, variando la tasa de corte. En primer lugar, se contactó el crudo con la solución de surfactante (S). La Figura 7 presenta los resultados expresados como una relación de viscosidades, siendo μ la correspondiente a la muestra luego del contacto y µ0 la del crudo de referencia. A partir de la Figura 7 se enuncia que el surfactante (S) cuando ingresa a la fase oleosa, no modifica la viscosidad ( $\mu/\mu 0$  $\approx$ 1). Por otro lado, el crudo se contactó con una solución constituida por el surfactante (S) modificado con 1 % (p/p) del aditivo A, fluido SA. El aditivo es una fase orgánica, por lo que se encuentra emulsionado en la solución de surfactante, pero en forma estable. La Figura 7 demuestra que el aditivo es capaz de difundir al crudo y ejercer el rol de agente reductor de su viscosidad. Si bien el efecto depende de la tasa de deformación, se observan reducciones desde 60 %  $(\mu/\mu 0 \approx 0.4 \text{ a} \dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1})$  hasta 97 %  $(\mu/\mu 0 \approx 0.03 \text{ a} \dot{\gamma} =$ 500 s<sup>-1</sup>). Si bien esta reducción es excelente, el fluido SA no representa un fluido de inyección de interés, ya que por su baja viscosidad tiene asociado el fenómeno de fingering. Por esta razón, se aditivó al fluido de inyección Polímero-Surfactante con la misma concentración del aditivo para dar lugar al fluido smart PSA. En esta formulación el aditivo permanece emulsionado. La Figura 7 demuestra que el crudo contactado con esta solución también reduce la viscosidad con respecto al referente, resultando la misma desde 34,5 % ( $\mu/\mu$ 0  $\approx$ 0,655 a  $\dot{\gamma}$ = 1 s<sup>-1</sup>) hasta 57,5 % ( $\mu/\mu$ 0  $\approx$ 0,425 a  $\dot{\gamma}$  = 500 s<sup>-1</sup>). La disminución en la capacidad de actuar como agente reductor del crudo puede deberse a una menor difusividad del componente A en el fluido smart, ya que la viscosidad es de 39,09 cP (a 95°C y  $\dot{\gamma} = 7,34 \text{ s}^{-1}$ ) frente al fluido SA que resulta cercana al agua (0,49 cP a 95°C). A partir de la Figura 8 Se puede observar que luego del contacto se produce una importante reducción de la viscosidad en todo el rango de tasa de corte, pero se mantiene el comportamiento pseudoplástico.



Figura 7: Modificación de la viscosidad del crudo a 95°C luego del contacto con las soluciones S, SA y PSA

▲ crudo CDS luego del Contacto con PSA 95°C ▲ crudo CDS 95°C



Figura 8: Comportamiento reológico a 95 °C del crudo CDS luego del contacto con PSA

Resultados petrofísicos de núcleos porosos y ensayos de barridos

La Tabla 2 presenta los datos de interés de este trabajo de los núcleos utilizados en cada caso ensayado. Los valores de volumen poral (VP) son diferentes porque los núcleos son de diferente longitud. Las permeabilidades absolutas (kabs) fueron medidas con salmuera.

Tabla 2: Resultados Petrofísicos

Petrofísica bereas	Caso 1	Caso 2			Caso 3
φ [Std] (%)	20,1	22,6	22,6	22,6	20,7
VP (cm <sup>3</sup> ) [Nobp]	38,58	16,94	16,54	16,09	15,24
Kg [Std] (mD)	185	161	132	132	s/d
k abs (mD)	77,4	54,8	87,3	69,4	58,0

La Tabla 3 presenta los resultados del ensayo de barrido para el Caso 1.

Tabla 3: Resultados del	ensayo de	barrido	dinámico
para	el Caso 1		

Recuperación petróleo por P (% Sor)	43,80
FR	25,54
FRR	29,00
Retención (mg/g)	0,1240

Seright Seheult (2009)analizan las v características de invectividad de varias parcialmente poliacrilamidas hidrolizadas (HPAM) de diferentes pesos moleculares en medios porosos (bereas) con permeabilidades entre 100 a 551 mD. Las bereas son saturadas en permeabilidades diferentes salmueras, sus absolutas son evaluadas y luego se procede a la inyección de polímeros de concentración especificada en 1000 ppm a velocidades variables. Asumiendo que la permeabilidad absoluta del medio es constante, el factor de resistencia (FR) representa la viscosidad efectiva de la solución polimérica relativa a la salmuera en el medio poroso. Este factor aumenta conforme lo hace la velocidad del frente. Para velocidades bajas se mantiene aproximadamente constante. Además, es variable en la dirección axial del flujo, resultando mucho más elevado en las cercanías de la cara de ingreso que en la sección media o final del testigo. La velocidad del frente de 1 ft/d es baja, y para este caso Seright y Seheult (2009) y Fernández et al. (2019) reportan factores de resistencia de 71 y 82,88 respectivamente. En los ensayos dinámicos en el tren de testigo de este trabajo, sólo se puede informar el factor de resistencia en las cercanías de la cara frontal del medio poroso, ya que no se midieron presiones intermedias.

A partir de la Tabla 3 puede notarse que el factor de resistencia es menor, resultado que se explica porque a diferencia de lo presentado por Seright y (2009)en este Seheult ensayo existe desplazamiento de petróleo como consecuencia de la interacción con el polímero. Por otra parte, puede notarse que el petróleo que es capaz de movilizarse está en condición de petróleo residual retenido por fuerzas interfasiales, y no participa ningún surfactante en el barrido. Este fenómeno se explica por las propiedades viscoelásticas de algunas soluciones poliméricas, las cuales deben ser consideradas en la formulación de un proyecto CEOR, (Ordoñez & Fajardo, 2015). Por lo tanto, en concordancia con Jiang et. al, (2008), Urbissinova et al. (2010) y Wang D. et al. (2007) atribuimos a estas propiedades elásticas de la solución como

fluido desplazante el incremento en la eficiencia de barrido y la recuperación del 43,80 % del Sor. Sin embargo, el valor de la resistencia residual (FRR) resulta muy elevado, indicando que la inyección del polímero produce un daño importante en la formación. El valor de la retención dinámica también es elevado, lo que incrementa el costo del proyecto.

El caso de inyección de CDGs presenta varias distinciones con referencia los otros dos. Tanto la composición de la salmuera sintética como el petróleo y la temperatura durante el barrido, son diferentes a los casos 1 y 2. Por esta razón, este ensayo se lo compara con el barrido de su polímero referente. Además, se prepararon dos CDGs con el silano hidrofílico para los ensayos de barrido, siendo la relación concentración Polímero (P)/concentración entrecruzador (S2) de 1000 y 200 respectivamente. A estos productos se los identifica como CDG de alta y baja concentración de entrecruzador, respectivamente. Mientras que la solución polimérica presenta pH igual a 6, el incremento del entrecruzador lo desplaza a 9 y a 11, de acuerdo a su mayor concentración. La concentración de polímero se mantuvo en 1000 ppm.

La Tabla 4 presenta los resultados de los ensayos de barridos del Caso 2. Las pruebas de laboratorio en medio poroso muestran que el CDG tiene una inyectividad similar a la del polímero a través de similares FR, pero con la capacidad de generar mayores factores de resistencia residual (FRR). Puede ser utilizado para el control de movilidad con el beneficio adicional de corregir la heterogeneidad del yacimiento (e.g. canales de alta permeabilidad) debido a su capacidad de generar mayores FRR que la invección de polímeros. El factor de recobro aumentó ligeramente, indicando una mejor eficiencia de barrido. La retención del CDG en el medio poroso aumenta con la concentración de entrecruzador. Los resultados indica que no es recomendable un aumento del entrecruzador.

Tabla 4: Resultados del ensayo de barrido dinámico para el Caso 2

	CDG Alta conc S2	CDG Baja conc S2	Р
Recuperación de petróleo por CDG (% Sor)	27,78	28,88	26,32
FR	10,01	10,43	8,82
FRR	8,15	9,58	7,61
Retención (mg/g)	0,1844	0,0623	0,0940

La Tabla 5 presenta los resultados para el barrido del caso 3. En este caso en particular, se inyecta un slug de 0,35 volúmenes porales (VP) de solución PSA y en forma sucesiva 4 VP del polímero aditivado con el componente A.

Tabla 5:	Resultados del	ensayo de	barrido	dinámico
	para	el Caso 3		

Recuperación de petróleo por PSA/ P aditivado (% Sor)	66,41
FR	2,04
FRR	2,14
RD (mg/g)	0,0340
Keoil CDS (en Swir) (mD)	12,400
K <sub>eiw</sub> (en Sor) (mD)	0,334
K <sub>P</sub> (mD)	6,500
K <sub>Pw</sub> (mD)	0,156

Dado que existen diferencias importantes en los factores de resistencia, para este caso se vuelcan en la Tabla 5 información sobre las permeabilidades calculadas. A partir de esta Tabla puede notarse que la permeabilidad al polímero (KP) es superior en un orden de magnitud con referencia a la efectiva inicial a la salmuera (Keiw). Como resultado, el factor de resistencia (FR) resulta de 2, un valor extremadamente diferente a los encontrados en estudios de invectividad. Este resultado se explica porque en este ensayo existe desplazamiento de una importante cantidad de petróleo, como consecuencia de la interacción con los fluidos PSA y el Polímero aditivado con el componente A. El fluido smart es el responsable de interactuar con el crudo atrapado en los poros y disminuir la tensión interfacial, de manera de movilizar crudo en la condición de residual. El desplazamiento de crudo también explica que la permeabilidad efectiva al agua final disminuya sólo a la mitad con referencia a la efectiva inicial. Sin embargo, el valor de la resistencia residual (FRR) resulta similar a la encontrada en estudios de inyectividad, por lo que el daño a la formación parece ser dependiente de la inyección del polímero. Es importante comentar que cuando comienza la etapa CEOR con la inyección de la formulación PSA, el frente de petróleo irrumpe rápidamente en la salida del medio poroso, así como también cuando se realizó la etapa de postflush fue notorio el hecho que el petróleo siguió siendo barrido, el cual fue recuperado en los tubos colectores de agua. Al hacer fluir la solución PSA/P se recuperó el 66,40 % del Sor inicial. Es notoria además la baja retención en la roca que

presenta este fluido. Para discernir que componente es el responsable, deben realizarse adsorciones estáticas en roca de 3 soluciones: la solución P, la solución SP y la solución PSA.

### 4. Conclusiones

Los entrecruzadores seleccionados cumplen con el objetivo de formar un CDG con una distribución de tamaño centrada en 220 nm. La cinética depende del silano seleccionado para la misma concentración.

Se observan cambios en la viscosidad de los CDGs con respecto al polímero para un importante rango de tasas de corte. La viscosidad del CDG es mayor a la del polímero luego del añejamiento a 95 °C, indicando que es más estable a altas temperaturas.

Los resultados de los ensayos de barridos dinámicos a escala laboratorio, demuestran que todos los fluidos fueron capaces de desplazar petróleo residual, con una superioridad marcada del fluido Smart.

El polímero seleccionado fue capaz de movilizar petróleo en el Sor, requiriéndose estudios de viscoelasticidad para analizar si presenta esta característica y es la razón de tal movilización. Sin embargo, presenta una elevada retención en la roca, fenómeno por el cual el frente de polímero va disminuyendo la viscosidad en su flujo. Por esta razón debe aumentarse su concentración para lograr la viscosidad target en el reservorio, incrementando los costos del proyecto.

El polímero seleccionado es resistente a elevadas temperaturas y su viscosidad se ve afectada por la presencia del surfactante y el aditivo. El aditivo es capaz de difundir hacia el crudo a pesar de la elevada viscosidad del sistema polímerosurfactante y actuar como agente reductor de la viscosidad.

La estrategia de inyección propuesta de un slug de fluido multipropósito, un slug de polímero aditivado con el agente reductor y una etapa de postflush permitieron recuperar el 66, 5 % del Sor de un crudo pesado. Es muy importante repetir los ensayos de barridos incrementando las dimensiones del núcleo.

Considerando los resultados de los análisis fluidofluido, a corto plazo se prevé extender los estudios de interacción entre el fluido smart y otros crudos pesados. El fluido de desplazamiento presentó una baja retención en la roca y como consecuencia un bajo factor de resistencia.

# 5. Referencias

Bjørsvik M., Høiland H., Skauge A. (2008). Formation of Colloidal Dispersion Gels from Aqueous Polyacrylamide Solutions. J. Colloids and Surfaces A, Volume 317, Issues 1-3, Pages 504-511.

Castro García R. H. (2011). Análisis de un Proceso de Inyección de Geles de Dispersión Coloidal usando Ensayos de Laboratorio y Simulación Numérica, Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, Colombia.

Fernández L., González E., Pizarro A., Abrigo S, Choque J., Tealdi M, (2019), Nanofluid injectivity study for its application in a process of enhanced oil recovery (CEOR), Latin American Applied Research, 49, 125-130.

González E. Fernández L., Abrigo S., Pizarro A., Prieto J., (2018), Ensayo de barrido para mejorar la recuperación de petróleo con un fluido multipropósito, Conexplo, 10° Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, IAPG.

Jiang, H., Wu, W., Wang, D., Zeng, Y., Zhao, S. & Nie, J., 2008. The Effect of Elasticity on Displacement

Efficiency in the Lab and Results of High Concentration Polymer Flooding in the Field. Spe 1–6. https://doi.org/10.2118/115315-MS.

Levitt, David B., SPE, and Pope, Gary A., SPE, (2008), Selection and Screening of Polymers in Enhanced Oil Recovery, SPE 113845.

Li Shiwei, Braun Olivier, Lauber Lionel, Leblanc Thierry, Su Xin, Feng Yujun, (2021),Enhancing oil recovery from high–temperature and high–salinity reservoirswith smart thermoviscosifying polymers: A laboratory study, Fuel 288 11977

Miranda C. R., de Lara L. S. and Tonetto B. C. (2012), Stability and Mobility of Functionalized Silica Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery Applications.SPE 157033, presented at the SPE International Oilfield Nanotechnology Conference held in Noordwijk, The Netherlands.

Mohsen Seid Mohammadi, Jamshid Moghadasi, and Saeed Naseri. (2014), An Experimental Investigation of Wettability Alteration in Carbonate Reservoir Using  $\gamma$ -Al2O3 Nanoparticles. Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology, Vol. 3, No. 2, pp. 18-26. Norma API RP 63(1990), Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations.

Norman C., De Lucia J., Strappa L. (2005) Successful Pilot Project of Water Conformance in a Mature Field – Vizcacheras, Argentina. EAGE 67th Conference & Exhibition, Spain.

Ogolo N. A., Olafuyi O.A. and Onyekonwu M. O. (2012), Enhanced Oil Recovery using Nanoparticles, SPE 160847, presented at the SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition held in Al-Khobar, Saudi Arabia.

Ordoñez, J., & Fajardo, R. (2015). Estudio inicial de geo-polímeros a partir de arcillas. Revista Fuentes, 13(2).

Pan-Sang Ka, Jong-Se Lim, Chun Hub, (2019). Temperature dependence of relaxation time of hydrolyzed polyacrylamide solution for enhanced oil recovery, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 7, 257-264.

Seright R. S., Sehuelt Mac, SPE, (2009), Injectivity Characteristics of EOR Polymer, SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 783-791.

Sheng, J. J. (2010). Modern Chemical Enhanced Oil Recovery, Theory and Practice, Elsevier.

Simjoo M., Vafaie Sefti M., Dadvand Koohi A., Hasheminasab R. (2007). Polyacrylamide Gel Polymer as Water Shut-off System: Preparation and Investigation of Physical and Chemical Properties in One of the Iranian Oil Reservoirs Conditions. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 26, Number 4.

Skauge T., Spildo K., Skauge A. (2010). Nano-Sized Particles for EOR, SPE Improved Oil Recovery Symposium, Oklahoma, SPE 129933.

Smith J. E. (1989). The Transition Pressure: A Quick Method for Quantifying Polyacrylamide Gel Strength, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Texas, SPE-18739.

Sorbie, K. S. (1991). Polymers-Improved Oil Recovery, Blackie and Son Ltd.

Suleimanov B.A., Ismailov F.S., Veliyev E.F. (2011), Nanofluid for enhanced oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering 78, 431–437.

TIORCO (2012). Resumen de Productos Tecnológicos. Boletín B-1041. Página web: www.tiorco.com.

Urbissinova, T.S., Trivedi, J.J. & Kuru, E., 2010. Effect of elasticity during viscoelastic polymer flooding: A possible mechanism of increasing the sweep efficiency. J. Can. Pet. Technol. 49, 49–56. https://doi.org/10.2118/133471-PA.

Wang, D., Wang, G., Wu, W., Xia, H. & Yin, H., (2007). The Influence of Viscoelasticity on

Displacement Efficiency - From Micro- To Macroscale. SPE Annu. techinical Conf. https://doi.org/10.2118/109016-MS
### 17TCQA - Estudios reológicos de polímeros lineales, asociativos y sus mezclas para su aplicación en la recuperación mejorada de petróleo

# Rheological studies of linear, associative polymers and their blends for their application in enhanced oil recovery

Laura Fernández<sup>1</sup>, Gonzalo Cofré<sup>1</sup>, Yesica Paiz<sup>1</sup>, Florencia Guerra<sup>1</sup>, Lía Comoli<sup>1</sup>, Florencia Toschi<sup>1</sup>, Sergio Abrigo<sup>2</sup>

1.Departamento de Química. 2. Departamento de Geología y Petróleo. Universidad Nacional del Comahue-Buenos Aires 1400- Neuquén. fernanlg@yahoo.com

#### Resumen

Este trabajo centra su atención en el estudio del comportamiento reológico de polímeros lineales, asociativos y sus mezclas para analizar su aplicación como fluidos desplazantes en un proceso de recuperación mejorada de petróleo. Se trabaja con dos sistemas de polímeros lineales-asociativos de diferentes proveedores y se seleccionan escenarios desfavorables para los polímeros lineales, esto es, elevada concentración de iones bivalentes en la salmuera. Los ensayos reológicos se realizan en un reométro con estudios en flujo en modo rotacional y oscilatorio para las temperaturas de 25°C y 70°C para soluciones poliméricas de 5000 y 1500 ppm. Se analizan soluciones referentes y una mezcla 50-50 manteniendo la concentración. La respuesta depende de los productos analizados. Dependiendo de la concentración y la temperatura, las mezclas modifican tanto la naturaleza viscoelástica como el comportamiento reológico de las soluciones referentes.

Palabras clave: poliacrilamidas lineales, asociativos, reología, CEOR.

#### Abstract

This work focuses on the study of the rheological behavior of linear and associative polymers and their mixtures to analyze their application as displacing fluids in an improved oil recovery process. We work with two systems of linear-associative polymers from different suppliers and select unfavorable scenarios for linear polymers, that is, high concentration of bivalent ions in the brine. Rheological tests are performed in a rheometro with flow studies in rotational and oscillatory mode for temperatures of 25°C and 70°C for polymer solutions of 5000 and 1500 ppm. Reference solutions and a 50-50 mixture are analyzed maintaining concentration. The answer depends on the products analyzed. Depending on the concentration and temperature, the mixtures modify both the viscoelastic nature and the rheological behavior of the reference solutions.

Keywords: Linear polyacrylamide, associative, rheology, CEOR

#### 1. Introducción

La recuperación primaria y secundaria de petróleo eficiencia combinada logran una de aproximadamente el 30%, quedando un importante remanente en el reservorio. A partir de la década del 70 debido al aumento del precio del crudo, es rentable una recuperación terciaria. lo que requiere de la invección de fluidos especiales tales como polímeros, álcalis, surfactantes o combinación de ellos. A esta etapa de recuperación por la invección de químicos se la conoce como recuperación mejorada de petróleo, CEOR (Chemical Enhanced Oil Recovery), tecnología que ha sido verificada y aplicada a escala comercial en varios países.

En Argentina, la recuperación primaria y secundaria de petróleo han dominado los campos petrolíferos hasta la actualidad. Sin embargo, la madurez de los pozos acompañada de la baja producción de crudo y la disminución de los precios de los polímeros, han llevado a los operadores locales a volcar la mirada hacia el EOR con polímero. Para mejorar la eficiencia de barrido, se utilizan polímeros específicamente diseñados para esta aplicación. Su selección se realiza en la etapa de screening y depende de condiciones de reservorios (petrofísica y propiedades de las rocas) y sus fluidos (calidad de crudo y salinidad), Levitt and Pope (2008). La solución polimérica actúa como un fluido desplazante de crudo, por lo que su viscosidad es la variable clave, se especifica para cada reservorio y es una propiedad que participa en los controles normalizados según API RP 63 (1990) de estabilidad térmica, mecánica y química.

El desplazamiento con soluciones de poliacrilamidas lineales parcialmente hidrolizadas (HPAM) predominan en los proyectos CEOR en el mundo. Sin embargo, las condiciones extremas de reservorios concernientes a altas temperatura. elevadas salinidades o elevadas concentraciones de iones bivalentes en la composición de la salmuera promueven degradaciones químicas y mecánicas en este tipo de poliacrilamidas. Las poliacrilamidas asociativas son aplicadas en diferentes procesos desde hace tiempo, pero novedosas en el campo de CEOR. Tanto para las lineales como para las asociativas existen ofertas comerciales de diferentes productos que difieren en cuanto a estructura química, peso molecular, grado de hidrólisis etc. Para cada reservorio se realiza una etapa de screening para seleccionar la formulación de mejor performance en procesos CEOR, ya que deben satisfacer varios tests según API RP 63 (1990) que contemplan estabilidad e inyectividad.

La respuesta de las poliacrilamidas asociativas a la deformación es muy diferente a los lineales, ya que son macromoléculas con características anfifílicas

y algunas adoptan cambios conformacionales frente a fluctuaciones térmicas Pellens (2000); Green and Tobolsky (1946). Como consecuencia su resistencia al flujo está gobernada por su concentración, el nivel térmico y su conformación en forma diferente a los lineales. Cuando la solución polimérica fluye en el medio poroso lo hace a través de una distribución de tamaño de gargantas porales, por lo cual, está sometido a una distribución de esfuerzos de corte. Considerando el flujo de la solución polimérica desde el pozo a través de la formación con una configuración radial, las tasas de inyección en los pozos inyectores y productores son relativamente altas, pero disminuyen a medida que procede la invasión y se aleja del pozo. Alejada del pozo, la solución polimérica se propaga a una baja velocidad de corte. Por esta razón es necesario conocer el comportamiento reológico en un rango de tasas de corte, siendo 0,1- 600 s<sup>-1</sup> (Walker et al., 2012) el rango correspondiente al flujo en los reservorios típicos.

Fernández et al. (2018) analizan el efecto de la temperatura sobre los cambios conformacionales en estudios de comportamiento reológico en ensavos rotacionales y la distribución de tamaño con técnicas de difracción de luz laser (DLS) del polímero asociativo Aspiro P6621 a 1500 ppm. Los estudios se realizaron en un escenario no propicio para las poliacrilamidas lineales, ambiente salino con alta concentración de iones bivalentes. Para esta solución, a medida que aumenta la temperatura en este ambiente salino, contrario a lo que sucede en una poliacrilamida lineal, aumenta la viscosidad. El polímero por cambios conformacionales se torna globular, alcanzando una distribución de tamaño monomodal de 5 µm a 90 °C. Esta configuración del polímero, no permitió que la solución alcanzase los estándares requeridos en los ensayos de filtración, según API RP 63 (1990), que sugiere un factor de filtración menor a 1,2 con pérdida de viscosidad menor al 10 % en el producto filtrado. Los resultados permiten establecer las características petrofísicas del reservorio para las cuales será factible su invección sin producir un taponamiento que dañaría a la formación, y sólo sería posible aplicarlo en reservorios de gargantas porales mayores a 10 µm.

Por lo tanto, el polímero asociativo presenta efectos deseados en cuanto a su viscosidad para un ambiente con presencia de alta concentración de iones bivalentes y altas temperaturas, pero su inyección queda limitada a medios porosos de grandes poros y gargantas porales.

Este trabajo centra su interés en analizar si pueden compensarse las degradaciones que sufren las

poliacrilamidas lineales por presencia de iones bivalentes y moderadas temperaturas a través de mezclas con polímeros asociativos, para lo cual se analiza el comportamiento reológico de poliacrilamidas lineales, asociativas y una mezcla 50-50% en un escenario de temperatura moderada y elevada concentración de iones bivalentes en la salmuera.

Por otro lado, la viscoelasticidad de las soluciones poliméricas es otra propiedad importante que requiere ser considerada en la formulación de un proyecto de CEOR, (Ordoñez &Fajardo, 2015). Los autores de este trabajo, así como (Huifen *et al.* 2004; Wang D. *et al.*, 2001) han encontrado un incremento en la recuperación de petróleo en ensayos de flujo dinámicos en núcleos porosos a escala laboratorio. Este incremento fue atribuido a propiedades elásticas de la solución de polímero como fluido desplazante, la cual afecta a la eficiencia de barrido (Jiang *et. al.*, 2007).

En este trabajo se analizará el comportamiento del módulo de almacenamiento o elástico (G<sup> $\gamma$ </sup>) el cual se relaciona con la ley de Hooke (Sorbie, 2013). Se asocia con la memoria del fluido, a partir de la cual puede retornar a su configuración inicial cuando se elimina el esfuerzo aplicado. Además, el módulo de pérdida o viscoso (G<sup> $\gamma$ </sup>) brinda información sobre las propiedades viscosas de la solución (Barnes *et al.*, 1989).

Si G' y G'' existen simultáneamente y son paralelos horizontalmente en un ensayo de barrido de amplitud (AS), se puede afirmar que el material tiene una región viscoelástica lineal (LVR), (Silveira *et al.*, 2016; Sorbie, 2013).

La etapa de selección del polímero a inyectar requiere de estudios reológicos en el laboratorio, de manera de formular la mejor composición y concentración de la solución polimérica en condiciones de reservorio que minimicen cambios reológicos dentro del reservorio.

Por lo expuesto, el objetivo es estudiar el comportamiento reológico y viscoelástico de distintas poliacrilamidas y sus mezclas.

Los ensayos se realizaron con las poliacrilamidas lineales Flopaam 3630S y Aspiro 4251, las asociativas Superpusher D118 y Aspiro P6621 y sus mezclas (50-50). Los ensayos reológicos se realizan en un reómetro a 25°C y 70°C con estudios de flujo en modo rotacional en un rango de tasas de corte como variable independiente, de manera de analizar la degradación mecánica y térmica que sufren las soluciones. Se suman ensayos en modo oscilatorio con barridos de frecuencia dinámicos con el objeto de determinar experimentalmente el tiempo de relajación, variable clave que describe el comportamiento dilatante de las soluciones poliméricas, y el dominio del comportamiento viscoso (G<sup> $\prime$ </sup>) o elástico (G<sup> $\prime$ </sup>) de las distintas soluciones.

La importancia de los estudios reológicos se basa en que permiten obtener información sobre la degradación mecánica y viscoelasticidad de las soluciones de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas, ya que ambas influyen sobre la inyectividad en los medios porosos. La naturaleza viscoelástica del polímero es importante principalmente con altos flujos que ocurren cerca de un pozo. Sin embargo, la degradación mecánica afecta la movilidad de un batch de polímero en todas las posiciones dentro del reservorio (Seright, 1983).

#### 2. Materiales y métodos

La poliacrilamida (PAM) es un polímero sintético inusual en su alto peso molecular, junto con su característica hidrofílica y no iónico. Dado que se adsorbe fuertemente en las superficies minerales, para su aplicación en CEOR, debe disminuirse este fenómeno. Para lograrlo el polímero se hidroliza parcialmente haciendo reaccionar la poliacrilamida con una base como el Sodio, Hidróxido de Potasio y Carbonato de Sodio, formando la Poliacrilamida Hidrolizada (HPAM). La hidrólisis convierte algunos de los grupos aminos (CONH<sub>2</sub>) en grupos carboxílicos (COO<sup>-</sup>), resultando la HPAM un polímero aniónico, Figura 1.



#### Figura 1: Estructura de la Poliacrilamida Hidrolizada

Cabe notar que, al ser un polímero aniónico, sus propiedades en solución se ven afectadas por la presencia de componentes que imparten dureza. Algunos factores que afectan la recuperación de petróleo con el uso de polímero son: degradación del polímero debido a la alta salinidad del agua de solución, presencia de iones bivalentes, elevada temperatura, envejecimiento del polímero, geles y la reología. formación de El comportamiento no newtoniano de estas soluciones trae asociados problemas operativos y de performance en su accionar como fluidos desplazantes de petróleo en el reservorio. El

comportamiento reológico depende de la temperatura, de la concentración, del pH, de la salinidad y de la tasa de corte aplicada. Para las concentraciones usuales en CEOR, estas soluciones presentan comportamiento pseudoplástico, disminuyendo la viscosidad con la tasa de corte en el rango de interés en los reservorios, respondiendo al comportamiento de la mayoría de los fluidos y por un mecanismo de degradación, efecto adverso para la recuperación de petróleo.

Además, la presencia de sales y cationes divalentes (Ca++ y Mg++) reducen la viscosidad de las soluciones poliméricas. Las sales inhiben la capacidad de desenrollarse y alargarse que ocurre cuando se disuelve polímero en un medio acuoso, adoptando una configuración más compacta y como consecuencia se produce una disminución en la viscosidad y la solubilidad de los polímeros, efecto más pronunciado cuando las sales presentes son multivalentes, tales como el calcio y el magnesio (divalentes). En agua dulce, debido a la repulsión de cargas del grupo carboxílico, su estructura de cadena flexible es estirada, dando como resultado del cambio conformacional un incremento en la viscosidad. En contraste, en salmuera, la carga es neutralizada, y las cadenas flexibles de las HPAM son comprimidas resultando en menor viscosidad.

Por otro lado, los polímeros asociativos son macromoléculas orgánicas con características macromoléculas anfifílicas. Estas están constituidas por una cadena lineal precursora con propiedades afines al solvente (hidrofílico) y grupos químicos con poca o nula afinidad al solvente (hidrófobos) localizados en los extremos y/o a lo largo de la cadena precursora. Esta característica permite la formación de agregados tipo micelas cuando están disueltos en agua. A modo de ejemplo se presenta en la Figura 2 un agregado tipo flor compuesto por el ensamble de polímeros tipo telequélico (hidrófobos a los extremos), donde el contorno de los pétalos está formado por las cadenas lineales del polímero y el núcleo por la concentración de los grupos hidrófobos, (Tripathi et al., 2005; Daí et al., 2001). Este tipo de formación se explica por el hecho que los componentes hidrófobos del polímero asociativo, intentan minimizar el contacto con el agua. Por efecto de las fluctuaciones térmicas del medio, la formación de los agregados no se continuamente mantiene constante, las contribuciones hidrofóbicas ingresan y egresan del núcleo creando nuevas uniones con otros agregados (puentes de enlaces o multiuniones), (Rubinstein and Dobrynin, 1999; Daí et al., 2001).



## Figura 2: Formación de agregado tipo flor del polímero asociativo telequélico en solución acuosa.

Los estudios se realizan con el polímero asociativo Aspiro P6621 (PM 8-10 MDalton) y el lineal Aspiro P4251 (PM 18-20 MDalton) provistos por Basf y el asociativo Superpusher C118 (PM 18 MDalton) y el lineal Flopaam 3630S (PM 20 MDalton) provistos por SNF Floerger. En particular el P4251 contiene un estabilizador térmico. Se trabajó con concentraciones de 5000 y 1500 ppm en salmuera sintética de 70 g/L, cuya composición se presenta en Tabla 1, donde debe notarse la elevada concentración de iones bivalentes. Esta concentración fue seleccionada porque corresponde a la salmuera de formación de un reservorio de nuestra región. Las soluciones poliméricas se prepararon según API RP 63. Los ensayos se realizaron a 25°C y 70°C.

#### Tabla 2: Composición de la salmuera.

Componente	Concentración (ppm)
Na <sup>+</sup> (NaCl)	66000
Ca <sup>2+</sup> (CaCl <sub>2</sub> )	4000

Para el análisis del comportamiento reológico de las soluciones poliméricas se utilizó un reómetro Anton Paar MC302, seleccionando como tipo de ensayo análisis de flujo rotacional con tasa de corte variable en el rango 0,01 a 1000 s<sup>-1</sup>. Además, ensayos oscilatorios permiten calcular el tiempo de relajación, el módulo viscoso y el elástico. Ambos ensayos se realizaron con geometría de cilindros coaxiales CC27/T200/SS y cámara de control de temperatura en el rango de -30 a 200°C por sistema peltier para cilindros, C-PTD200.

Para la determinación experimental del tiempo de relajación se aplicó el método de intersección, a partir del cual se lo obtiene como la inversa de la frecuencia en la cual se intersectan las curvas del módulo elástico (G<sup>'</sup>) y del módulo viscoso (G<sup>''</sup>) (Muñoz *et al.* 2003). Este método es ampliamente utilizado para medir el tiempo de relajación de fluidos viscoelásticos, tales como las soluciones utilizadas en CEOR (Erincik M.Z, 2017). Para medir este tiempo se realizaron ensayos oscilatorios, consistiendo de ensayos de barridos de deformación dinámica y ensayos de barrido de frecuencia dinámica.

El ensayo de barrido de deformación dinámica es un método que permite medir los módulos G´ y G", manteniendo una frecuencia constante y variando la deformación, de manera de determinar los límites de viscoelasticidad lineal. Los ensayos se realizaron sobre un rango de deformación entre 0,1-100 % a una frecuencia constante entre 2 y 10 rad/s, dependiendo de la solución. La medición de límite de viscoelasticidad lineal (RLV) es requerida como dato de entrada para los ensayos de barrido de frecuencia dinámica, los cuales permiten medir los módulos G´ y G´´ como una función de la frecuencia sobre un rango de 1-100 rad/s, dentro del límite de viscoelasticidad lineal. El tiempo de relajación fue determinado como la inversa de la frecuencia para la cual G' y G'' se intersectan. Estos ensayos se realizaron a 25°C y 70°C.

Para los ensayos rotacionales el protocolo implementado durante los ensayos experimentales fue cargar una muestra a la celda del reómetro y medir la reología con variación de la temperatura en forma sucesiva.

Para los ensayos oscilatorios, se utilizó muestra fresca para los barridos de deformación dinámica y para los de frecuencia dinámica.

#### 3. Resultados y Discusión

La Figura 3 presenta los resultados del comportamiento reológico para las soluciones lineales de 5000 ppm, para 25°C y 70°C. El estudio reológico a esta concentración es de interés ya que una solución madre se prepara en los tanques de maduración, y a partir de la cual por dilución en distintos ramales se alcanza la concentración establecida según la viscosidad target, que se inyecta en los pozos de inyección. Puede notarse que, para una temperatura especificada, el comportamiento reológico depende del rango de la tasa de corte aplicado.

A 25°C, a tasas de corte bajas se observa que la mantiene aproximadamente viscosidad se constante, y por ende el fluido se comporta como Newtoniano, correspondiendo este comportamiento al rango de tasas de corte,  $\dot{\gamma}$ , de  $0,01-0,1 \text{ s}^{-1} \text{ con } \mu = 700 \text{ cP y } 0,01-0,6 \text{ s}^{-1} \text{ con } \mu =$ 1000 cP para la solución de Aspiro 4251 y Flopaam 3630S respectivamente. Finalizado este rango, ambas soluciones disminuven su viscosidad cuando se incrementa la velocidad de deformación, manifestando un comportamiento pseudoplástico, relacionado a la degradación mecánica. Para tasas hasta 10 s<sup>-1</sup> la solución de Flopaam presenta mayor viscosidad, mientras que en el rango 10-258 s<sup>-1</sup> son similares. A tasas superiores el comportamiento reológico es diferente, resultando newtoniano y dilatante para la solución de Flopaam y Aspiro 4251 respectivamente.

Cuando la temperatura alcanza los 70°C, la solución Flopaam disminuye la viscosidad en todo el rango de deformación en un 48 % promedio con respecto a 25°C, pero mantiene el comportamiento newtoniano-pseudoplástico-newtoniano. En forma distintiva, la solución de Aspiro 4251 aumenta en forma muy pronunciada su viscosidad a tasas de corte bajas, de 711 a 12300 cP en el rango 0,01 a 0,1 s<sup>-1</sup> poniendo de manifiesto la formación de alguna estructura distintiva debido a interacciones moleculares a elevadas temperaturas. Sin embargo, cuando aumenta la velocidad de deformación la estructura se rompe y se comporta como pseudoplástico, aunque con menor pendiente que el Flopaam, sin manifestar la característica de dilatante.

La Figura 4 presenta los resultados encontrados para las soluciones a 1500 ppm. Para esta concentración, a 25°C para tasas de corte por debajo de 0,1s-1 a diferencia de la concentración analizada, la performance de la solución de Aspiro 4251 es superior al Flopaam, resultando un incremento promedio de 90 % en la viscosidad. Para mayores tasas de deformación las dos soluciones tienen un comportamiento similar en cuanto a su viscosidad alcanzada y el comportamiento reológico pseudoplástico. Un rasgo distintivo con referencia a la mayor concentración analizada se observa para elevadas tasas de corte. Para esta concentración la solución de Flopaam se convierte en dilatante a 362 s<sup>-1</sup>, mientras que la solución de Aspiro 4251 se mantiene como pseudoplástica.

A 70°C las dos soluciones presentan una disminución importante de la viscosidad lo que indica que el polímero manifiesta cambios conformacionales, adquiriendo una estructura más estirada para tasas de deformación menores a 1 s<sup>-1</sup>, a partir de la cual, los dos se comportan en forma similar en cuanto a la viscosidad, manteniendo el Flopaam la característica dilatante a partir de 362 s<sup>-1</sup>.



Figura 3: Comportamiento reológico de las soluciones poliméricas lineales en función de la temperatura (5000 ppm)



Figura 4: Comportamiento reológico de las soluciones poliméricas lineales en función de la temperatura (1500 ppm)

Para la concentración de 1500 ppm, en el rango de tasas de cortes de interés para el flujo en reservorio  $(0,1-600 \text{ s}^{-1})$  la solución Flopaam presenta mejor performance como agente viscosificante con referencia a la solución Aspiro 4251 a 25°C, invirtiéndose los resultados para 70°C, en el escenario salino analizado.

La Figura 5 presenta los resultados del para soluciones comportamiento reológico asociativas de 5000 ppm, para 25°C y 70°C. Puede observarse que a 25°C el Aspiro P6621 presenta un poder viscosificante superior al Superpusher D118 en todo el rango de tasas de corte, con incrementos desde 8 a 4 para tasas de corte bajas y altas respectivamente, lo que indica mayores interacciones moleculares. Ambas soluciones presentan comportamiento newtoniano para tasas de corte menores a 0,1 s<sup>-1</sup>, siendo de 1780 cP y 200 cP la viscosidad para la solución de Aspiro P6621 y Superpusher D118 respectivamente.

Para tasas de cortes superiores el comportamiento es pseudoplástico para las dos soluciones. Cuando se los compara con las soluciones lineales, el Superpusher D118 presenta el menor poder viscosificante, resultado que puede ser explicado molecular por una característica débilmente asociativa, según lo reporta el fabricante. Por otro lado, el Aspiro P6621 presenta el mayor poder viscosificante en todo el rango de deformación, duplicando el valor de viscosidad de Flopaam 3630S a partir de 1 s<sup>-1</sup>.



Figura 5: Comportamiento reológico de las soluciones poliméricas asociativas en función de la temperatura (5000 ppm)

Los resultados a 70°C indican que la solución de Aspiro P6621 presenta una viscosidad de dos órdenes de magnitud superior a la correspondiente a Superpusher D118 en todo el rango de concentración. Además, cuando se analiza el Aspiro P6621, la viscosidad aumenta con la temperatura en todo el rango de tasas de deformación, para las temperaturas de 25°C a 70°C. Este polímero asociativo es un sistema afectado por la temperatura ya que la formación de agregados es un proceso dinámico donde la cantidad de energía térmica presente en el medio influye directamente en la creación de nuevos puentes de enlace. El incremento de temperatura aumenta la cantidad de enlaces activos (o puentes de enlaces) que brindan un aumento en la interacción intermolecular de los agregados del fenómeno justifica polímero, que SII comportamiento. Este fenómeno se produce sólo a tasas de corte por debajo de 0,1 s<sup>-1</sup> para el polímero débilmente asociativo.

El comportamiento reológico de las dos soluciones asociativas también es muy diferente. El Aspiro P6621 mantiene el comportamiento presentado a  $25^{\circ}$ C, newtoniano hasta  $0,1 \text{ s}^{-1}$  y luego pseudoplástico hasta  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Por otro lado, el Superpusher D118 adquiere una estructura por interacciones moleculares a  $70^{\circ}$ C y tasas de corte debajo de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , pero el incremento en las tasas de deformación la rompe tempranamente, disminuyendo en forma abrupta la viscosidad hasta

1 s<sup>-1</sup>, a partir de la cual adquiere comportamiento pseudoplástico hasta 1000 s<sup>-1</sup>.

La Figura 6 presenta los resultados del comportamiento reológico para las soluciones asociativas de 1500 ppm, para 25°C y 70°C. A 25°C a tasas de cortes por debajo de 0,1 s<sup>-1</sup> las dos soluciones muestran un comportamiento muy similar, con viscosidad elevada, cercana a 140 cP. poniendo de manifiesto fuerte interacciones moleculares. Sin embargo, cuando aumenta la deformación la viscosidad disminuye en forma pronunciada, en particular para la solución de Superpusher D118. A partir de tasas superiores a 1 s<sup>-1</sup> se observan diferencias importantes. La solución de Aspiro P6621 supera en 4 veces el valor de la viscosidad de Superpusher D118 cP (aproximadamente 21 vs 5 cP). correspondiendo a pseudoplástico y newtoniano los comportamientos reológicos, respectivamente.



Figura 6: Comportamiento reológico de las soluciones poliméricas asociativas en función de la temperatura (1500 ppm)

Nuevas diferencias son observadas al aumentar la temperatura a 70°C. La Figura 6 demuestra que para el polímero asociativo P6621 a 1500 ppm el comportamiento de la viscosidad con la temperatura es muy complejo. Para deformaciones aplicadas inferiores a la tasa de 66 s<sup>-1</sup>, que denotamos como tasa crítica, la viscosidad aumenta con la temperatura, diferencia notable con referencia a polímeros lineales. Para deformaciones superiores a este valor, las viscosidades disminuyen con el aumento del nivel térmico. A diferencia de lo puesto de manifiesto para esta solución a 5000 ppm, si bien el incremento de temperatura aumenta la cantidad de enlaces activos que brindan un aumento en la interacción intermolecular de los agregados del polímero. fenómeno que justifica el comportamiento por debajo de la tasa crítica, por encima de este valor la elevada deformación promueve la ruptura de dichos enlaces, y la viscosidad disminuye.

Por otro lado, la solución Superpusher D118 a 1500 ppm presenta una viscosidad elevada y poco sensitiva a la temperatura para tasas de cortes por debajo de 0,05 s<sup>-1</sup>. A partir de esta deformación, la solución pierde su estructura y disminuye bruscamente la resistencia a fluir. Para tasas mayores a 1 s<sup>-1</sup> se comporta como newtoniano, disminuyendo la viscosidad con la temperatura, comportándose como la mayoría de las poliacrilamidas lineales. El superpusher D118 presenta el menor poder viscosificante pero presenta comportamiento newtoniano para el rango de tasas de corte de interés en los reservorios a los dos niveles térmicos ensavados, indicando que no sufrirá degradaciones mecánicas cuando atraviese diferentes tamaños de poros y gargantas porales.

Con el objetivo de analizar la existencia de interacciones moleculares entre poliacrilamidas lineales y asociativas se estudiaron mezclas 50-50 % de los productos de cada proveedor, a los mismos niveles térmicos y para las concentraciones de 5000 ppm y 1500 ppm. Las mezclas se realizaron una vez que ambas soluciones referentes estaban hidratadas.

La Figura 7 presenta los resultados para los productos de SNF Floeger a 5000 ppm. A 25°C puede observarse que el comportamiento reológico de la mezcla es similar a la poliacrilamida lineal, mientras que los valores alcanzados de viscosidad en todo el rango se encuentran intermedios entre los valores propios de las soluciones referentes, efecto atribuido a la contribución del asociativo. En forma contraria, a 70°C, el comportamiento de la mezcla es similar al asociativo, y nuevamente los valores de viscosidad son intermedios entre los referentes. Los resultados indican que no existirían interacciones específicas entre las poliacrilamidas, según la metodología de mezcla utilizado en este trabajo. La mezcla produce una disminución de viscosidad con respecto a la solución lineal para las dos temperaturas, por lo que no aporta beneficio como agente viscosificante, pero se minimizan las degradaciones mecánicas.



# Figura 7: Comportamiento reológico de las soluciones poliméricas mezclas Flopaam 3630S y Superpusher D118 (5000 ppm).

Cuando las mezclas se preparan a 1500 ppm para estos productos, Figura 8, se observa que a 25°C por debajo de 0,1 s<sup>-1</sup> la mezcla duplica la viscosidad con respecto a los referentes, y luego mantiene el comportamiento reológico de la poliacrilamida lineal. A bajas velocidades parece existir interacciones específicas, resultando en agregados distintivos que ofrecen resistencia a fluir. Debe hacerse notar que esta temperatura no se encuentra en los reservorios, por lo que, si bien es un aspecto importante no sería de aplicación en CEOR. Cuando se incrementa la deformación estas uniones son débiles y el polímero funciona desenrollándose como el lineal, con un efecto adverso además de disminución de la viscosidad con respecto al referente. Cuando la temperatura alcanza los 70°C, la viscosidad adquiere valores intermedios entre las dos soluciones referentes y el comportamiento reológico es similar a la poliacrilamida lineal. Además, el aumento de temperatura disminuye la viscosidad para la mezcla, de la misma manera que para la solución concentrada.

Para los productos de SNF Floeger, la mezcla brinda un incremento en el poder viscosificante con respecto a la solución asociativa referente.



Figura 8: Comportamiento reológico de las soluciones poliméricas mezclas Flopaam 3630S y Superpusher D118 (1500 ppm).

La Figura 9 muestra los resultados para las mezclas 50-50 de las soluciones de polímeros Basf a 5000 ppm. Cabe recordar que para este sistema la solución del producto asociativo presenta una viscosidad muy incrementada con respecto a la lineal. A 25°C se observa que la mezcla presenta una viscosidad intermedia. Por debajo de 1 s<sup>-1</sup> se asemeja al asociativo, incrementando la viscosidad con respecto al lineal entre 50 y 200 %. Por encima de esa deformación, incrementa un 30 % la viscosidad con respecto al lineal. La mezcla

presenta comportamiento newtoniano a bajas deformaciones y pseudoplástico hasta la máxima tasa de deformación (1000 s<sup>-</sup>1). Para este sistema, la incorporación del polímero asociativo produce un incremento importante en la viscosidad con referencia al lineal en todo el rango de tasas de deformación, efecto favorable.

Cuando la temperatura alcanza 70°C, la Figura 9 muestra que la viscosidad se mantiene prácticamente en los niveles alcanzados a 25°C. Dos efectos contrapuestos explican este comportamiento. Por un lado, la poliacrilamida lineal tiende a disminuir la viscosidad por degradación térmica, y por otro la asociativa utiliza la energía térmica para la creación de nuevos puentes de enlace brindando un aumento en la interacción intermolecular de los agregados del polímero. Como resultado, la mezcla parece ser muy poco sensitiva al cambio de temperatura analizado en este trabajo, propiedad de mucho interés en los procesos CEOR.

Para la concentración típica de inyección, 1500 ppm, a 25°C y a 70°C la mezcla 50-50 mantiene el comportamiento de la mezcla presentado para mayor concentración, Figura 10. Para tasas de corte por debajo de  $0.5 \text{ s}^{-1}$  reproduce los valores de viscosidad de la contribución asociativa, mientras que, para tasas mayores incrementa un 15 % los valores de la contribución lineal.



Figura 9: Comportamiento reológico de las soluciones poliméricas mezclas Aspiro 4251-Aspiro P6621 (5000 ppm).

Para esta concentración, el aumento de temperatura no produce un incremento de viscosidad atribuida a la contribución asociativa como se esperaba, sino que disminuye conforme lo hace el aumento de temperatura, típico de una lineal. Por tal razón, para este sistema se analizó el comportamiento de la mezcla 80-20, constituida por el 80% de Aspiro P6621 y 20 % de Aspiro 4251, Figura 11. Esta mezcla presenta un comportamiento de interés en CEOR. A 25°C para

tasas bajas, menores a  $0,45 \text{ s}^{-1}$ , mantiene el valor de viscosidad de la contribución asociativa, hasta 180 s<sup>-1</sup> supera a la viscosidad de la poliacrilamida lineal 45 % como valor promedio, y por encima iguala a la lineal. En la Figura 11 se presenta el comportamiento de esta mezcla cuando la temperatura alcanza 70°C. La viscosidad resultante aumenta en forma muy pronunciada con respecto a la lineal, entre 2 y 4 veces en el rango de tasas de interés en los reservorios.



Figura 10: Comportamiento reológico de las soluciones poliméricas mezclas 50-50 Aspiro 4251-Aspiro P6621 (1500 ppm).



Figura 11: Comportamiento reológico de las soluciones poliméricas mezclas 80-20 Aspiro 4251-Aspiro P6621 (1500 ppm).

Para esta mezcla, la contribución asociativa le permite incrementar el poder viscosificante para tasas en el rango  $0,15-25 \text{ s}^{-1}$  cuando aumenta la temperatura de  $25^{\circ}$ C a  $70^{\circ}$ C, invirtiéndose el comportamiento para mayores deformaciones. Para este sistema, la mezcla mejora la performance de la poliacrilamida lineal.

Con respecto a los resultados de los ensayos oscilatorios, a modo de ejemplo la Figura 12 presenta un ensayo de barrido de deformación dinámica para la solución Flopaam 3630S, 5000 ppm a 25°C. Puede notarse que para deformaciones entre 2-23 %, el sistema presenta

comportamiento viscoelástico lineal, rango denominado RVL. A partir de esta información se establece una deformación constante de 2 % para el análisis de barrido de frecuencia dinámica, y los resultados se presentan en la Figura 13, quedando establecido un tiempo de relajación de 2,222 s a partir de la intersección de los módulos.



Figura 12: Ensayo de deformación dinámica para la solución Flopaam 3630S, 5000 ppm, 25°C.

La Tabla 2 presenta los tiempos de relajación (Tr) para las distintas soluciones de polímeros a 5000 ppm. Kang *et al.* (2019) demuestran que el efecto del incremento de temperatura es disminuir el tiempo de relajación para bajas salinidades (1000 ppm de ClNa), disminuyendo su impacto a mayores concentraciones salinas (10000 ppm de ClNa), sin considerar los iones bivalentes. En este trabajo el ambiente salino es de 70000 ppm, con un aporte de 4000 ppm de iones bivalentes.



Figura 13: Ensayo de deformación dinámica para la solución Flopaam 3630S, 5000 ppm, 25°C.

Para las soluciones referentes y sus mezclas a 5000 ppm los resultados encontrados no concuerdan con lo informado por Kang *et al.* (2019), ya que cuando existe tiempo de relajación para las dos temperaturas, o es poco sensitivo o se incrementa conforme lo hace el nivel térmico. A partir de la Tabla 2 puede observarse que a 25°C la solución de Flopaam es la única que exhibe tiempo de

relajación, mientras que el efecto de la mezcla con el asociativo conduce a su disminución. Por otro lado, a un nivel térmico moderado, todas las soluciones exhiben tiempo de relajación, siendo mayor para los dos productos asociativos. La importancia de este tiempo es que permite comprender la importancia en el establecimiento de la velocidad de inundación del polímero durante los barridos en núcleos porosos o reservorios. A bajo flujo, el tiempo de relajación característico de la solución de polímero es corto en relación con el tiempo para la deformación, y la solución tiene tiempo adecuado para responder a la tortuosa trayectoria del flujo a través del medio poroso. En este caso, la solución es dominada por su naturaleza viscosa. Sin embargo, a alto flujo el tiempo de deformación en flujo a través de pequeñas restricciones pueden ser de la misma magnitud que el tiempo de relajación del polímero. En esta situación, la contribución elástica crea una resistencia a fluir dramáticamente aumentada. Cabría esperar que la naturaleza pseudoplástica del polímero compita con su naturaleza viscoelástica en el medio poroso, Serigh (1983).

Tabla 3: Tiempos de relajación para soluciones de 5000 ppm

Solución	Tr (s) a 25°C	Tr (s) a 70°C
Flopaam	2,222	1,818
3630S, 5000		
ppm		
Aspiro	No presenta	5,000
4251,5000 ppm		
	G´´>G´en	
	todo el rango	
	de frecuencia	
Superpusher	No presenta	6,250
D118, 5000	RVL	
ppm		
Aspiro	No presenta	7,518
P6621,5000	G´´> G´en	
ppm	todo el rango	
	de frecuencia	
Mezcla 50-50	No presenta	No presenta
Aspiro 4251,	G´´>G´en	G´´> G´en
Aspiro P6621,	todo el rango	todo el rango
5000 ppm	de frecuencia	de frecuencia
Mezcla 50-50	0,200	1,780
Flopaam		
3630S,		
Superpusher		
D118, 5000		
ppm		

La Figura 14 presenta el rango RVL para las dos soluciones referentes de Basf. A 25°C puede notarse que el polímero lineal presenta mayor rango RVL y mayores valores en los módulos elástico y viscoso con referencia al asociativo. A partir del ensayo dinámico de frecuencia se observa que ambas soluciones presentan

predominio de naturaleza viscosa en todo el rango de frecuencia, y sus módulos G'y G'' son muy similares.

Para los productos Basf y su mezcla a 5000 ppm a 70 °C, el módulo elástico del asociativo es un orden de magnitud mayor que el correspondiente al lineal, resultando además menor su rango RLV, Figura 14. Además, para tiempos mayores al de relajación, para ambos productos predomina el comportamiento elástico. La mezcla logra incrementar tanto el RVL como el módulo elástico con referencia al lineal, efecto beneficioso, Figura 14.



Figura 14: RVL para productos Basf a 5000 ppm.

Con referencia al módulo viscoso, la mezcla permite alcanzar el mismo valor que el asociativo, triplicando el valor del lineal, manteniendo un amplio rango RLV. El ensayo dinámico de frecuencia que indica predomina el comportamiento viscoso en todo el rango explorado, pero incrementa el valor de ambos módulos con respecto al lineal, mejorando la característica viscoelástica. Además, para la mezcla el incremento de la temperatura de 25°C a 70°C disminuye el rango LRV, el módulo elástico y en forma más pronunciada el módulo viscoso.

Para la concentración de 1500 ppm ninguna de las soluciones ensayadas con productos Basf, presentaron LRV, por lo que no manifiestan naturaleza viscoelástica.

La Figura 15 presenta los resultados para los productos SNF Floeger 5000 ppm. Para la solución Flopaam 3630S el aumento de temperatura aumenta los dos módulos sin afectar el RVL. El módulo elástico es superior al viscoso. La solución asociativa presenta un RVL mucho menor al lineal a 70°C, también con predominio del comportamiento elástico. Cuando se lo mezcla con

el asociativo, tanto a 25 °C como a 70 °C el comportamiento se invierte, predominando la naturaleza viscosa frente al elástico, disminuyendo el RVL y ambos módulos, con un fuerte impacto en el elástico, por lo que se desfavorecen las características viscoelásticas.



Figura 15: RVL para productos SNF Floeger a 5000 ppm.

Cuando la concentración disminuye a la de interés de inyección a 25°C sólo la mezcla 50-50 Flopaam 3630S- Superpusher D118 presenta RVL, con predominio en todo del rango de frecuencia ensayado del comportamiento viscoso. Ninguna de las soluciones referentes presenta RVL, y sin embargo la mezcla 50 -50 le imparte un rango de linealidad, aunque se lo ubica en un rango pequeño de deformación, indicando que la solución adquiere una ligera naturaleza viscoelástica.

A 70°C las soluciones de Superpusher D118 y mezcla 50-50 Flopaam 3630S- Superpusher D118 presentan tiempos de relajación de 1,333 s y 0,454 s respectivamente. Los resultados son coincidentes con Kang et al. (2019), quien reporta que los tiempos de relajación disminuyen con la concentración de polímero en la solución. Por lo tanto, el producto Superpusher disminuye la viscosidad, pero le otorga mejoras en las propiedades viscoelásticas al lineal. A esta temperatura, las dos soluciones de los productos de SNF Floeger presentan RVL, aunque con una importante reducción para el Superpusher. En el rango de deformación analizado, las dos soluciones presentan mayor módulo elástico que viscoso, Figura 16.



Figura 16: RVL para productos SNF Floeger a 1500 ppm.

#### 4. Conclusiones

Las dos soluciones de poliacrilamidas lineales a alta concentración, se comportan reológicamente muy diferente cuando se incrementa la temperatura. La solución Flopaam presenta un poder viscosificante superior a Aspiro 4251. La solución asociativa P6621 presenta el mayor poder viscosificante con referencia a las lineales, en todo el rango de tasas de corte y para las dos temperaturas, incrementando la viscosidad con la temperatura.

Cuando se comparan las dos soluciones a alta concentración de los productos asociativos, el poder viscosificante del P6621 es muy superior al Superpusher D118.

La mezcla de alta concentración de productos Basf a elevada temperatura mejora las propiedades viscoelásticas con referencia a la lineal. Para la concentración de 1500 ppm, ninguno de los productos Basf presentan características viscoelásticas.

La mezcla de Basf 50-50 presenta un incremento de la viscosidad con respecto al lineal para las dos concentraciones analizadas. Además, a 5000 ppm la mezcla parece ser muy poco sensitiva al cambio de temperatura analizado en este trabajo y mejora las características elásticas con respecto a la lineal, propiedades de mucho interés en los procesos CEOR. Se estudió también la mezcla 80-20 para 1500 ppm, la cual logró un importante aumento del poder viscosificante con referencia a la lineal. Esta mezcla será analizada en forma más detallada y se controlará su factor de filtración.

Para los productos Basf el aumento de temperatura disminuye la viscosidad para la mezcla, para las dos concentraciones analizadas, por lo que no se obtiene el efecto protector esperado. A 25°C y tasas de deformación muy bajas, la mezcla alcanza

elevada viscosidad, pero no corresponde a una condición de reservorio.

Para las condiciones de inyección, 1500 ppm, 70°C y tasas de corte 0,1-600 s<sup>-1</sup> la solución Aspiro 4251 presenta mejor performance como agente viscosificante con referencia a la solución Flopaam. Por otro lado, los asociativos presentan comportamiento muy distinto. El Superpusher D118 presenta la menor viscosidad. El Aspiro P6621 tiene un comportamiento con la temperatura dependiente de la tasa de corte aplicada, mientras que la temperatura afecta a Superpusher D118 de la misma manera que a una poliacrilamida lineal.

Para los productos de SNF Floeger, a elevada concentración la mezcla desfavorece las características viscoelásticas. En las condiciones de reservorio, la mezcla brinda un incremento en el poder viscosificante con respecto a la solución asociativa referente. Por lo tanto, es preferible utilizar la poliacrilamida lineal como fluido desplazante.

El Superpusher D118 presenta comportamiento newtoniano para el rango de tasas de corte de interés en los reservorios, indicando que no sufrirá degradaciones mecánicas cuando atraviese diferentes tamaños de poros y gargantas porales. Cuando se lo mezcla con el lineal, le disminuye la viscosidad, pero le otorga propiedades viscoelásticas.

#### 5. Referencias

Barnes, Hutton & Walters, (1989). An Introduction to

Rheology, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. https://doi.org/10.1016/0377-0257(89)85015-3.

Daí S., Tam K. C., and Jenkins R. D., (2001). Microstructure of Dilute Telechelic Associative Polymer in Sodium Dodecyl Sulfate Solutions. Macromolecules. 34: p. 4673-4675.

Erincik M.Z, (2017) New Discovery to Reduce Residual oil saturation by polymer flooding, The University of Texas at Austin.

Fernández Laura, Aiello Maximiliano, Seibel Nicolás, Abrigo Sergio, González Esteban, (2018), Rheological studies of an Associative Polymer for its application in the improved recovery of petroleum, Congreso Clicap 2018, San Rafael, Mendoza, Argentina. Green M. S. and Tobolsky A. V. (1946). A new approach to the theory of relaxing polymeric media. Journal of chemical physics. 14: p. 80-92.

Huifen X., Ye J., Fanshun K., Junzheng W., (2004). Effect of Elastic Behavior of HPAM Solutions on Displacement Efficiency Under Mixed Wettability Conditions. Soc. Pet. Eng. https://doi.org/10.2118/90234-MS.

Levitt David B., SPE, and Pope Gary A., SPE, (2008). Selection and Screening of Polymers in Enhanced Oil Recovery, SPE 113845.

Norma API RP 63(1990). Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations.

Muñoz M.E., Santamaría A., Guzmán J., Riande E., (2003). J. Rheol.47(4), 1041.

Jiang H., Wu W., Wang D., Zeng Y., Zhao S., Nie J., (2008). The effect of elasticity on displacement in the lab and results of high concentration polymer flooding in the field. Spe 1-6. https://doi.org/10.2118/115315-MS.

Kang Pan-Sang, Lim Jong-Se, Hub Chun, (2019). Temperature dependence of relaxation time of hydrolyzed polyacrylamide solution for enhanced oil recovery, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 7, 257-264.

Ordoñez J., Fajardo R. (2015). Estudio inicial de geo-polímeros a partir de arcillas. Revista Fuentes, 13(2).

Pellens Linda (2000). State of art: Associating polymers. p. 25.

Rubinstein Michael and Dobrynin Andrey V. (1999). Associating leading to formation of reversible networks and gels. Current option in colloid and interface science. 4: p.83-87. Formation of reversible networks and gels. Current option in colloid and interface science, 1999. 4: p.83-87.

Seright R.S. (1983). The effects of mechanical degradation and viscolestic behavior on injectivity of polyacrylamide solutions, 152 SPE 9297-PA.

Silveira B.M.O., Lopes, L.F., Moreno R.B.Z.L., (2016). Rheological Approach of HPAM Solutions under Harsh Conditions for EOR Applications 1-8.

Sorbie K.S., (2013). Polymer-improved oil recovery. Springer Science & Business Media., New

York.https://doi.org/10.1007&978-94-011-3044-8

Tripathi Anubhav, Tam Kam C., McKinley Gareth H., (2005). Rheology and dynamics of associative polymers in shear and extension: Theory and experiment. HML Report Number 05-P-10.

Urbissinova T.S., Trivedi J.J., Kuru E., (2010). Effect of elasticity during viscoelastic polymer flooding: A possible mechanism of increasing the sweep efficiency. J. Can. Pet. Technol. 49, 49–56. https://doi.org/10.2118/133471-PA.

Wang D., Cheng J., Xi H., Li, Q., Shi J., LTD, D.O.I.L.C.O., (2001). Viscous-Elastic Fluids Can

Mobilize Oil Remaining After Water-Flood By Force Parallel To the Oil-Water Interface. Spe Asia Pacific Impr. Oil Recover. Conf. [Apiorc 2001] (Kuala Lumpur, Malaysia, 10/8-9/2001) Proc. https://doi.org/10.2118/72123-MS.

Wang D., Wang G., Wu W., Xia H., Yin, H., (2007). The Influence of Viscoelasticity on Displacement Efficiency - From Micro- To Macroscale. SPE Annu. techinical Conf. <u>https://doi.org/10.2118/109016-MS</u>.

Walker Dustin L., SPE, Britton Christopher, SPE, Kim Do Hoon, SPE, Dufour Sophie, SPE, Weerasooriya Upali, SPE, and Pope Gary A., SPE, (2012), *The impact of Microemulsion Viscosity on Oil Recovery*, SPE 154275, Eighteenth SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Olklahoma, USA.

# 18TCQA - Cristalización isotérmica de poli(ε-caprolactona) PCL, en copolímeros ramificados

#### Isothermal crystallization of poly(ɛ-caprolactona) PCL in grafted copolymers

María Carolina Giaroli<sup>1,2</sup>, Franco Leonardo Redondo<sup>1,2</sup>, Augusto G.O. De Freitas<sup>3</sup>, Andrés Eduardo Ciolino<sup>4,5</sup>, Ninago Mario Daniel<sup>1,2</sup>.

 Universidad Nacional de Cuyo. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Bernardo de Irigoyen 375, San Rafael (5600), Mendoza, Argentina. E-mail: <u>cgiaroli@fcai.uncu.edu.ar</u>. 2.Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, (C1425FQB), Buenos Aires, Argentina. 3. Universidade Federal do Pampa (Unipampa), Rua Luiz Joaquim de Sá Brito, Itaqui, RS 97650-000, Brazil. 4.Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, Bahía Blanca (8000), Argentina. 5. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur (DIQ-UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca (8000), Argentina.

#### Resumen

Las propiedades en los polímeros semicristalinos dependen, entre otras características, de su estructura química y de las condiciones de cristalización empleadas. Así, controlando o variando éstas condiciones, se puede modificar el tamaño de los cristales finales; el grado de cristalinidad y la microestructura de las entidades cristalinas formadas. Por esta razón el estudio cinético del proceso de cristalización es una herramienta usada para modelar y predecir propiedades físicas finales en polímeros semicristalinos, así como también para cuantificar las barreras de energía asociadas con el proceso de nucleación y crecimiento de cristales. En este trabajo se estudió la síntesis de copolímeros ramificados a partir de los monómeros ε-caprolactona y 2-hidroxietilmetacrilato, poli(HEMA-g PCL)<sub>3</sub>, empleando la combinación simultánea de polimerización por apertura de anillo (ROP) y adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT). Los copolímeros sintetizados se caracterizaron fisicoquímicamente mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía por exclusión de tamaño (SEC). Mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA) se determinaron las transiciones de fase y la estabilidad térmica de los copolímeros sintetizados. Por otra parte, se estudió la cinética de cristalización isotérmica de los copolímeros por DSC, empleando la teoría de Avrami como metodología de trabajo para obtener parámetros cinéticos de interés tales como tiempo medio y tipo de cristalización. Los copolímeros sintetizados exhibieron masas molares entre 27.700 y 61.100 g mol-1, con índices de dispersión (Đ) menores a 1,7. Mediante SEC y FTIR se confirmó la presencia de PCL y PHEMA en los materiales finales. En cuanto a los parámetros de Avrami, los copolímeros adoptaron un crecimiento de cristalización bidimensional (disco y cilíndrica), presentando valores de n, entre 1,8 y 2,8.

Palabras clave: Síntesis controlada - poli(ɛ-caprolactona) - poli(2-hidroxietilmetacrilato) - cristalización isotérmica.

#### Abstract

The properties of semi-crystalline polymers depend on their chemical structure and the crystallization conditions used. among other characteristics. Thus, by controlling or varying these conditions, the size of the final crystals, the degree of crystallinity, and the microstructure of the crystalline entities formed can be modified. Consequently, the kinetic study of the crystallization process is a tool used to model and predict final physical properties in semi-crystalline polymers, as well as to quantify the energy barriers associated with the nucleation process and crystal growth. In this work, the synthesis of branched copolymers from ε-caprolactone and 2-hydroxyethylmethacrylate monomers, poly (HEMA-g PCL)3, was studied by employing the simultaneous combination of ring opening polymerization (ROP) and addition, fragmentation and reversible chain transfer (RAFT). The synthesized copolymers were physicochemical characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and size exclusion chromatography (SEC). By using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA), the phase transitions and thermal stability of the synthesized copolymers were determined. On the other hand, the isothermal crystallization kinetics of the copolymers was study by DSC using Avrami's theory as a working methodology to obtain kinetic parameters of interest (such as mean time and type of crystallization). The synthesized copolymers exhibited molar mass between 27,700 and 61,100 g mol-1, with dispersion indexes (Đ) less than 1,7. By using SEC and FTIR, the successful synthesis was confirmed. Regarding Avrami's parameters, the copolymers adopted a two-dimensional crystallization growth (disk and cylindrical), by presenting n values between 1.8 and 2.8.

Keywords: Controlled synthesis - poly (ɛ-caprolactone) - poly (2-hydroxyethylmethacrylate) - isothermal crystallization.

#### 1. Introducción

Las mezclas físicas de polímeros semicristalinos con estructuras químicas diferentes suelen presentar segregación de fases como consecuencia de la escasa o nula compatibilidad termodinámica que existe entre los materiales que la conforman. Por lo tanto, la síntesis controlada de copolímeros surge como una alternativa efectiva que permite combinar dos o más homopolímeros en una sola molécula, obteniendo materiales con propiedades híbridas finales. Por ejemplo, seleccionando polímeros con diferentes temperaturas de transición vítrea  $(T_g)$  y fusión  $(T_m)$ , se pueden obtener materiales que presenten temperaturas de fusión intermedias, y diferentes grados de cristalización, ampliando o modificado sus potenciales usos tecnológicos.

Particularmente, la transformación de un polímero desde su estado fundido a un sistema semicristalino no es instantánea, y se requieren dos procesos básicos. Primero, la iniciación o nucleación, en la cual aparece una nueva fase que se desarrolla dentro de la fase amorfa fundida en la que se encuentra. El segundo proceso consiste en el crecimiento de la nueva fase a expensas de la fase amorfa donde está integrado el núcleo. En este contexto, variables como la velocidad global de cristalización y el tiempo medio pueden calcularse a partir de dos magnitudes: la velocidad de formación de núcleos y la velocidad de crecimiento de tales núcleos hasta formar el agregado cristalino final (Ninago, 2012). Por esta razón, el estudio cinético del proceso de cristalización es una herramienta útil para predecir el comportamiento de polímeros semicristalinos.

La poli(ɛ-caprolactona) PCL, es un poliéster semicristalino alifático e hidrófico que presenta una temperatura de fusión relativamente baja (~60 °C) que lo convierte en un excelente candidato para aplicaciones técnicas, como por ejemplo las relacionadas con el desarrollo de materiales para impresión 3D (Redondo et al., 2018). Asimismo, el poli(2-hidroxietil metacrilato) (PHEMA), es un polímero biocompatible empleado para producir hidrogeles para dispositivos oculares y lentes de contacto, debido a su capacidad para formar geles en contacto con el agua (Pamfil, et al., 2017).

Por otra parte, los copolímeros en bloque, segmentados o por injerto son una clase particular de polímeros capaces de autoensamblarse en estructuras supramoleculares complejas al enfriarse, calentarse o encontrarse en presencia de disolventes selectivos (Ninago et al., 2010). Por lo tanto, el estudio de los procesos de cristalización isotérmica para este tipo de materiales contribuiría a la comprensión y predicción de las propiedades finales que puedan obtenerse en polímeros injertados y/o en estrella que posean en su estructura, polímeros semicristalinos o con fases cristalizables.

En este trabajo se empleó la combinación simultánea de polimerización por apertura de anillo (ROP) y polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT) para sintetizar copolímeros ramificados de P(HEMA-g-PCL)<sub>3</sub>. Los materiales obtenidos se caracterizaron físicoquímicamente por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), mientras que la estabilidad térmica y las transiciones de fase se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), respectivamente. Finalmente, se estudió la cinética de cristalización isotérmica de los copolímeros sintetizados.

#### 2. Materiales y métodos

#### Síntesis de copolímeros ramificados

Monómeros, reactivos y solventes de grado analítico,  $\varepsilon$ -CL y HEMA, difenilfosfato DPP, 1,1'azo bis(cicloexano-carbonitrilo), catalizador VAZO 88, tolueno y metanol, se emplearon sin tratamientos previos, tal como se recibieron.

Para la síntesis de los copolímeros ramificados, se colocaron los monómeros: 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA),  $\varepsilon$ -caprolactona ( $\varepsilon$ -CL), el agente de transferencia CTA y los catalizadores ROP y RAFT (DPP y VAZO<sup>TM</sup>-88), respectivamente, en un matraz Schlenk seco y equipado con una barra magnética.

En la Figura 1 se muestra el mecanismo de síntesis propuesto, el cual ha sido probado con éxito en trabajos previos del grupo (Ninago et al., 2019).



## Figura 1. Mecanismo propuesto para la síntesis de copolímeros ramificados.

Antes de comenzar la reacción de síntesis todos los reactivos se solubilizaron en tolueno, dando como resultado una solución monofásica translúcida. La mezcla fue purgada con nitrógeno durante 30 minutos. A continuación, el matraz se sumergió en un baño de aceite y la reacción de síntesis se llevó a cabo a 100 °C bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Finalizado el tiempo de síntesis, la solución se volvió viscosa, confirmando el éxito de la reacción (Figura 2). Los copolímeros resultantes se precipitaron en metanol frío, se filtraron y se secaron en estufa de vacío durante 24 h, a temperatura ambiente, para su posterior caracterización.



**Figura 2.** Equipo de polimerización empleado para la síntesis de copolímeros P(HEMA-*g*-PCL)<sub>3</sub>

#### Caracterización de los copolímeros ramificados

Las masas molares y el índice de polidispersión de los copolímeros sintetizados se determinaron mediante el uso de cromatografía por exclusión de tamaño (SEC), empleando un sistema construido con una bomba de HPLC Waters 515 y un refractómetro diferencial Waters modelo 410. equipado con tres columnas lineales PLGel de lecho mixto y una pre-columna con un tamaño de perla de 5 µm (PLGel). El disolvente de elución empleado fue tolueno a una velocidad de 1 mL min<sup>-1</sup> a temperatura ambiente. El volumen de inyección fue de 200 µL y se utilizaron estándares de PS para la calibración. Las constantes de calibración de Mark-Houwink utilizadas fueron:  $K_{PS} = 0,012 \text{ mL g}^{-1}, \alpha_{PS} = 0,71 \text{ para PS y } K_{PCL} =$ 1,395 10<sup>-4</sup> mL g<sup>-1</sup>,  $\alpha_{PCL}$ = 0,786 para PCL (Gan et al, 1996). Los copolímeros obtenidos se nombraron COP1, COP2 y COP3, de acuerdo con

el orden creciente de masa molecular determinado por SEC (Tabla 1).

Mediante espectroscopia infrarroja se identificaron las señales características de los monómeros presentes en el copolímero. Los espectros FTIR-ATR se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet iS5, (iD5-ATR7) con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 16 escaneos de acumulación en el rango de 550 - 4000 cm<sup>-1</sup>, empleando un cristal de seleniuro de zinc (ZnSe) para las mediciones.

Las transiciones de fase de los copolímeros sintetizados determinaron se mediante Calorimetría Diferencial de Barrido TA (DSC), empleando un calorímetro diferencial TA-Instruments (Discovery Series). Los termogramas se obtuvieron bajo atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>, para dos ciclos de calentamiento-enfriamiento en el -90 rango °C а 150 °C. Por otra parte, la estabilidad térmica de los copolímeros se determinó mediante el uso de una balanza termo-gravimétrica (TA Instrument Discovery Series). Las muestras se calentaron desde

30 °C a 700 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>, empleando un flujo de nitrógeno de 25 mL min<sup>-1</sup>.

#### Cinética de cristalización

El estudio teórico de la cinética de cristalización de polímeros fue desarrollado por Von Göler y Sachs, quienes determinaron que el modo de nucleación podría desarrollarse en forma simultánea y esporádica, entendiéndose por nucleación simultánea aquella en la que todos los cristales nuclean simultáneamente sin considerar el impedimento que ejercen unos núcleos sobre el crecimiento de otros (Mandelkern, 2004). Posteriormente, se desarrollaron expresiones que consideran el impedimento que ejercen unos núcleos sobre otros, basadas en el hecho de que los núcleos se encuentran situados al azar en la masa en cristalización y no podrán desarrollarse completamente al estar impedidos por la masa ya transformada. Este efecto es tenido en cuenta por la expresión de Avrami (Avrami, 1939).

$$V_C = 1 - e^{(-kt^n)}$$
(1)

Donde la constante k, representa la velocidad de cristalización, y el valor del exponente n depende del mecanismo de nucleación y de la forma de crecimiento del cristal. Por otra parte, como  $V_c$  representa la fracción relativa de material cristalizado, su valor se calcula como la relación de energía entregada para llevar a cabo dicha transición de fase, y puede expresarse como la relación de calor generado durante el proceso de

cristalización al tiempo *t* respecto al calor generado al tiempo infinito. Así, una vez definidos los parámetros involucrados en el proceso de cristalización, la ecuación (1) puede ser re-escrita en términos de logaritmos, obteniéndose la siguiente expresión:

$$Log[-Ln(1-V_c)] = n\log(t) + \log(k)$$
(2)

Cuando la representación de la ecuación de Avrami muestra una línea recta, se considera que existe un único sistema de crecimiento, a partir de la cual se pueden calcular los parámetros de la ecuación.

Los ensayos de cristalización isotérmica se realizaron en un calorímetro diferencial en el rango de temperaturas de 16 a 22 °C, con incrementos de 2 °C, siguiendo la secuencia experimental que se describe a continuación (Figura 3).

- i. Se calentó la muestra de 15 a 90 °C a una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}$  C min<sup>-1</sup>.
- ii. Se mantuvo a temperatura constante (90 °C) durante 5 minutos.
- iii. Se enfrió rápidamente (60 °C min<sup>-1</sup>) hasta la temperatura de ensayo ( $T_c$ ) con el propósito de evitar la cristalización del bloque de PCL y así poder analizar el proceso de cristalización isotérmica.
- iv. Cristalización isotérmica a  $T_c$ .
- v. Una vez finalizada la cristalización del bloque de PCL, se calentó la muestra hasta 90 °C a 10 °C min<sup>-1</sup> para determinar el porcentaje de cristalinidad.

En todos los casos, el calor de cristalización ( $\Delta$ H<sub>c</sub>) en función del tiempo (*t*) fue registrado a diferentes temperaturas de cristalización isotérmica (*T<sub>c</sub>*). Asimismo, para determinar cómo afecta la presencia de ramas en la cristalización de los copolímeros, se empleó un homopolímero lineal de PCL sintetizado en trabajo previos del grupo (Ninago et al., 2019). Todas las experiencias se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno utilizando 0,01 g de muestra en cada ensayo.



Figura 3. Secuencias de calentamientos, enfriamientos y pasos isotérmicos empleados en la cristalización isotérmica de PCL.

#### 3. Resultados y Discusión

Los copolímeros sintetizados exhibieron masas molares entre 27.700 y 60.100 g mol<sup>-1</sup> con índices de dispersión (Đ) inferiores a 1,7 (Tabla 1) demostrando que el procedimiento de síntesis propuesto permite obtener copolímeros de estructura compleja y masa molar controlada.

 Tabla
 1. Caracterización térmica por SEC de copolímeros ramificados en base PCL.

Muestra	M <sub>n</sub> <sup>(a)</sup> (g mol⁻¹)	Đ <sup>(a)</sup>	
PCL*	11000	1,14	
COP1	27700	1,68	
COP2	60100	1,32	
COP3	37900	1,14	

<sup>(a)</sup>Masa molar promedio (Mn) y polidispersión (Đ) determinado por SEC. \*PCL homopolímero obtenido por síntesis anónica en trabajos previos (Ninago et al., 2019).

Los materiales sintetizados presentaron temperaturas de transición vítrea similares a las reportadas para PCL lineal. Sin embargo, se observó una reducción en la temperatura de fusión de hasta  $\sim$ 20 °C en los copolímeros sintetizados. (Tabla 2).

Por otra parte, los ensayos de estabilidad térmica demostraron que los copolímeros presentaron eventos de degradación similares a los encontraron en homopolímeros de PCL y PHEMA (Redondo, 2018), sin observase cambios significativos en las temperaturas de máxima degradación ( $T_{dmax}$ ) respecto del homopolímero lineal de PCL. Asimismo, los copolímeros presentaron menores valores de temperatura de inicio de degradación ( $T_{005}$ ) respecto de la PCL lineal, encontrándose los valores de  $T_{005}$ , por encima de los 250°C.

 
 Tabla 2. Caracterización térmica por DSC y TGA de los copolímeros sintetizados

Muestra	<i>Τ<sub>g</sub></i> <sup>(a)</sup> (°C)	<i>Τ<sub>m</sub></i> <sup>(a)</sup> (°C)	X <sup>(a)</sup> (%)	<i>T<sub>dmax</sub></i> <sup>(b)</sup> (°C)	Т <sub>005</sub> <sup>(b)</sup> (°С)
PCL	- 66,0	55,9	44,7	400,0	341,5
COP1	- 59,8	35,4	50,65	412,6	297,5
COP2	- 61,6	50,1	51,17	405,4	261,1
COP3	- 62,3	38,3	28,78	416,3	299,9

<sup>(a)</sup>Temperatura de transición vítrea  $(T_g)$ , temperatura de fusión  $(T_m)$  y porcentaje de cristalinidad (X%) determinadas por DSC. <sup>(b)</sup> Temperatura de descomposición máxima  $(T_{dmax})$  y temperatura de descomposición al 5% de pérdida de masa  $(T_{d005})$  determinadas por TGA.

Con respecto a los espectros FTIR de copolímeros, todas las muestras exhibieron bandas de absorción encontradas en los homopolímeros de PCL y PHEMA que se resumen en la Tabla 3. En este sentido, se detectaron bandas de absorción de PCL a 1.724 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo C=O, a 1.240 cm<sup>-1</sup> se detectaron enlaces OC=O (Perova y Vij, 1996), mientras que entre 3.500 y 3.100 cm<sup>-1</sup> se observó una fuerte banda de estiramiento asociada a la vibración O-H. Además, se detectaron bandas de estiramiento de C-H alifáticas a 2.985 y 2.854 cm<sup>-1</sup> típicas de poliésteres (Sahiner y Demirci, 2017).

Asimismo, las bandas de absorción asignadas al agente de transferencia a  $1.066 \text{ cm}^{-1}$  fueron distinguibles en los copolímeros (Sun et al. 2006). Finalmente, se observó a  $1.713 \text{ cm}^{-1} \text{ y} 3.335 \text{ cm}^{-1}$ , bandas que corresponden a los grupos éster e hidroxilo del monómero HEMA, respectivamente (Gupta et al. 2015).

 
 Tabla 3. Bandas de absorción FTIR-ATR encontradas en los copolímeros sintetizados

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignado a
1.724	Vibraciones de
	estiramiento del carbonilo
	C=O
1.240	Vibraciones de flexión del
	O-C=O
3.500 y 3.100	Banda de estiramiento
-	asociada a la vibración O-
	Н
2.985 y 2.854	C-H alifáticas
1.066	Bandas de absorción
	asignadas al agente de
	transferencia
1.713	Grupo éster R-CO-OR'

En la figura 4, se muestran los datos experimentales obtenidos por DSC para la cristalización isotérmica de PCL (Figura 4a) y a

modo de ejemplo datos de cristalización isotérmica del copolímero sintetizado COP1 (Figura 4b). Como puede observarse, en ambos materiales el tiempo de cristalización se incrementa a valores de  $T_c$  mayores; este hecho podría atribuirse a que a temperaturas más cercanas a la de fusión, las cadenas de la fracción semicristalina del polímero poseen una mayor movilidad y, por lo tanto, necesitan mayores tiempos para ordenarse, plegarse y cristalizar.



(a) PCL lineal y (b) COP1.

Por otra parte, en la Figura 5 se muestra la evolución de la cristalización de PCL lineal (Figura 5a) y el COP1 (Figura 5b) en el rango de temperaturas de cristalización analizados.

Es importante señalar que los procesos de cristalización de los copolímeros ocurren a tiempos mayores que los observados para la PCL lineal en el mismo rango de temperaturas estudiado; este efecto podría estar asociado a la estructura ramificada de los copolímeros que dificulta la nucleación y el crecimiento de los cristales (Redondo et al., 2018). Como puede observarse, las gráficas presentaron perfiles en forma de S, donde los mayores valores de pendiente, representan velocidades de cristalización más altas frente al tiempo, mostrando una velocidad de cristalización más rápida a valores de T<sub>c</sub> más bajos.



**Figura 5.** Cristalinidad relativa en función del tiempo durante la cristalización isotérmica a diferentes  $T_c$  para (a) PCL y (b) COP1

En la Figura 6 se muestran los ajustes mediante regresión lineal para PCL (Figura 6a) y el COP1 (Figura 6b). Con los datos obtenidos se pudo determinar el tipo de cristalización que presenta tanto la PCL lineal como los copolímeros ramificados.

En la mayoría de los casos se obtuvo una geometría bidimensional, con valores del exponente de Avrami (*n*) comprendidos entre 1,8 y 2,8, revelando que los copolímeros adoptan un crecimiento de cristalización bidimensional con nucleación heterogénea (Jenkins 2012).

En la Tabla 4 se resumen los valores de los parámetros cinéticos calculados.



**Figura 6.** Datos experimentales obtenidos a partir de la cristalización isotérmica de (a) PCL y (b) COP1 a diferentes  $T_c$ .

**Tabla 4.** Valores de  $t^{1/2}$  (min), *n*, *k* a diferentes temperaturas de cristalización ( $T_c$ ) para PCL y los copolímeros sintetizados

			T₀ °C		
Muest	ra	16°C	18°C	20°C	22°C
	t ½	0,30	0,30	0,30	0,30
PCL	k	21,10	19,20	18,50	18,50
	n	2,80	2,70	2,70	2,70
	t ½	0,68	0,94	1,30	2,25
COP1	k	1,48	0,80	0,40	0,16
	n	2,00	2,20	2,11	1,79
COD2	t ½	0,20	0,25	0,30	0,33
COPZ	k	38,22	19,91	7,53	7,21
	n	2,46	2,15	1,96	2,08
00.00	t ½	2,00	2,20	2,11	1,79
COP3	k	0,64	0,35	0,22	0,12
	n	2,13	2,05	1,99	2,26

#### 4. Conclusiones

Se sintetizaron con éxito copolímeros ramificados de P(HEMA-g-PCL)<sub>3</sub> mediante la combinación de técnicas de polimerización ROP y RAFT, obteniéndose copolímeros con masa molar controlada e índices de dispersión inferiores a 1,7. Los ensavos térmicos revelaron que los copolímeros sintetizados presentaron temperaturas de fusión menores a las reportadas en el homopolímero lineal; sin embargo, la estabilidad térmica de los copolímeros no se vio comprometida. De los datos obtenidos por DSC, se observó que el valor del exponente de Avrami (n) de los copolímeros mostró una leve disminución respecto al valor obtenido para la PCL. Sin embargo, los valores encontrados indican que la fracción de PCL en los copolímeros cristaliza en dos dimensiones (disco y cilíndrica).

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET, Argentina), la Universidad Nacional del Sur (UNS, Argentina), el Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT, Argentina Grant PICT-2016-0181), y la Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo, Argentina, Beca SIIP 06/L030-B) por el apoyo financiero brindado para la realización de esta investigación.

#### 6. Referencias

- Avrami, Mélvin. (1939). "*Kinetics of Phase Change. I: General Theory*". The Journal of Chemical Physics 7 (12), 1103–12.
- Gan Z. Jianc B. et Zhang J. (1996). "Poly(8-Caprolactone)/Poly( Ethylene Oxide) Di Block Copolymer. Isothermal Crystallization and Melting Behavior". Journal of Applied Polymer Science 56 (6), 961-67.
- Gupta V.K., Tyagi I., Agarwal S., Sadegh H., Shahryari-ghoshekandi R., Yari M., Yousefi-nejat O. (2015). "Experimental study of surfaces of hydrogel polymers HEMA, HEMA-EEMA-MA, and PVA as adsorbent for removal of azo dyes from liquid phase". Journal of Molecular Liquids 206, 129-136.
- Murphy S. H., Leeke G.A., Jenkins M. J. (2012). "A Comparison of the Use of FTIR Spectroscopy with DSC in the Characterisation of Melting and Crystallisation in Polycaprolactone". J Therm Anal Calorim 107, 669–74.

- Mandelkern, L. (2004). "Crystallization Kinetics of Homopolymers: Overall Crystallization: A Review". Biophysical Chemistry 112 (2-3), 109–16.
- Ninago M. D., Redondo F.L., De Freites A. G.O., Giacomelli C., Ciolino A. E., y Villar M. A.. (2019). "Effects of Branches on the Isothermal Crystallization of Copolymers Based on Poly(ε-Caprolactone)". Macromolecular Symposia 383 (1), 1–6.
- Ninago, M. D. (2012). "Síntesis y Caracterización de Copolímeros En Bloque Lineales Basados En Siloxano". Tesis de Doctor en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahia Blanca, Argentina.
- Ninago, M. D., Satti A., Ciolino A. E., Valles E. M., Villar M. A., Vega D. A., Sanz A., Nogales A. y Rueda D.R. (2010). "Synthesis and Morphology of Model PS-b-PDMS Copolymers". Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 48 (April): 3119–27.
- Pamfil, D., Cornelia V. y Tar L. (2017). "Anhydride – Modified Collagen Hydrogels as Ciprofloxacin Carriers for Wound Dressings.". Journal of Bioactive and Compatible Polymers 1–27.
- Redondo, F. L., Ninago M. D., De Freitas A. G.O., Giacomelli C., Ciolino A E. y Villar M. A.. (2018). "Tailor-Made, Linear, and 'Comblike' Polyester-Based Copolymers: Synthesis, Characterization, and Thermal Behavior of Potential 3D-Printing/Electrospinning Candidates". International Journal of Polymer Science 2018, 1-15.
- Redondo, F. L. (2018). Síntesis y Caracterización de Copolímeros Bloque Biocompatibles". Tesis de Doctor en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahia Blanca, Argentina.
- Nurettin S. y Demirci S. (2017). "The Use of Graphene Oxide-Embedded Superporous Poly ( 2-Hydroxyethylmethacrylate ) Cryogels for p ( Aniline ) Conductive Polymer Synthesis and Their Use in Sensor Applications". Materials & Design 120, 47– 55.
- Siqueira, G., Fraschini C., Bras J., Dufresne A:, Prud R: y Laborie M. (2011). "Impact of the Nature and Shape of Cellulosic Nanoparticles on the Isothermal Crystallization Kinetics of Poly (e -Caprolactone)". European Polymer Journal 47 (12), 2216–27.
- Sun, H., Lin M., Cunxian S. Ã., Xiumin C. y Wang

P. (2006). "*The in Vivo Degradation*, *Absorption and Excretion of PCL-Based Implant*". Biomaterials, 27(9), 1735–1740.

Perova T.S., Vij J. K., . Xu. (1996). *"Fourier Transform Infrared Study of Poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate) PHEMA"*. Colloid Polym Sci 17 (4), 319–25.

### 19TCQA - Calibración del proceso de molienda de maíz bajo el enfoque de modelado por elementos discretos

# Calibration of the corn milling process under discrete element modeling

Alejandro Gabriel Chiaravalle<sup>1</sup>, Jacquelina Claudia Lobos de Ponga<sup>1</sup>, Ivana María Cotabarren<sup>1,2</sup>, Juliana Piña<sup>1,2</sup>

- 1. Departamento de Ingeniería Química (DIQ), Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina.
- 2. Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI, UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

achiaravalle@plapiqui.edu.ar

#### Resumen

En el presente trabajo se realizó la calibración del proceso de molienda de granos individuales de maíz bajo el enfoque de modelado por elementos discretos (DEM), utilizando el modelo de rotura de Tavares, disponible en el software Rocky DEM. Para ello, se realizaron 60 ensayos de compresión controlada sobre granos individuales, empleado un texturómetro (TA instruments). Se registró una cantidad de dos fragmentos generados por rotura, y una energía y potencia de rotura promedio de 0,1013 J y 2,1963 W, respectivamente. Por su parte, la energía y potencia específicas de rotura resultaron en 156,92 J/kg y 3332,66 W/kg, para un grano de maíz cuya forma se aproximó a un paralelepípedo rectangular, de masa promedio de 0,664 g. Estos ensayos fueron replicados en Rocky DEM, implementando el experimento virtual sobre una partícula de forma paralelepípeda generada con la misma masa y forma, previa calibración de los parámetros de rotura correspondientes al modelo. Se logró simular adecuadamente el proceso en DEM, obteniendo los mismos resultados cualitativos de rotura y valores cuantitativos dentro del rango de la distribución de valores experimentales. Los resultados de este trabajo constituyen la base para la posterior implementación del proceso de molienda de maíz en DEM.

Palabras clave: maíz, rotura, calibración, DEM.

#### Abstract

In the present work, the calibration of individual corn kernels breakage under the discrete element modeling (DEM) approach with the Tavares Breakage model available in Rocky DEM was developed. In order to gather the required experimental information, 60 controlled compression tests were carried out on individual grains, using a texturometer (TA instruments). Two fragments generated by breakage were observed, and an average breakage energy and power of 0.1013 J and 2.1963 W were recorded, respectively. The specific breakage energy and power resulted in 156.92 J/kg and 3332.66 W/kg, for a corn kernel approximated to a rectangular parallelepiped with an average mass of 0.664 g. These tests were replicated in Rocky DEM, implementing the virtual experiment on a particle of parallelepiped shape generated with the same mass and shape, after fitting the corresponding breakage model parameters. The process was adequately simulated in DEM, obtaining the same qualitative breakage results and quantitative values within the range of the distribution of experimental values. The results of this work constitute the base for the subsequent implementation of the corn milling process in DEM.

Keywords: corn, breakage, calibration, DEM.

#### 1. Introducción

La reducción de tamaño o molienda es una operación unitaria fundamental, utilizada en gran variedad de procesos de manufactura en continuo. A pesar de la importancia que reviste, continúa siendo altamente ineficiente debido a la escasez de modelos predictivos adecuados. En este marco, es necesario contribuir a su operación racional mediante el desarrollo de herramientas de simulación, que combinen el modelado basado en primeros principios con experimentación para su validación.

En la actualidad, resulta relevante abordar la operación en la industria alimentaria, donde la manufactura continua está instalada, pero requiere procesos optimizados. En particular, el maíz constituye uno de los componentes principales de la formulación de diversos alimentos, siendo la molienda una de las operaciones unitarias de mayor impacto sobre la calidad del producto final.

El tamaño final de las partículas en un proceso de molienda depende de las características del material, el tipo de equipo utilizado y las condiciones operativas (Cotabarren *et al.*, 2008). Por lo tanto, una descripción sistemática de esta operación resulta un desafío.

El método de elementos discretos (discrete element *method*, DEM) ha alcanzado relevancia para simular operaciones que involucran material particulado (Tavares et al., 2021). En este enfoque, el material se modela como un conjunto de partículas individuales que interactúan entre sí y con los elementos de su entorno, a medida que se mueven a través del espacio y colisionan. Es de naturaleza mecanística y sensible a los parámetros del proceso, la geometría del equipo y las propiedades del material (Barrasso et al., 2015). Si bien los modelos DEM son computacionalmente intensivos y requieren calibración de las propiedades de los materiales, presentan capacidades predictivas más allá que otros enfoques de modelado. La trayectoria y velocidad de cada partícula se calcula en intervalos de tiempo discretos, lo que proporciona información como la frecuencia de colisiones, la duración del contacto y los perfiles de velocidad (Hlosta et al., 2018).

Los primeros estudios de las propiedades de maíz en DEM fueron desarrollados por Coetzee *et al.* (2009). Los autores replicaron ensayos de compresión y corte, realizados en escala laboratorio, en el entorno de DEM, implementando diferentes modelos con el objetivo de calibrar los coeficientes de fricción intergranulares y entre la partícula y el entorno. González-Montellano *et al.* (2012) determinaron experimentalmente diversas propiedades del maíz, como los coeficientes de restitución, de fricción, y el módulo de Young. Hlosta *et al.* (2018) trabajaron exhaustivamente en la medición del coeficiente de restitución intergranular, mediante el ensayo de doble péndulo. Por su parte, Markauskas *et al.* (2015) implementaron los experimentos sobre granos de maíz en DEM en tres dimensiones, aproximando la partícula a un cúmulo de esferas. Moussaviraad *et al.* (2017) trabajaron con el flujo de granos de maíz a través de un tornillo transportador, para lo cual determinaron experimentalmente las propiedades físicas y parámetros de interacción. Además, calibraron en el entorno de DEM los correspondientes coeficientes de fricción.

Sin embargo, no se han encontrado a la fecha artículos publicados en los que se describa el proceso de reducción de tamaño del maíz mediante DEM. En el contexto descripto, el objetivo general del presente trabajo es estudiar el comportamiento de la rotura de granos individuales de maíz en DEM, a partir de ensayos de compresión individuales, registrando la probabilidad de rotura, cantidad de fragmentos generados, y la energía y potencia consumida. Para representar el ensayo de compresión virtual en DEM se utilizó el modelo de Tavares, disponible en Rocky DEM. Los datos experimentales se utilizaron para ajustar los parámetros del modelo y validar las simulaciones.

#### 2. Materiales y métodos

#### a. Modelo de contacto en DEM

Las interacciones entre partículas (o entre partículas y su entorno) son evaluadas para cada contacto, modelando el movimiento para cada partícula individual. Fundamentalmente, DEM utiliza las leyes de movimiento de Newton para resolver los balances de fuerza sobre partículas individuales, en intervalos de tiempo discretos (Coetzee et al. 2017). Este método, originalmente propuesto por Cundal y Strack (1979), es capaz de calcular cualquier movimiento mediante la adecuada selección del modelo de contacto, siendo uno de los más utilizados modelo de Hertz-Mindlin. Descripciones el detalladas del mismo pueden encontrarse en la literatura (Coetzee et al., 2017; González-Montellano et al., 2012).

#### b. Rocky DEM

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó el software Rocky DEM (ESSS). Rocky DEM es un entorno de modelado potente y robusto que cuenta con una serie de herramientas que lo destacan de otros softwares DEM comerciales, tales como el modelado del proceso de rotura basado en fragmentación de poliedros, y la posibilidad de

combinar diferentes formas y tamaños de partículas para crear conjuntos muy cercanos a la realidad (de Lima *et al.*, 2021).

Además de la selección del modelo de contacto adecuado, la simulación DEM requiere un conjunto de parámetros de colisión y propiedades del material que deben determinarse cuidadosamente para obtener resultados acertados. Estos incluven propiedades físicas de los materiales (maíz, y materiales de las superficies de contacto, como metal, madera o plástico), como densidad, módulo de Young, y coeficiente de Poisson; parámetros de interacción entre materiales, como los coeficientes de restitución y de fricción (partícula-partícula y partícula-entorno), macro propiedades, como la densidad a granel, ángulo de fricción interna y ángulo de reposo, utilizados para la posterior calibración de propiedades que no pueden medirse experimentalmente; y distribuciones de forma y tamaño de las partículas (particle size distribution, PSD). Dichas propiedades fueron determinadas con anterioridad por el grupo de trabajo (Quezada Herny et al. 2020) mediante la realización de ensayos experimentales y su posterior replicación en Rocky DEM.

#### c. Modelo de Rotura

Rocky DEM cuenta, entre otros, con el modelo de rotura desarrollado por Tavares *et al.* (2010). Este modelo comprende una serie de ecuaciones que describen la fragmentación de partículas sujetas a estrés de magnitudes variadas (Rocky DEM, 2021). Específicamente, evalúa la energía asociada a cada contacto para determinar si ocurrirá rotura, comparándola con la energía de fractura particular del material, y genera una distribución de fragmentos en base a al algoritmo de fragmentación de Laguerre-Voronoi (Tavares *et al.*, 2020). Mediante el correcto ajuste de sus parámetros, este modelo es idealmente capaz de representar la rotura de cualquier material.

#### i. Cálculos del modelo

Las energías específicas de fractura de partícula en sucesivos eventos de carga sin fractura pueden cuantificarse con la ecuación (1):

$$E_n = E_{n-1} \cdot (1 - D_n^*)$$
(1)

siendo  $D_n^*$  el daño sostenido en el n-ésimo ciclo de carga, igual a la ecuación (2):

$$\begin{array}{l} {D_n}^* = [ \ 2\gamma \ / \ (2\gamma \text{-}5{D_n}^* \text{+}5) \ . \ (E_{k,n} \ / \ E_{n\text{-}1}) \ ]^(2\gamma/5) \\ (2) \end{array}$$

donde  $\gamma$  es el coeficiente de acumulación de daño.

La distribución de tamaño de los fragmentos generados por los impactos de energía específica  $E_{k,n}$  sobre partículas de una misma clase, se calcula estimando la fracción del material que pasa a 1/10 del tamaño original de partícula (t<sub>10</sub>) mediante la ecuación (3):

$$t_{10} = A [1-exp(-b'E_{k,n}/E)]$$
  
(3)

donde A y b' son parámetros del modelo, y E es la energía específica de fractura de las partículas que se rompen con una energía de impacto  $E_{k,n}$ . La PSD completa puede ser expresada mediante la función Beta Incompleta (ver sección 2.5.4.).

Se ha demostrado que al volverse más finas las partículas, se tornan también más duras y se incrementa su energía específica de fractura. La ecuación (4) se utiliza para describir esta variación, calculando la variación en la mediana de la distribución de energías ( $E_{50}$ ):

$$E_{50} = E_{\infty} \cdot [1 + (d_0/d)^{\varphi}]$$
 (4)

donde  $d_0$ ,  $E_{\infty} y \phi$  son parámetros del modelo que se ajustan con datos experimentales, y d es el tamaño medio de las partículas. Estos parámetros varían significativamente según el tipo de material. La ecuación (5) define la distribución de la energía específica de fractura como:

$$P_0(E) = 1/2 \ [ \ 1 + erf \ ( \ ln(E^*) - ln(E_{50}) \ / \ (2\sigma^2)^{1/2} \ ) \ ]$$
 (5)

Donde  $\sigma^2$  es la varianza de la distribución normal logarítmica de energías de fractura,  $E_{50}$  es la mediana de energía específica media de fractura y  $E^*$  es la energía específica relativa de fractura, obtenida mediante la ecuación (6):

$$E^* = (E_{max}.E) / (E_{max}-E)$$
 (6)

donde  $E_{max}$  es la máxima energía específica de fractura de una distribución.

Los parámetros que afectan la rotura son inherentes a cada modelo. Para obtener sus valores, se deben implementar experimentos de rotura sobre partículas individuales, o realizar simulaciones en el entorno de DEM ajustándolos hasta obtener resultados (Tavares *et al.*, 2020).

#### d. Ensayos experimentales

Se realizaron un total de 60 ensayos de compresión



sobre granos de maíz individuales. El equipo empleado fue un texturómetro (TA Instruments, ver Figura 1). Este equipo consiste en una celda aplica que condiciones controladas de tensión muestras de а alimentos, midiendo su perfil completo de Permite textura. determinar con precisión la fuerza y la

de

la

cada

instante de tiempo.

Los ensayos fueron realizados a velocidad constante, modificando su valor en las sucesivas pruebas para determinar su influencia sobre la fracturabilidad del maíz, entre 1 y 10 mm/min.

posición

compresión a

La carga máxima para el equipo se fijó en 500 N para todos los ensayos, mientras que el límite de

Figura 1. Texturómetro utilizado en los ensayos.

establecido dependió de la orientación del

compresión

grano hacia la celda.

La celda utilizada es cilíndrica, de modo de que la superficie de contacto entre la misma y el maíz es plana.

El criterio de selección de los granos de maíz consistió en identificar aquellos de dimensiones similares entre sí, siendo éstas la altura A, longitud B, y espesor E, asemejando la forma del grano a un paralelepípedo rectangular (Figura 2). A su vez, estas dimensiones determinan los planos AB, AE y BE, de modo que los ensayos se realizaron orientando uno de estos tres planos de cara a la celda. Las medidas fueron tomadas empleando un calibre digital.



Figura 2. A) Medidas de un grano de maíz. B) Planos de un grano de maíz.

Los granos presentan una parte convexa denominada germen, la cual debió ser tenida en cuenta en los ensayos realizados colocando el plano AB de cara a la celda, debido a que altera la superficie de contacto celda-grano (Figura 3).



Figura 3. A) Grano con el germen hacia arriba, de cara a la celda. B) Grano con el germen hacia abajo.

Al aproximar los granos a un paralelepípedo, se determinó su masa mediante la ecuación (7).

Donde m es la masa del grano aproximado, A, B y E son sus medidas, y  $\rho$  es la densidad del maíz. Esta fue determinada mediante picnometría (Quezada Herny et al. 2020), resultando en un valor de 1.231 kg/m<sup>3</sup>.

#### i. Energía y potencia de rotura

La energía de rotura fue calculada multiplicando el desplazamiento de la celda por el correspondiente valor de fuerza registrada en cada intervalo de tiempo, y posteriormente realizando la sumatoria de todos los valores de energía entre el instante de inicio del contacto celda-grano y el instante de rotura, para obtener la energía de rotura acumulada.

Por su parte, para determinar la potencia, se dividió la energía calculada para cada punto por su correspondiente intervalo de tiempo, obteniendo la potencia puntual. De manera análoga a la energía, se procedió a sumar todos estos valores para obtener la potencia acumulada a la primera rotura.

#### e. Ajuste de parámetros del modelo

En general (Rocky DEM, 2021), para realizar la estimación de los parámetros de rotura del modelo de Tavares, se debe evaluar la energía de rotura registrada de los ensayos realizados sobre cada clase de tamaño que constituye la muestra, integrando luego la fuerza por el desplazamiento del modo descrito en la sección 2.4.1. (Rocky DEM, 2021) La

distribución de energía específica constituye entonces la base de cálculo.

i. 
$$\sigma^2 y E_{50}$$

En primer lugar, se debe determinar la distribución del logaritmo de la energía específica, a la cual se le calcula la varianza al cuadrado para obtener el primer parámetro,  $\sigma^2$ . Posteriormente, la mediana de la distribución de energía específica,  $E_{50}$ , se obtiene de la ecuación (8):

$$E_{50} = 10^{\circ}\sigma^{2}$$
 (8)

#### ii. $E_{\infty}$ , $d_0 y \phi$

Realizando este procedimiento para todas las clases, es posible graficar  $E_{50}$  vs el tamaño medio de cada clase, con el fin de ajustar la curva descrita por la ecuación (4) y obtener el valor de los parámetros  $E_{\infty}$ ,  $d_0$  y  $\phi$ . Dado que el maíz seleccionado para este trabajo pertenece a una única clase de tamaño, se decidió establecer  $d_0$  y  $\phi$  en los valores por defecto (Rocky DEM, 2021) e iguales a 0,4 mm y 0,45, respectivamente, y se despejó  $E_{\infty}$  de la ecuación (4).

Por lo tanto, el tamaño d utilizado en la ecuación (4) fue la mayor dimensión de los granos aproximados a paralelepípedos rectangulares, es decir, la diagonal del plano AB, cuyo valor promedio resultó igual a 16,80 mm.

#### iii. A y b'

En general, el cálculo de A y b' implica la obtención del  $t_{10}$  de sucesivas pruebas realizadas sobre la energía de compresión o de impacto creciente, mediante el posterior tamizado de los fragmentos generados. Esto permite generar una curva de  $t_{10}$  en función de la relación entre la energía de impacto y la  $E_{50}$  ( $E_{k,n}/E_{50}$ ), para ajustar A y b' de la ecuación (3).

Debido a que en este trabajo se realizaron experimentos de compresión de maíz a un único rango de energía, se decidió implementar un método de ajuste más sencillo, que consistió en modificar iterativamente los valores de A y b' en Rocky DEM hasta obtener resultados de rotura similares a la realidad, analizando exclusivamente la PSD generada.

#### iv. Función Beta Incompleta

La función Beta Incompleta, generalización de la Integral de Euler, es una función que suele utilizarse en aplicaciones probabilísticas para definir densidades de población acumulada en intervalos de clase. Graficar los diferentes  $t_n$  ( $t_2$ ,  $t_4$ ,  $t_{25}$ ,  $t_{50}$  y  $t_{75}$ ), es decir, la cantidad porcentual de fragmentos que pasan 1/n del tamaño original de la partícula, en función del  $t_{10}$ , permite obtener los valores de esta función para todos los tamaños necesarios y así construir la PSD completa.

En este trabajo y en función de la PSD obtenida en los ensayos experimentales, se decidió asignar valores a las variables de la función Beta Incompleta para cada uno de los  $t_n$ , de modo de obtener la misma PSD al simular los ensayos en Rocky DEM.

Por último, se dejó el parámetro de acumulación de daño  $\gamma$ , en su valor por defecto, igual a 5.

#### v. Emin, Emax y tamaño mínimo

 $E_{min}$  es la mínima energía específica que puede causar daño a una partícula, la cual suele definirse en 1 J/kg para aplicaciones como molienda (Rocky DEM, 2021). Por su parte,  $E_{max}$ , descrita en la sección 2.3.1., debe determinarse de la distribución de energías.

El tamaño mínimo de fragmentos generables es un parámetro inherente al modelo que no se encuentra en las ecuaciones explícitas de la sección 2.3.1., pero que es utilizado en el código de Rocky DEM como límite del tamaño que pueden tener los fragmentos generados tras un evento de tensión. Dependiendo de la operación que se quiera simular, su valor se establece en una fracción del tamaño original promedio de las partículas.

#### f. Implementación de los ensayos en Rocky DEM

Se realizaron sucesivas simulaciones en el entorno de Rocky DEM, reproduciendo los ensayos experimentales. Se generó una única partícula de masa igual al promedio de la distribución de masa de los aproximados granos como paralelepípedos rectangulares. decidió emplear Se una partícula poliédrica virtual (polyhedron en Rocky DEM, Figura 4), cuyas dimensiones



Figura 4. Partícula poliédrica generada en Rocky

fueron determinadas de modo de conservar las proporciones de los granos reales y de no afectar considerablemente el tiempo de cómputos (Quezada Henry *et al.* 2020). El tamaño de la partícula definido fue el diámetro de una esfera de volumen equivalente al volumen promedio de los granos aproximados a paralelepípedos rectangulares, siendo este diámetro equivalente la opción de tamaño elegida para representar la partícula en DEM. Este diámetro fue de 10,10 mm, para un volumen promedio de 539,46 mm<sup>3</sup>.

Los materiales definidos fueron el maíz con sus propiedades, y el metal (acero inoxidable) de la celda y la base donde se apoya el grano para su compresión. Se generó una celda de iguales dimensiones y masa que la celda real, y se programó la simulación para que la celda descienda a una velocidad constante de 10 mm/min.

Se llevaron a cabo sucesivas iteraciones modificando propiedades de la simulación, como el tiempo neto de descenso de la celda a velocidad constante, el coeficiente de fricción partículaentorno entre la base metálica y la partícula de maíz (para evitar su deslizamiento ante la presión de la celda), la posición de la partícula al inicio de la simulación, y parámetros del modelo de rotura inherentes al software, como el tamaño mínimo de fragmentos generables.

Se analizó la fuerza sobre la partícula al momento de rotura, la energía, potencia, energía específica y potencia específica, desde el instante en que se inicia el contacto partícula-celda hasta que ocurre la rotura. Se estudiaron los parámetros y variables a ajustar en el software para alcanzar una distribución de fragmentos igual a la experimental.

Se realizaron un total de 10 réplicas de cada simulación. Del total de 10 corridas, se tomó el promedio de cada resultado como valor final a reportar.

#### 3. Resultados y Discusión

#### a. PSD experimental y ensayos de rotura

Se realizaron un total de 60 de rotura, registrando la ocurrencia o no de la misma. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ensayos 60	60	Germen hacia arriba 32			
	Germen hacia abajo	28			
Rotura 33 / 60	22/60	Germen hacia arriba	20 / 32		
	33/00	Germen hacia abajo	13 / 28		

Tabla 4. Probabilidad de rotura

Es posible observar que, de orientar el germen hacia la celda, el grano ofrece una menor resistencia a la compresión. Por otro lado, incrementar la velocidad de descenso de la celda entre ensayos no resultó en una mayor probabilidad de fractura (datos no mostrados).

Los perfiles registrados de fuerza vs tiempo y fuerza vs desplazamiento (Figura 5) permitieron observar que, una vez iniciado el contacto entre la celda y el grano, la fuerza crece siguiendo una tendencia lineal. El punto en el que ocurre la rotura se evidencia como una caída abrupta en la curva, debido a que la presión ejercida rompe el grano y se altera la superficie de contacto. A partir de este instante, la celda continúa ejerciendo presión sobre los fragmentos generados, de modo que la curva de fuerza comienza a crecer nuevamente.



Figura 5. Gráfico de fuerza vs desplazamiento de uno de los ensayos realizados.

Para el análisis de energía y potencia de rotura, se tomó en cuenta el primer evento de rotura exclusivamente. Un 27% de los ensayos presentaron una o más roturas sucesivas, denotadas en el gráfico como sucesivas caídas abruptas en la pendiente de la curva.

La PSD generada fue de dos fragmentos para un 97% de los primeros eventos de rotura. Los granos se rompieron a lo largo de su eje vertical (plano AB) en dos fragmentos simétricos, como se observa en la Figura 6.



Figura 6. PSD generada.

#### b. Energía y potencia de rotura

En la Tabla 2 se presentan los valores promedio de energía y potencia de rotura junto con la masa considerada para la determinación de la energía y potencia específica, para los 33 ensayos en los que ocurrió una rotura.

#### Tabla 5. Resultados experimentales.

Parámetro	Valor
-----------	-------

Masa de paralelepípedos [g]	0,664
Energía de Rotura [J]	0,1013
Energía Específica [J/kg]	156,92
Fuerza al momento de rotura [N]	260,46
Potencia de Rotura [W]	2,1963
Potencia Específica [W/kg]	3.332,66

En las Figuras 7 y 8 se presentan las distribuciones normales de energía y potencia específicas obtenidas, respectivamente.



Figura 7. Distribución normal obtenida para la energía específica de rotura.



Figura 8. Distribución normal obtenida para la energía potencia de rotura.

Del análisis de las figuras anteriores, se observa que las distribuciones son simétricas, pero cuentan con valores muy por encima del promedio. Por otro lado, el máximo y mínimo valor registrados forman un amplio espectro de valores posibles.

Cabe mencionar que no se registraron tendencias en la fuerza, energía o potencia obtenida según la orientación del germen o entre ellas.

#### c. Parámetros de rotura

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos del proceso de ajuste experimental de parámetros del modelo de Tavares.

Tabla 6	. Parámetros	de rotura	ajustados
---------	--------------	-----------	-----------

σ^2 [-]	0,0566	E max [J/kg]	430,56
E ∞ [J/kg]	26,07	E 50 [J/kg]	134,63
Φ[-]	0,45	E max / E 50	3,20
d0 [mm]	400	γ[-]	5

Además, los valores para la función Beta Incompleta se presentan en la Tabla 4.

Tabla 7. Valores ajustados para la función Beta Incompleta.

tn	Alpha	Beta	tn	Alpha	Beta
1.2	0.001	15	25	5	0.1
1.5	0.001	15	50	5	0.1
2	0.001	15	75	5	0.1
4	0.5	10			

d. Simulaciones en Rocky DEM

Se implementó el sistema experimental en el entorno de Rocky DEM, generando una única partícula con una celda de velocidad de descenso constante, y asignando los valores obtenidos para los parámetros de rotura. Posteriormente, y para ajustar los parámetros restantes del modelo que no son posibles de determinar experimentalmente, se realizaron sucesivas simulaciones hasta replicar las PSD obtenida en los ensayos. De esta forma, los parámetros restantes del modelo son el tamaño mínimo de fragmentos generables, la mínima energía específica, y los parámetros A y b' de la ecuación (3). Los resultados se presentan en la Tabla 5. En la Tabla 6, se presentan las dimensiones de la partícula generada en DEM.

#### Tabla 8. Parámetros obtenidos el DEM.

A [-]	0,01	E min [J/kg]	1
b' [-]	0,033	Tamaño mínimo [mm]	4

## Tabla 9. Dimensiones de la partícula poliédrica en DEM.

Relación de aspecto vertical	1,60	Número de Esquinas	60
Relación de aspecto horizontal	0,70	Grado súper- cuadrático	10,00

Se logró obtener una PSD de dos fragmentos para el

primer evento de rotura en todas las réplicas realizadas de las simulaciones, la cual se muestra en la Figura 9. Los fragmentos mostraron dimensiones similares entre sí, al igual que los fragmentos en los ensayos experimentales. Se analizaron la fuerza,



Figura 9. Fragmentos generados en DEM.

energía y potencia del proceso de rotura, de manera análoga a los ensayos experimentales. Se observó que los gráficos de fuerza vs tiempo y fuerza vs desplazamiento siguen una tendencia creciente; no obstante, la curva presenta picos y descensos, en lugar de un crecimiento continuo hasta la fractura. Esto se debe a que la partícula simulada no presenta la concavidad que poseen los granos reales (germen), por lo que es ligeramente desplazada de su posición por la presión de la celda, generando disipación de energía cinética. Esto no se observa en los casos experimentales, en los cuales el grano permanece inmóvil durante todo el ensavo. En la Figura 10 se presenta, a modo de ejemplo, la curva obtenida para una de las simulaciones, y en la Tabla se encuentran los resultados cuantitativos 7 promediados de todas las réplicas de simulaciones realizadas. Por último, cabe destacar que la distribución de energía y potencia específicas obtenidas en DEM son más acotadas que las experimentales, lo cual se observa en las Figuras 11 y 12.



Figura 10. Fuerza vs desplazamiento de una de las réplicas en DEM.

Tabla 10. Resultados en Rocky DEM.

Fuerza al	Energía	Potencia	Energía	Potencia
momento	de	de	específica	específica
de rotura	Rotura	Rotura	de Rotura	de Rotura
[N]	[J]	[W]	[J/kg]	[W/kg]
116,49	0,04479	0,89581	67,46	1349,11



Figura 11. Distribución normal obtenida para la energía específica rotura en DEM.



Figura 12. Distribución normal obtenida para la potencia específica rotura en DEM.

La Figura 13 presenta una curva de fuerza vs tiempo experimental junto con una generada en una simulación en DEM. Como se observa, ambas presentan la misma tendencia creciente hasta el momento de rotura, con diferencias en la pendiente que se atribuyen a la disipación de energía cinética que ocurre en la simulación. Consecuentemente, el valor de fuerza alcanzado al momento de rotura es más bajo en DEM que en su contraparte experimental.



Figura 13. Fuerza vs tiempo experimental y simulado.

Por último, las Figuras 14 y 15 presentan las distribuciones de valores obtenidas experimentalmente para energía y potencia específicas, respectivamente, junto con el valor promedio obtenido para dichas variables en DEM (Tabla 10). Puede verse que el resultado de DEM se encuentra dentro del rango de distribución de valores experimentales, aunque más cercano al límite inferior. Nuevamente, es posible atribuir la diferencia en el valor promedio obtenido a la disipación de energía por el movimiento de la partícula que se da en las simulaciones, debido a la ausencia del germen cóncavo que poseen las partículas reales.



Figura 14. Distribución de energía específica de rotura.



Figura 15. Distribución de potencia específica de rotura.

#### 4. Conclusiones

Se logró ajustar adecuadamente los parámetros de rotura del modelo de Tavares para el maíz, implementando con éxito la fractura de partículas individuales en el software Rocky DEM. El modelo, tradicionalmente empleado para materiales de la industria minera, mostró ser satisfactorio para el modelado de un material de la industria alimenticia.

Se obtuvo una PSD acorde a la experimental, y energía y potencia de rotura dentro del rango de valores de las distribuciones obtenidas experimentalmente.

A futuro, se continuará trabajando en la obtención de datos experimentales en equipos de molienda de maíz a escala laboratorio y piloto, y se procederá a su simulación en Rocky DEM, a partir de los parámetros ajustados para la rotura en la escala partícula.

#### 5. Referencias

Barrasso, D.; Eppinger, T.; Pereira, F. E.; Aglave, R.; Debus, K.; Bermingham, S. K.; Ramachandran (2015), *A multi-scale, mechanistic model of a wet* granulation process using a novel bi-directional *PBM–DEM coupling algorithm*, Chemical Engineering Science 123, 500–513.

Coetzee, C. J. (2017), *Review: Calibration of the discrete element method*, Powder Technology 310, 104–142.

Coetzee, C. J., Els, D. N. J. (2009), *Calibration of* granular material parameters for DEM modelling and numerical verification by blade–granular material interaction, Journal of Terramechanics 46, 15–26.

Cotabarren, I. M.; Schulz, P. G.; Bucalá, V.; Piña, J. (2008), *Modeling of an industrial double-roll crusher of a urea granulation circuit*, Powder Technol., 183 (2), 224–230.

Cundal, P.; Strack, O. (1979), A discrete numerical model for granular assemblies, Geotechnique 29 (2), 47–65.

de Lima, G. H.; Nogueira, L. Bharadwaj, R. (2021), *Particle breakage models for predicting comminution process in Rocky DEM*, Rocky DEM. Disponible en: [https://rocky.esss.co/library/]. Fecha de acceso: 1-11-2021.

González-Montellano, C.; Gómez, Á. R.; Fuentes, J. M.; Ayuga, F. J. (2012). *Determination of the mechanical properties of maize grains and olives required for use in DEM simulations*, Journal of Food Enineering 111, 553–562.

Hlosta, J.; Žurovec, D.; Rozbroj, J.; Ramírez-Gómez, Á.; Nečas, J.; Zegzulka (2018), *Experimental determination of particle–particle restitution coefficient via double pendulum method*, Journal of Chemical Engineering Research and Design 135, 222–233.

Markauskas, D.; Ramírez-Gómez, A.; Kacianauskas, R.; Zdancevicius, E (2015), *Maize* grain shape approaches for DEM modelling, Computers and Electronics in Agriculture 118, 247– 258.

Mousaviraad, M.; Tekeste, M.; Rosentrater, K. A. (2017), Calibration and Validation of a Discrete Element Model of Corn Using Grain Flow Simulation in a Commercial Screw Grain Auger, Agricultural and Biosystems Engineering, Iowa State University.

Quezada Henry, M.; Chiaravalle, A. G.; Piña, J., Cotabarren, I. M. (2020), Modelado mecanístico de procesos de molienda de maíz: Calibración de parámetros para el modelado por elementos discretos (DEM), International Conference of Production Research – Americas 2020.

Rocky DEM (2021), *Tavares Breakage Model Description & Calibration Guidelines*. Disponible en: [https://rocky.esss.co/library/]. Fecha de acceso: 1-11-2021. Tavares, L. M.; André, F. P. (2020), Simulating a laboratory-scale cone crusher in DEM using polyhedral particles, Powder Technology 372, 362-371.

Tavares, L. M.; Carvalho, R. (2010), *A mechanistic* model of batch grinding in ball mills, XXV INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS (IMPC) 2010, 1287-1297.

Tavares, L.M.; Rodríguez, V.A.; Sousani, M.; Pardos, C.B.; Ooi, J.Y. (2021). *An effective spherebased model for breakage simulation in DEM*, Powder Technology 392, 473–488.

### 20TCQA - Estudio de las curvas de adsorción en una columna de lecho fijo

### Study of breakthrough curves in fixed-bed column adsorption

Jimena B Dima<sup>1,2</sup>, Ivan Mandelman<sup>1,3</sup>, Noemi Zaritzky<sup>4</sup>, Mariano A Ferrari <sup>1,3</sup>.

1. Facultad de Ingeniería, UNPSJB. Bv. Brown 3051 Puerto Madryn Chubut. 2. Instituto de Biología de Organismos Marinos (CCT CONICET- CENPAT). Bv. Brown 2915 Puerto Madryn Chubut. 3. Centro Para el Estudio de Sistemas Marinos (CCT CONICET- CENPAT). Bv. Brown 2915 Puerto Madryn Chubut. 4. Facultad de Ingeniería, UNP. Calle 1 y 47 La Plata. E-mail mferrari7@gmail.com

#### Resumen

Las columnas de adsorción de lecho fijo son el método más aplicado a nivel industrial en el proceso de tratamiento de aguas residuales contaminadas. El proceso de transferencia en la columna se describe a través de una ecuación de balance de masas y una ecuación que describe la cinética de intercambio entre la fase líquida y la sólida. El objetivo de este trabajo fue describir el proceso de intercambio de materia en una columna de adsorción a través del análisis de las ecuaciones del proceso y sus soluciones analíticas. En este trabajo se consideró una ecuación de intercambio general con cuatro parámetros que abarcan varios de los casos descriptos en la literatura. Se encontró la solución general del modelo utilizando el método de la transformada de Laplace, y se analizó la forma de la solución en relación a valores particulares de los parámetros propuestos. La solución general encontrada fue aplicada para describir la adsorción del metal Cr (VI), altamente toxico, sobre el biopolímero quitosano, extraído de descartes pesqueros. El análisis de las soluciones analíticas como sus características para distintas cinéticas de intercambio son una herramienta útil para describir el proceso de adsorción y tomar decisiones sobre el diseño de la columna.

Palabras clave: Modelado matemático, Adsorción en columnas, Soluciones analíticas, Transformada de Laplace.

#### Abstract

Continuous fixed-bed column adsorption for wastewater treatment provides the most practical application for the industry. The transfer process in the column can be described using a mass balance equation and an exchange kinetics equation between the liquid and the solid phase. The objective of this work was to describe the mass-transfer in an adsorption column, analyzing the equations of the process and their analytical solutions. In this work, a general exchange equation, with four parameters, that cover several of the cases described in the literature was considered. The general solution of the model was found using the Laplace transform method. The shape of the solution, in relation to particular values of the proposed parameters, was analyzed. The general solution was applied to describe the adsorption of the Cr (VI), highly toxic metal, on the chitosan biopolymer, extracted from fishing discards. Analysis of analytical solutions as their characteristics for different exchange kinetics is a useful tool for describing the adsorption process and to make decisions on column design.

Keywords: Mathematical model, Column adsorption, Analytical solutions, Laplace Transform.

#### 1. Introducción

La contaminación de las aguas es uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales. Existen varios procesos aplicados al tratamiento del agua, siendo el proceso de adsorción uno de los más recomendados por su versatilidad y bajo costo. Los estudios de adsorción se pueden realizar por lotes o de forma continua. La columna de adsorción de lecho fijo (continuo), a diferencia de los sistemas por lote (batch), no funciona bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente se introduce a la columna la solución de alimentación, llevándose a cabo un proceso de transferencia de masa entre una fase móvil (contaminante) y otra que se encuentra fija (adsorbente). El sistema continuo, columnas de adsorción, es el de mayor aplicación a nivel industrial (Xu et al., 2013). El movimiento progresivo de la zona de adsorción, desde el inicio de la columna al comienzo de su funcionamiento, hasta el final de la misma cuando el absorbente se encuentra saturado, puede analizarse mediante la representación de las llamadas "curvas de ruptura". El proceso de transferencia en una columna se puede describir a través de una ecuación de balance de masa y y una ecuación que describe la cinética de intercambio entre la fase líquida y la sólida, esta última se relaciona con la cinética y las isotermas observadas en los experimentos batch. El estudio de la cinética de adsorción y sus soluciones resulta de interés a la hora de predecir comportamientos y contar con parámetros de descripción de las curvas de adsorción (o de ruptura). Casos particulares de ecuaciones, que abarcan diferentes estas complejidades, fueron resueltas muchos años antes, siendo algunos de estos modelos de intercambio ampliamente usados en la actualidad para describir las curvas de adsorción (Bohart Adams, 1920; Thomas, 1944). Goldstein (1953, 1953a) presentó una solución general que abarca la mayoría de los casos estudiados previamente. El objetivo de este trabajo es describir el proceso de intercambio de materia en una columna de adsorción a través del análisis de las ecuaciones del proceso y sus soluciones analíticas. En el presente trabajo se generalizó la solución propuesta por Goldtein agregando un parámetro independiente a la ecuación de intercambio. Se resolvió el correspondiente sistema utilizando la Transformada de Laplace. Asimismo, a partir de la solución obtenida se aplicó una aproximación numérica para estudiar las características de las curvas de adsorción en relación a los parámetros cinéticos y de diseño relacionados a las columnas. Por último, se proyectaron las curvas teóricas obtenidas y se validaron con curvas

experimentales de adsorción de Cr(VI) en partículas de quitosano.

#### 2. Materiales y métodos

#### 2.1 Planteo del modelo matemático.

Cuando el soluto en la fase líquida ingresa en una columna empaquetada con un adsorbente sólido el proceso de transferencia en la columna se describe a través de una ecuación de balance de masa:

$$\nu \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0$$
(1)

y una ecuación de intercambio que describe la cinética entre la fase líquida y la sólida:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = f(c,q),$$
 (2)

dónde *z*(cm) representa la coordenada espacial altura desde el ingreso de la solución a la columna, y *t*(s) la coordenada temporal, *c*(mg.l<sup>-1</sup>) es la concentración del soluto en la fase líquida, *q*(mg.g<sup>-1</sup>) la concentración del soluto en el adsorbente, v(cm.s<sup>-1</sup>) el flujo lineal,  $\rho$ (g.l<sup>-1</sup>) una constante de densidad aparente del adsorbente y *D* el coeficiente de difusión axial.

La forma y nivel de complejidad de la ecuación de intercambio (Ec 2), que expresa la variación de q en términos de c y q, es responsable de la diferencia esencial entre los diversos modelos estudiados en la literatura para predecir las curvas de adsorción.

En este trabajo consideraremos una familia de ecuaciones de intercambio con 4 parámetros que abarca varios de los casos descritos en la literatura:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k \left( c - k_{(q)}q - k_{(cq)}cq - k_0 \right) \tag{3}$$

Ya que la solución de entrada en columna es forzada, la difusión se desprecia en general para este tipo de modelos, por lo que asumiremos que D=0. Asumiremos además que ingresa a la columna una solución de concentración inicial constante  $c_0$  a partir del instante t=0 por lo que las condiciones de borde son: q = 0 para  $t \ge 0$ ,  $z \ge vt$ , y  $c = c_0$  para z = 0, t > 0.

Aplicando el cambio de variable:  $x = k\rho z/v$ ,  $y = kc_0$ (*t-z/v*), y definiendo además las variables  $u = c/c_0$ y v = q resulta el siguiente sistema:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \tag{4}$$

$$\frac{\partial v}{\partial y} = u - a \, v - b \, u v - d$$

con v(x,0) = 0, para todo  $x \ge 0$ , y u(0,y) = 1 para todo y > 0. Dónde la segunda ecuación de sistema (Ec 4) se relaciona directamente con la ecuación de intercambio propuesta Ec (3), ya que  $\partial v/\partial y = \partial q/\partial y$ =  $1/(kc_0)^* \partial q/\partial t$  por lo que  $a = k_q/c_0$ ,  $b = k_{(cq)}$ ,  $d = k_0/c_0$ .

En el presente trabajo el problema planteado en la Ec (4), con las condiciones iniciales y de borde dadas, fue resuelto utilizando el método de la Transformada de Laplace, obteniendo de este modo fórmulas generales para u(x,y) (curvas solución). Luego, teniendo en cuenta los cambios de variable, se obtiene la curva de ruptura  $c(z,t)/c_0$ .

## 2.2 Proyección en base a isotermas experimentales.

Para validar las curvas solución obtenidas y compararlas con curvas experimentales se analizaron estudios de adsorción de cromo sobre partículas de quitosano, tanto en experimentos continuos como en experimentos por lote.

Se obtuvieron valores experimentales para las constantes  $k_{(q)}$ ,  $k_{(cq)}$  y  $k_0$  de la ecuación de intercambio (Ec 3). Dichos parámetros se obtienen directamente de las isotermas de adsorción de los experimentos por lote. Por otro lado, se fijaron valores para la constante cinética k y la densidad aparente  $\rho$ . A partir de estos valores se proyectaron curvas de ruptura para tres columnas con diferentes condiciones operativas y las mismas se validaron con las obtenidas experimentalmente.

#### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1 La solución general y los casos particulares

La solución general del sistema (Ec 4) para la función u(x,y) obtenida está dada por:

$$u(x,y) = \frac{dA(x,y) + B(x,y)}{A(x,y) + B(x,y)}$$
(5)

siendo

$$\begin{aligned} A(x,y) &= \exp(bx) \exp\left((d-1)by\right) \\ & \left(1 - J\left(x, (a+bd)y\right)\right) \\ B(x,y) &= \exp\left(\frac{(a-1+b+d)b}{a+b}x\right) \\ & J\left(\frac{(a+bd)}{a+b}x, (a+b)y\right) \end{aligned}$$

La función J es característica de este tipo de sistemas y puede expresarse como una integral impropia dónde  $I_0$  es la función de Bessel modificada de primer tipo de orden 0.

Casos particulares del sistema (Ec 4) fueron estudiados con anterioridad y existen soluciones en la literatura que datan de varios años de antigüedad. El caso a = d = 0 fue resuelto por Bohart y Adams (1920), la isoterma de adsorción correspondiente es una isoterma rectangular (irreversible) y en este caso la curva de ruptura puede aproximarse por una función logística por lo que este es el modelo más ampliamente usado para describir el proceso de adsorción (Chu, 2010, 2020; Dima *et al.*, 2020). El caso b = d = 0 fue estudiado, entre otros, por Anzelius (1926) en el caso de un problema de intercambio de calor. En este caso la isoterma correspondiente es lineal, la solución depende de una integral impropia que no puede resolverse en general y por lo tanto debe aproximarse numéricamente. El caso d = 0, a, b >0 fue estudiado y resuelto por Thomas (1944) y también fue analizado por Hiester y Vermeulen (1952). La isoterma correspondiente es la isoterma de Langmuir, que se aproxima a la isoterma rectangular cuando a tiende a cero y a la isoterma lineal cuando b tiende a cero. Por último, Goldstein (1953, 1953a) resuelve un problema que generaliza los anteriores y hace en un estudio profundo de aproximaciones de la diversas solución considerando además otro tipo de condiciones iniciales, entre otros análisis.

La solución encontrada (Ec 5) en este trabajo generaliza la propuesta por Goldstein (1953), ya que se agrega un término independiente d a la ecuación de intercambio (Ec 3). La solución (Ec 5) se obtuvo utilizando la Transformada de Laplace, a diferencia de Goldstein que utiliza un método operacional muy difícil de referenciar en la actualidad.

De la solución general (Ec 5) se pueden describir los casos particulares mencionados anteriormente. Así para el caso b = 0:

$$u(x,y) = d + (1-d)J(x,ay)$$
(6)

la solución coincide con la descripta por Anzelius (1926). En el caso a = d = 0, se obtiene la solución de Bohart y Adams (1920):

$$u(x,y) = \frac{e^{(b-1)x}}{e^{b(x-y)}(1-e^{-x}) + e^{(b-1)x}}$$
(7)

y este es el único caso en el que la solución no depende de la función J y sólo intervienen funciones exponenciales.

En cuanto a la curva de ruptura asociada al modelo, la solución general está dada por:

$$\frac{c(z,t)}{c_0} = u\left(k\rho\frac{z}{\nu}, kc_0(t-\frac{z}{\nu})\right) \tag{8}$$

#### 3.2 Análisis preliminar de las soluciones

Fijado un valor de x, la forma de la solución general u(x,y) en función de y, siempre corresponde a una curva en forma de s tal que  $u(x,0) = d(1-e^{-x}) + e^{-x} y u(x,y) \rightarrow 1$  cuando  $y \rightarrow \infty$ . A partir de la solución general (Ec 5) puede observarse que, cuando la suma a+b permanece constante el perfil de la solución depende de la diferencia entre a y b, correspondiendo los casos extremos a = 0 a la solución exponencial de Bohart y Adams y b = 0 a la solución de Anzelius (Fig. 1). Por otro lado, la posición de la curva depende del valor de a+b siendo la curva más próxima al eje y cuando a+b aumenta su valor (Fig. 2). Respecto de la constante d, se observa que eleva la línea base de la solución, pero no cambia el perfil general de la curva (Fig 3), cuando d > 0, correspondería a un aporte constante del soluto, que podría observarse por ejemplo si el adsorbente está compuesto por material reutilizado. El parámetro d incorporado no cambia sustancialmente la forma y características de la solución general.



Figura 1. Proyección de curvas solución caso *a+b* cte y *d*=0. 1) *a*=0, *b*=0.2 Bohart Adam; 2) *a*=0.05, *b*=0.15; 3) *a*=0.1, *b*=0.1; 4) *a*=0.2, *b*=0 Alzenius.



Figura 2. Proyección curvas solución *a+b* cte y *d*=0. 1') *a*=0, *b*=0.2 Bohart Adam; 2') *a*=0.05, *b*=0.15; 3') *a*=0.2, *b*=0 Alzenius. 1) *a*=0 y *b*=0.06 Bohart



Adam 2<sup>^</sup>) a=0.03 y b=0.03; 3<sup>^</sup>) a=0.06 y b=0

Figura.3. Proyección curvas solución en función del parámetro independiente d. 1) *d*>0, 2) *d*=0 y 3) *d*<0

Los perfiles de las curvas solución (Ec 5) pueden relacionarse con las isotermas de adsorción en batch. La isoterma teórica asociada al modelo corresponde a las concentraciones de equilibrio que se obtienen al igualar  $\partial v/\partial y = \partial q/\partial t = 0$  en la ecuación (Ec 4):

$$v = \frac{u-d}{bu+a}$$

El caso  $k_{(q)} = a = 0$ , corresponde a una isoterma rectangular en dónde la concentración de equilibrio no depende de la concentración en la solución y es el caso más favorable de adsorción cómo se evidencia en el perfil empinado de la curva solución (Fig. 1 y Fig. 4, Curva 1 - Caso Bohart-Adams). Por el contrario, el caso  $k_{(cq)} = b =$ 0 corresponde a una isoterma lineal y es el caso menos favorable de adsorción (Fig. 1 y Fig. 4, curva 4 - Caso Alzenius).



Figura 4. Isotermas de adsorción batch teóricas en las variables u, v. Los colores y numeración se corresponden a la figura 1: 1) a=0, b=0.2 Isoterma rectangular asociada a Bohart Adams; 2) a=0.05, b=0.15 isotermas tipo Lagmuir; 3) a=0.1, b=0.1 Isotermas tipo Lagmuir; 4) a=0.2, b=0. Isoterma lineal asociada a Alzenius

Observemos que cuando la concentración inicial es grande  $a=k_q/c_0$  tiende a 0 y la curva solución se aproximará a un modelo exponencial donde la



adsorbente  $q_{\text{max}} = 1/k_{(cq)}$ .

3.3 Validación de la solución general a través de curvas experimentales

Para validar la consistencia de la solución general u(x,y) se proyectaron 3 curvas de ruptura para la misma concentración inicial pero distinta altura y caudal lineal, las curvas proyectadas se compararon con las curvas experimentales observadas por Dima *et al.*, 2020 (Fig 5).

En base a las isotermas de adsorción experimentales en sistemas batch obtenidos por Dima *et al.*, 2015 se estimaron los parámetros:  $k_{(cq)} = 0.004$  y  $k_{(q)} = 0.021$ . Luego se fijaron los parámetros k = 0.07 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> y  $\rho = 81$ g.l de forma tal que la curva proyectada muestre un ajuste aceptable a la una curva de ruptura experimental con concentración inicial  $c_0 = 90$ mg.l<sup>-1</sup>, altura h = 2cm y caudal lineal v = 0.95 cm.min<sup>-1</sup> (Fig 5A).

Se observó que los valores de  $k \neq \rho$  se encuentran dentro del rango esperable para las condiciones experimentales analizadas. Estos mismos valores se utilizaron para proyectar otras curvas ruptura a diferente altura de lecho y caudal de entrada (Fig. 5 B, C). Si bien el ajuste no es del todo consistente, las curvas teóricas aproximan el rango donde empieza a elevarse el perfil de la curva, es decir donde aumenta la concentración de Cr(VI) a la salida de la columna.



Figura 5. Proyección de curvas de ruptura teóricas (líneas llena) con observaciones de curvas de ruptura experimentales (línea punteada). Condiciones:

A) c<sub>0</sub>=90mg.l<sup>-1</sup>, h=2cm y v=0.95cm.min<sup>-1</sup>, B) c<sub>0</sub>=90mg.l<sup>-1</sup>, h=1.5cm y v=0.95cm.min<sup>-1</sup>, C) c<sub>0</sub>=90mg.l<sup>-1</sup>, h=1.5cm y v=1.85cm.min<sup>-1</sup>



#### 4. Conclusiones

Se propuso una generalización de la ecuación de intercambio que describe la cinética de adsorción en una columna de lecho fijo agregando un parámetro independiente. resolvió el Se correspondiente sistema utilizando Transformada de Laplace. Se analizaron las soluciones encontradas y se compararon con las existentes en la bibliografía. Se relacionaron los parámetros de la solución general con las isotermas de adsorción en experimentos por lote. Por último se validó la solución encontrada con curvas de ruptura experimentales. El método aplicado de la Transformada de Laplace resultó adecuado para resolver el problema y podría aplicarse también a otras formulaciones de la ecuación de intercambio. La solución teórica encontrada resulto satisfactoria para describir el comportamiento de las curvas de ruptura, particularmente en el rango donde empieza a elevarse el perfil de la curva, es decir donde aumenta la concentración del Cr(VI) a la salida de la columna.

#### 5. Referencias

Xu, Z.; Cai, J.G.; Pan, B.C. (2013). *Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems*. J Zhejiang Univ- SC A, 14(3), 155-176.

Bohart, G.S.; Adams, E.Q. (1920). Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine.
Journal of the American Chemical Society 42 (3): 523-44.

Thomas, H.C. (1944). *Heterogeneous ion exchange in a flowing system*. Journal of the American Chemical Society 66 (10): 1664-66.

Goldstein, S. (1953). On the mathematics of exchange processes in fixed columns I. Mathematical solutions and asymptotic expansions. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. 219 (1137): 151-71.

Goldstein, S. (1953)a. On the mathematics of exchange processes in fixed columns. II. The equilibrium theory as the limit of the kinetic theory. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. 219 (1137): 171-85.

Chu, K.H. (2010). *Fixed Bed Sorption: Setting the Record Straight on the Bohart–Adams and Thomas Models*. Journal of Hazardous Materials 177 (1-3): 1006-12.

Chu, K.H. (2020). Breakthrough Curve Analysis by Simplistic Models of Fixed Bed Adsorption: In Defense of the Century-Old Bohart-Adams Model. Chemical Engineering Journal 380: 122513.

Dima, J.B.; Ferrari, M.; Zaritzky, N. (2020). Mathematical Modeling of Fixed-Bed Columns Adsorption: Hexavalent Chromium onto Chitosan Flakes. Industrial & Engineering Chemistry Research 59 (34): 15378-86.

Anzelius, A. (1926). *Uber Erwarmung vermittels durchstromender Median*. Z. angew. Math. Mech. 6, 291-294.

Hiester, N.K.; Vermeulen, T. (1952). *Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns*. Chem. Engng Progr. 48, 505-516.

Dima, J.B.; Sequeiros, C.; Zaritzky, N. (2015). *Hexavalent Chromium Removal in Contaminated* 

Water Using Reticulated Chitosan Micro/Nanoparticles from Seafood Processing Wastes. Chemosphere 141: 100-111.

#### Apéndice

Observaciones sobre los cálculos para la deducción de la solución.

A partir del sistema dado en la Ec (4) se define la función:

$$F(x, y) = \exp\{b[\psi(x, y) + x - y - 1]\}\$$

dónde  $u = \psi_y$ ,  $v = -\psi_x$ . Resulta entonces que  $u = 1+F_y/(bF)$  y la función *F* satisface:

$$F_{xy} + (a+b)F_x + (1-b)F_y - b(a-1+b+d)F = 0$$

con las condiciones  $F(x,0) = e^{bx}$  cuando  $x \ge 0$ , F(0,y) = 1 cuando  $y \ge 0$ . Aplicando la transformada de Laplace:

$$\overline{F} = \mathcal{L}(F(x, y), y \to p)$$

Obtenemos una ecuación ordinaria:

$$\overline{F}_x p - F_x(x,0) + (a+b)\overline{F}_x + (1-b)(\overline{F}p - F(x,0)) -b(a-1+b+d)\overline{F} = 0$$

con la condición  $\overline{F}(0,p)=1/p$ , cuya solución es conocida. Lo que resta entonces para obtener u(x,y) es anti transformar  $\overline{F}$ . Para esto se utiliza la transformada de la función *J*:

$$\mathcal{L}(J(z,y)) = \frac{1}{p} \exp\left(\frac{-pz}{p+1}\right)$$

además de las fórmulas conocidas (las usuales de la transformada de Laplace).

# 21TCQA - Reconciliación No lineal de Datos Robusta con incertidumbre paramétrica y mediciones no gaussianas

# Nonlinear Robust Data Reconciliation with Parametric Uncertainty and Non-Gaussian Measurements

Claudia E. Llanos<sup>1</sup>, Mabel Sánchez<sup>2</sup>

- 1. Instituto de Investigaciones para la Industria Química (Universidad Nacional de Salta CONICET), Avenida Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina. E-mail: <u>cllanos@conicet.gov.ar</u>
- Planta Piloto de Ingeniería Química (Universidad Nacional del Sur CONICET), Camino La Carrindanga km 7, 8000, Bahía Blanca, Argentina. E-mail\*: msanchez@plapiqui.edu.ar

# Resumen

La reconciliación de datos (RD) proporciona estimaciones no sesgadas cuando las mediciones siguen una distribución conocida y el modelo de proceso es exacto. Estos dos supuestos pueden no ser ciertos. La RD Robusta (RDR) aborda el tratamiento de mediciones con valores atípicos que producen alejamientos de la distribución asumida, pero no la incertidumbre asociada a los parámetros del modelo. En este trabajo se presenta una estrategia para lograr estimaciones exactas cuando ambos supuestos se siguen solo aproximadamente y se desconoce la varianza de los parámetros. El procedimiento consta de tres etapas: (1) Análisis de observabilidad y redundancia (2) Actualización de las varianzas de los parámetros y (3) RDR utilizando las nuevas varianzas. La RDR se resuelve utilizando dos metodologías que hacen uso de la redundancia temporal que proporciona una ventana de mediciones de manera diferente. Se utilizan dos modelos de procesos para demostrar la utilidad de la estrategia propuesta. El primero es un modelo lineal que ya se utilizó para estudiar incertidumbre en RD y el segundo es un caso no lineal. El análisis de los resultados muestra que la RDR produce estimaciones no sesgadas de las mediciones y los parámetros cuando existen valores atípicos e incertidumbre paramétrica.

Palabras clave: Estadística Robusta, Reconciliación de Datos, Incertidumbre en el Modelo, Incertidumbre Paramétrica, Valores atípicos.

## Abstract

Data Reconciliation (DR) provides unbiased estimates if measurements follow a known distribution and the process model is accurate. Both assumptions can be violated. Robust DR (RDR) addresses the presence of outliers in data which produce departures from the assumed distribution, however model uncertainty related to parameters has not been studied. This research work presents a strategy to attain accurate estimates when both DR assumptions are approximately followed and the variances of the parameters are unknown. The procedure comprises three stages: (1) Observability and redundancy analysis; (2) parameters variances updating and (3) RDR using the new variances. The RDR is solved using two methodologies that take advantage of the temporal redundancy provided by the measurement window differently. Two benchmarks are used to demonstrate the usefulness of the proposed strategy. The first one is a linear model already used for treating uncertainty in DR, and the second case study is a nonlinear model. The results analysis shows that RDR yields unbiased estimates for both measurements and parameters when outliers and parametric uncertainty are present.

Keywords: Robust Statistics, Data Reconciliation, Model Uncertainty, Parametric Uncertainty, Outliers.

# 1. Introducción

El funcionamiento eficiente de las plantas químicas requiere estimaciones confiables de las variables del proceso para tomar decisiones correctas. Con este fin se han utilizado procedimientos en línea, como la conocida Reconciliación de Datos (RD). Este método proporciona soluciones no sesgadas cuando las mediciones siguen una distribución conocida y el modelo de proceso es exacto (Bagajewicz & Chmielewski, 2010). Sin embargo, en la operación real del proceso se presentan escenarios que van en contra de esos supuestos y deben considerarse en el problema de estimación.

Las mediciones siempre contienen errores aleatorios y en ocasiones pequeñas cantidades de errores sistemáticos, como son los valores atípicos esporádicos conocidos como "outliers". Estos generan desviaciones con respecto a la distribución asumida, que en general se considera como la normal,  $\mathcal{N}$ . Para abordar este tema, Albuquerque y Biegler (1996) introdujeron conceptos de Estadística Robusta en el marco de la RD. En términos generales, la RD Robusta (RDR) utiliza, como función objetivo del problema de estimación, M-estimadores en lugar de la función de cuadrados mínimos (CM). Este cambio permite obtener estimaciones exactas cuando las mediciones siguen exactamente 0 aproximadamente la  $\mathcal{N}$  (Maronna et. al., 2019). Las mejoras obtenidas con esta técnica se han reportado en diferentes artículos (Özyurt & Pike, 2004; Llanos et al. 2015; da Cunha et al. 2020).

En general, los enfoques de RD asumen que los modelos son exactos a pesar de que en la práctica las incrustaciones, ensuciamiento de los equipos o la falta de mantenimiento deterioran al modelo. Dentro del marco de la RD, un número reducido de trabajos de investigación abordan el tema de la incertidumbre paramétrica en el modelo. En este sentido, Maquin et al. (2000) aplicaron funciones de penalización y una estrategia iterativa de tres pasos para calcular un factor de ponderación para cada ecuación del modelo lineal. Este problema también fue estudiado por Narasimhan y Narasimhan (2012), quienes presentaron dos procedimientos de RD que proporcionan resultados idénticos de las estimaciones de las variables. En el primero se define un vector aleatorio, que sigue la  $\mathcal{N}$  con media cero y covarianza conocida, que representa las incertidumbres del modelo causadas por los parámetros. Luego, se resuelve un problema de RD de máxima verosimilitud conjunta que minimiza los errores tanto en las mediciones como en las restricciones. En el segundo enfoque, también se resuelve un problema de estimación, pero este proporciona estimaciones tanto de las variables medidas como de los parámetros que satisfacen el modelo actualizado. Ambas propuestas no toman en cuenta la observabilidad de los parámetros estimados y consideran que se conocen las matrices de covarianza de parámetros y mediciones. Sin embargo, Vasebi et al. (2014) destacaron la relevancia de ajustar la incertidumbre de las matrices de covarianza para lograr soluciones precisas.

Ragot y Maquin (2004) presentaron una estrategia para modelos lineales que también se puede utilizar para los no lineales. Esta metodología transforma un problema de RD con restricciones de igualdad en un problema con desigualdades, en el cual los intervalos de satisfacción de las variables y las ecuaciones residuales se establecen a partir del conocimiento empírico. A diferencia de la RD, no es necesario realizar suposiciones con respecto a la exactitud del modelo ni asumir la distribución de probabilidad de las mediciones. Para mejorar la metodología anterior, Vocciante et al. (2014) propusieron un algoritmo que inicialmente resuelve el problema clásico de RD, y luego tiene en cuenta la incertidumbre mediante técnicas de análisis de intervalos. Hasta aquí, los cinco trabajos de investigación mencionados tratan la incertidumbre en el modelo, pero no consideran la presencia de valores atípicos en las mediciones.

Hernández et al. (2018) estudiaron el problema de estimación cuando existen imprecisiones en el modelo y hay valores atípicos en los datos. Estos autores propusieron el algoritmo de Adaptación de Modificador con Aproximación Cuadrática (MAWQA) para optimizar un proceso catalítico, cuyo modelo se encuentra en una etapa temprana de desarrollo. El efecto de los valores atípicos se redujo utilizando el estimador de Welsch en la etapa de RD, sin embargo, no se proporcionaron sobre la implementación. más detalles Recientemente se abordó el problema de la incertidumbre en modelos lineales cuando las mediciones contienen valores atípicos (Llanos y Sánchez, 2020). La comparación entre CM y un procedimiento robusto reveló que la RDR proporciona resultados más exactos.

La revisión de la literatura muestra que hay pocos estudios que tratan la incertidumbre en las ecuaciones y mediciones del modelo utilizando RDR. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es explorar el comportamiento de RDR para modelos lineales y no lineales, cuando se desconocen las varianzas de los parámetros.

# 2. Marco teórico de la reconciliación de datos

Un modelo de proceso está compuesto por variables relacionadas por ecuaciones de balances de masa y energía, y restricciones físicas y operativas, entre otras. Dichas variables pueden medirse o no, siendo las primeras útiles para el procedimiento de estimación. A continuación, se revisan brevemente la clasificación de las variables del proceso y las formulaciones básicas de los diferentes procedimientos de RD.

## 2.1 Clasificación de variables de proceso

Las redes de sensores monitorean solo un conjunto de variables de proceso porque algunas de ellas no se pueden medir, o existen limitaciones económicas o técnicas para agregar nuevos sensores. Por lo tanto, un modelo de proceso contiene variables medidas y no medidas. Dentro del conjunto de las no medidas, se realiza una distinción entre las variables observables y no observables. Las primeras se pueden estimar utilizando ecuaciones del modelo y las mediciones de otras variables, mientras que las segundas no se pueden calcular.

Las variables medidas se clasifican como redundantes o no redundantes, dependiendo de si las mediciones se pueden corregir a partir de las ecuaciones del modelo y las mediciones disponibles de otras variables. La Figura 1 resume la clasificación antes mencionada, donde **z** representa el vector de variables de proceso.



Figura 1. Clasificación de variables de proceso

La Redundancia Espacial (RE) de las variables medidas puede tomar valores entre 0 y 1. Maronna y Arcas (2009) calcularon este parámetro en términos de la matriz de sombrero, H, la cual se utiliza para ajustar los datos en los procedimientos de regresión. En modelos lineales, H se obtiene en función de las matrices de covarianza de las mediciones y el modelo del proceso. Sus elementos diagonales,  $h_i$ , permiten calcular la RE de la variable *i*-ésima,  $RE_i$ , de la siguiente manera:

$$RE_i = 1 - h_i \,. \tag{1}$$

Algunas propiedades de  $h_i$  son:

1) 
$$h_i \in [0, -1];$$

2) si  $h_i = 1$  entonces  $RE_i = 0$  y el procedimiento de estimación no puede corregir la *i*-ésima medición;

3) si  $h_i < 1$ , el valor reconciliado de la *i*-ésima variable medida es más preciso que su medición;

4) El grado de redundancia del proceso, *R-Degree*, se puede calcular usando los valores de redundancias de las variables:

$$R-Degree = \sum_{i=1}^{l} (1-h_i) .$$

Este valor concuerda con el número de ecuaciones redundantes del problema de reconciliación. Además de la RE, existe la redundancia temporal, la cual está dada por las mediciones repetidas que se tienen de una variable. Dichas mediciones contribuyen al conocimiento del estado actual del proceso.

#### 2.2 Generalidades de la Reconciliación de Datos

Este procedimiento es una herramienta adecuada para obtener estimaciones precisas de variables cuando las mediciones están sujetas a errores aleatorios y se conoce el modelo de proceso. En la ecuación (3) se presenta una formulación general.

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathbf{x}}^{LS}, \, \hat{\mathbf{u}}^{LS} \end{bmatrix} = \underset{\mathbf{x},\mathbf{u}}{\text{min}} \begin{pmatrix} \mathbf{y} - \mathbf{x} \end{pmatrix}^T \, \boldsymbol{\Sigma}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{y} - \mathbf{x} \end{pmatrix}$$
st.
$$\mathbf{f}(\mathbf{x},\mathbf{u}) = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{h}(\mathbf{x},\mathbf{u}) \le \mathbf{0} , \qquad (3)$$

$$\mathbf{x}^L \le \mathbf{x} \le \mathbf{x}^S$$

$$\mathbf{u}^L \le \mathbf{u} \le \mathbf{u}^S$$

donde  $\hat{\mathbf{x}}^{LS}$  y  $\hat{\mathbf{u}}^{LS}$  representan los vectores estimados de las variables medidas y no medidas, respectivamente. Además, y es el vector de mediciones y su matriz de covarianza es  $\boldsymbol{\Sigma}$ . Las restricciones de igualdad y desigualdad del modelo de proceso se indican mediante **f** y **h** respectivamente, mientras que los límites inferior y superior de las variables se representan mediante los supra-índices L y S.

La RDR utiliza M-estimadores en lugar de la función de CM para minimizar la discrepancia entre mediciones y modelo. En términos generales, esta función robusta pondera el residuo de la medición teniendo en cuenta su probabilidad de ser un valor atípico. A continuación, se presentan

algunas bases de Estadística Robusta involucradas en nuestro trabajo de investigación.

#### 2.3 Conceptos de Estadística Robusta

El siguiente problema de minimización se formula para obtener la estimación de localización de la *i*-ésima variable medida

$$\hat{x}_{i} = M_{in} \sum_{x_{i}}^{M} \rho(y_{m} - x_{i}), \qquad (4)$$

donde  $\rho$  representa la función de pérdida del Mestimador e  $y_m$  es la medición de la variable *i*. Si  $\rho$ es diferenciable, la solución del problema 4 se calcula resolviendo:

$$\sum_{m=1}^{M} \psi(y_m - \hat{x}_i) = 0, \qquad (5)$$

donde  $\psi = d\rho(x)/dx$ . La forma de  $\psi$  permite clasificar a los M-estimadores como monótonos o redescendentes. Además, la función de peso (W) se define en términos de  $\psi$  de la siguiente manera:

$$W(y_{m}-x_{i}) = \begin{cases} \psi(y_{m}-x_{i})/(y_{m}-x_{i}) & \text{if } (y_{m}-x_{i}) \neq 0\\ \psi(0) & \text{if } (y_{m}-x_{i}) = 0 \end{cases},$$
(6)

donde  $\psi'$  es la derivada de  $\psi$  en el origen. Usando la ecuación (6), el problema (5) se reformula como:

$$\sum_{m=1}^{M} W_m \left( y_m - \hat{x}_i \right) \left( y_m - \hat{x}_i \right) = 0.$$
 (7)

#### 2.4 M-estimadores

Los M-estimadores son generalizaciones del estimador de máxima verosimilitud. Sus  $\rho$  son insensibles a un número finito de errores sistemáticos (Maronna et al., 2019). En este sentido, las funciones de pérdida monótonas limitan la influencia de los valores atípicos, mientras que las redescendentes son capaces de eliminar el efecto de estos errores. Las últimas son más robustas, aunque necesitan un buen punto inicial para evitar quedar atrapadas en un óptimo local. En RDR se han utilizado diferentes  $\rho$  monótonas y redescendentes acotadas y no acotadas. A continuación, se presentan ejemplos de cada categoría de M-estimador.

#### M-estimadores monótonos

Estas funciones convexas convergen a la solución global y suelen utilizarse como punto de partida para calcular M-estimadores redescendentes. Un ejemplo clásico de una  $\rho$  monótona es la función de Huber (HU):

$$\rho_{HU} = \begin{cases} a^2 & \text{if } |a| \le c_{HU} \\ 2c_{HU} |a| - c_{HU}^2 & \text{if } |a| > c_{HU} \end{cases}, \quad (8)$$

donde  $\rho_{HU}$  representa la función de pérdida de Huber, *a* es el residuo estandarizado de la medición y  $c_{HU}$  es la constante de sintonización calculada para fijar la eficiencia asintótica del estimador (Ozyurt y Pike, 2004).

#### · M- estimadores redescendentes no acotados

Estas funciones reducen significativamente la influencia de valores atípicos. El M-estimador de Welsch es un ejemplo de una función redescendente no acotada:

$$\rho_{WE} = c_{WE}^2 \left[ 1 - e^{-\left(\frac{a}{c_{WE}}\right)^2} \right], \qquad (9)$$

donde  $\rho_{WE}$  representa la función de pérdida de Welsch y  $c_{WE}$  es su constante de sintonización.

#### · M-Estimadores redescendentes acotados

Eliminan la influencia de valores atípicos cuando superan un valor crítico. El estimador de Tuckey se define de la siguiente manera:

$$\rho_{BW} = \begin{cases} 1 - \left[ 1 - (a / c_{BW})^2 \right]^3 & \text{if} \quad |a| \le c_{BW} \\ 1 & \text{if} \quad |a| > c_{BW} \end{cases},$$
(10)

donde  $\rho_{BW}$  representa la función Biweight y  $c_{BW}$  su constante de sintonización.

#### 2.5 Generalidades de la RDR

El procedimiento RDR trata las mediciones que se apartan de la distribución asumida. Este problema de optimización utiliza como función objetivo a  $\rho$ y está sujeto a restricciones que vienen dadas por ecuaciones de conservación y restricciones físicas:

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathbf{x}}_{j}^{R} \hat{\mathbf{u}}_{j}^{R} \end{bmatrix} = \underset{\mathbf{x}_{j}^{R}, \mathbf{u}_{j}^{R}}{Min} \quad \sum_{i=1}^{l} \rho \left( \frac{y_{i,j} - x_{i}}{\sigma_{i}} \right)$$
s.t.  

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = \mathbf{0} \quad , \quad (11)$$

$$\mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \leq \mathbf{0}$$

$$\mathbf{x}^{L} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}^{S}$$

$$\mathbf{u}^{L} \leq \mathbf{u} \leq \mathbf{u}^{S}$$

donde  $\hat{\mathbf{x}}_{j}^{R}$  y  $\hat{\mathbf{u}}_{j}^{R}$  representan los vectores estimados usando RDR para las variables medidas y no medidas, respectivamente, en el *j*-ésimo intervalo de medición.

2.5.1 RDR utilizando métodos simples y sofisticados

El Método Simple (SiM) y el Método Sofisticado (SoM) se utilizaron en Llanos et al. (2015). Ambos aprovechan las características de los M estimadores y la redundancia temporal proporcionada por una ventana de mediciones. A continuación se describen los pasos que son parte de ambos métodos.

Paso 1: La mediana robusta de la *i*-ésima variable se obtiene utilizando una ventana de medición de longitud N y la BW:

$$\overline{y}_i = Min \quad \sum_{v=j-N+1}^{j} \rho_{BW} \left( \frac{y_{iv} - \overline{y}_i}{\sigma_i} \right), \quad (12)$$

donde  $\sigma$  es el desvío estándar de la medición, *v* es el índice de los vectores de medición incluidos en la ventana de medición y *j* representa el intervalo actual. El resultado obtenido con la ecuación (12) se utiliza como punto inicial del siguiente paso.

Paso 2: El valor reconciliado,  $\hat{\mathbf{x}}_{j}^{SM}$ , en el *j*-ésimo intervalo de medición se obtiene resolviendo el siguiente problema:

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathbf{x}}_{j}^{SiM}, \hat{\mathbf{u}}_{j}^{SiM} \end{bmatrix} = \underset{\mathbf{x}_{j}, \mathbf{u}_{j}}{Min} \sum_{i=1}^{l} \rho_{HU} \left( \frac{\overline{y}_{i} - x_{i}}{\sigma_{i}} \right)$$
s.t.
$$\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = \mathbf{0} , \qquad (13)$$

$$\mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \leq \mathbf{0}$$

$$\mathbf{x}^{L} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}^{S}$$

$$\mathbf{u}^{L} \leq \mathbf{u} \leq \mathbf{u}^{S}$$

El problema 13 proporciona una solución rápida y precisa del problema de RDR. Para modelos lineales, las variables observables no medidas,  $\hat{\mathbf{u}}_{j}^{\text{SM}}$ , se calculan en función de  $\hat{\mathbf{x}}_{j}^{\text{SM}}$  y las matrices del procedimiento de clasificación QR.

Paso 3: La RDR se resuelve utilizando todas las mediciones de la ventana y la solución del paso anterior como punto inicial.

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathbf{x}}_{j}^{SoM}, \hat{\mathbf{u}}_{j}^{SoM} \end{bmatrix} = \underset{\mathbf{x}_{j},\mathbf{u}_{j}}{lin_{j}} \sum_{v=j-N+1}^{i} \sum_{i=1}^{l} \rho_{BW} \left( \frac{y_{iv} - \hat{\mathbf{x}}_{j}^{SiM}}{\sigma_{i}} \right)$$
  
st.  
$$\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = \mathbf{0} \qquad , \qquad (14)$$
$$\mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \leq \mathbf{0}$$
$$\mathbf{x}^{L} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}^{S}$$
$$\mathbf{u}^{L} \leq \mathbf{u} \leq \mathbf{u}^{S}$$

Este problema mejora la exactitud del vector reconciliado porque utiliza un M-estimador redescendente y la ventana de medición completa para obtener la solución del problema de RDR.

#### 2.6 RDR con parámetros inciertos

Llanos y Sánchez (2020) resolvieron la estimación conjunta de vectores **x** y  $\boldsymbol{\theta}$ , donde  $\boldsymbol{\theta}$  es el vector de parámetros inciertos de longitud *P*. Se asumió que estos vectores son independientes, los parámetros siguen la  $\mathcal{N}(\mathbf{0}, \boldsymbol{\sigma}_{\theta}^2)$  donde  $\boldsymbol{\sigma}_{\theta}^2$  representa una matriz de covarianza diagonal, y el modelo exacto es lineal. Se resolvió el siguiente problema de RD:

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathbf{x}}_{j}^{R}, \hat{\mathbf{\theta}}_{j} \end{bmatrix} = M_{\mathbf{x}, \hat{\mathbf{\theta}}} \left\{ \sum_{i=1}^{I} \rho \left( \frac{y_{i} - x_{i}}{\sigma_{i}} \right) + \sum_{p=1}^{P} \rho \left( \frac{\hat{\theta}_{p, j=1} - \theta_{p}}{\sigma_{\theta, p}} \right) \right\}$$
  
st.  
$$g(\mathbf{x}, \mathbf{\theta}) = \mathbf{0}$$
, (15)

donde  $\hat{\theta}_{j}$  es el vector de parámetros estimado en el *j*-ésimo intervalo,  $\sigma_{\theta,p}$  es el desvío estándar del *p*-ésimo parámetro y  $g(\mathbf{x}, \mathbf{\theta})$  representa el modelo bilineal resultante con *P* parámetros inciertos. La ecuación (15) se resuelve utilizando técnicas de programación no lineal y se obtienen estimaciones precisas cuando se conoce  $\sigma_{\theta}$ . Sin embargo, se pueden obtener soluciones sesgadas si los valores de varianza no se conocen con exactitud. Por lo tanto, se desarrolla una estrategia robusta que actualiza estos valores para modelos lineales y no lineales cuando el modelo contiene variables medidas y no medidas.

# 3. Tratamiento de la incertidumbre paramétrica en el marco de la RDR

Se propone una estrategia compuesta por tres etapas para lograr estimaciones precisas tanto de las variables como de los parámetros. A modo introductorio, se describen las etapas de un proceso cuyas variables son todas medidas.

Etapa 1: Análisis de Observabilidad y Redundancia.

Se realiza la técnica de clasificación de las variables y parámetros del modelo linealizado con la técnica presentada por Sánchez y Romagnoli (1996). Este procedimiento proporciona información sobre la observabilidad de parámetros inciertos. Si un parámetro es observable, se puede actualizar su desvío estándar; caso contrario no se lo puede estimar. La redundancia de variables y *R*-*Degree*, se calculan mediante el procedimiento de Maronna y Arcas (2009) y la ecuación (2).

Etapa 2. Actualización de la matriz de covarianza  $\sigma_{\theta,0}^2$ .

En esta etapa se utiliza el procedimiento SiM, cuya solución se denomina (  $\hat{x}^{*_{SIM}}$  ,  $\hat{\theta}$  )

Para j <2xN, se resuelve el procedimiento SiM utilizando una  $\sigma_{\theta,0}^2$  asumida y se guardan los vectores de los parámetros estimados,  $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ , en la matriz: save\_ $\hat{\boldsymbol{\theta}} = [\hat{\boldsymbol{\theta}}_1, \hat{\boldsymbol{\theta}}_2..., \hat{\boldsymbol{\theta}}_j].$ 

Para  $j \ge 2xN$ , se resuelve SiM, y se actualiza  $\sigma_{\theta,0}^2$ utilizando las últimas 2 x N estimaciones de los parámetros. El desvío estimado,  $\hat{\sigma}_{\theta}$ , se calcula de la siguiente manera:

$$\hat{\sigma}_{\theta_{p,j}} = MADN[\theta_{p,j+1-2N}, \dots, \theta_{p,j}]p = 1...P, j \ge 2xN .$$
(16)

Etapa 3: Se resuelve el problema de RDR

Los valores  $\hat{\sigma}_{\theta_{p,j}}$  y las mediciones reconciliadas  $\hat{\mathbf{x}}^{*SIM}$  obtenidas en el Paso 2, se proporcionan a un problema de RDR que se puede resolver utilizando el segundo o el tercer paso de SiM y SoM, respectivamente.

Las estimaciones finales de variables, parámetros y  $\hat{\sigma}_{\theta_{p,j}}$  son entradas del procedimiento de estimación que se ejecutará en el próximo intervalo de medición.

#### 4. Medidas de desempeño

Se estudia la influencia de la incertidumbre paramétrica en la exactitud de las estimaciones para dos modelos de mediciones con error. Se considera que las varianzas de los parámetros son desconocidas por lo que estos valores se actualizan utilizando la solución del procedimiento RDR.

#### 4.1 Modelos de las mediciones

#### 4.1.1 Errores aleatorios

Se utiliza un modelo gaussiano para simular los errores aleatorios de las mediciones. El modelo de medición de la *i*-ésima variable en el *j*-ésimo intervalo es:

$$y_{ij} = x_i + e_{ij}$$
, (17)

donde  $x_i$  representa el valor verdadero de la variable y  $e_{ij}$  es el error aleatorio.

#### 4.1.2 Valores atípicos

Se trata de errores atípicos cuyas magnitudes son varias veces superiores a los errores aleatorios. Aunque se presentan con baja frecuencia deterioran los resultados del procedimiento de RD. La ecuación que modela mediciones con valores atípicos es:

$$y_{ij} = x_i + e_{ij} + K\sigma_i , \qquad (18)$$

donde K representa la magnitud del valor atípico.

#### 4.2 Medidas de desempeño

Las Medidas de Desempeño (MD) seleccionadas permiten analizar la exactitud de las estimaciones cuando las mediciones siguen exactamente o aproximadamente la  $\mathcal{N}$ . Los resultados de SiM y SoM se comparan analizando la exactitud de las estimaciones tanto para las variables como para los parámetros.

El error cuadrático medio (MSE) indica la dispersión de los valores reconciliados con respecto al valor real, por lo tanto, es una medida de la calidad del estimador porque cuanto menor es el MSE, más exacto es el procedimiento de estimación. Esta MD global se evalúa de la siguiente manera:

$$MSE = \frac{1}{I J} \sum_{j=1}^{J} \sum_{i=1}^{I} \left( \frac{\hat{x}_{ij}^{R} - x_{i}}{\sigma_{i}} \right)^{2} \quad R = SiM, SoM , \quad (19)$$

donde J representa el número de veces que se resolvió la etapa 3 del procedimiento propuesto. De manera similar, la inexactitud de las mediciones se puede calcular de la siguiente manera:

$$MSE_{y} = \frac{1}{I J} \sum_{j=1}^{J} \sum_{i=1}^{I} \left( \frac{y_{ij} - x_{i}}{\sigma_{i}} \right)^{2} .$$
 (20)

Finalmente, se calcula la media y el desvío estándar (STD) del p-ésimo parámetro para las J simulaciones con el fin de analizar el deterioro debido al aumento de las magnitudes de los errores atípicos.

$$\bar{\theta}_p = \frac{\int\limits_{j=1}^{J} (\hat{\theta}_{p,j})}{J} \qquad p = 1:P, \qquad (21)$$

$$std(\hat{\theta}_p) = \sum_{j=1}^{J} \left( \frac{\hat{\theta}_{pj} - \overline{\theta}_p}{J} \right) \qquad p = 1:P .$$
 (22)

#### 5. Resultados

Las MD se informan para dos modelos de procesos extraídos de la literatura. Se genera una matriz de mediciones de tamaño  $[I \times (2xN+J)]$  para cada proceso. La probabilidad de que ocurra un valor atípico se fija en  $p_G = 0,1$ , y las magnitudes de los valores atípicos se simulan en el rango [0:10]. Con respecto al problema de RDR, la longitud de la ventana móvil se establece en N = 10, y los estimadores de HU y BW se sintonizan para un 95% de eficiencia asintótica. El valor del  $\sigma_{\theta,0}^2$  se asume igual al 10% del valor de  $\theta$ .

#### 5.1. Modelo 1

Este proceso ya ha sido utilizado para estudiar la incertidumbre paramétrica (Maquin et al., 2000 y Narasimhan y Narasimhan, 2012). El modelo comprende 12 variables medidas, que están interconectadas por seis ecuaciones. Los balances de las tres unidades resaltadas en la Figura 2 incluyen 4 parámetros inciertos. Los valores reales de los caudales se extraen de la literatura.



#	Ecuaciones
B1	$F_1 + F_2 - F_3 = 0;$
B2	$F_3 - F_4 - \theta_1 F_5 = 0;$
B3	$F_5 - F_6 - \theta_2 F_7 = 0;$
B4	$F_4 - \theta_3 F_8 + \theta_4 F_9 = 0;$
B5	$F_8 - F_{10} - F_{11} = 0;$
B6	$F_{10} + F_{11} - F_{12} = 0;$

Figura 2. Modelo 1 y sus ecuaciones de balance

Tabla 1. Modelo 1 – Análisis de redundancia

Var	Sin 0	Con θ	Var	Sin 0	Con θ
1	0.7402	0.3181	7	0.0526	0
2	0.1359	0.0584	8	0.7838	0.7618
3	0.9252	0.6235	9	0.3018	0
4	0.8022	0	10	0.4386	0.4003
5	0.8316	0	11	0.0995	0.0908
6	0.1183	0	12	0.7705	0.7472
			R_Deg	6	3

La etapa de clasificación muestra que solo  $\theta_1$  y  $\theta_2$ son parámetros observables y por lo tanto pueden estimarse. Esta información se proporciona a la etapa de RD.

Los valores de RE<sub>*i*</sub> se presentan en la Tabla 1 para dos escenarios que corresponden a problemas sin (Sin  $\theta$ ) y con (Con  $\theta$ ) parámetros inciertos. El R-*Degree* indica que tres balances son útiles para el procedimiento de RD. Estos son B1, B5 y B6. Las ecuaciones B2 y B3 se utilizan para estimar los parámetros observables, mientras que B4 no se utiliza.

La Tabla 2 presenta el MSE de las mediciones y el número de valores atípicos esporádicos (out) simulados para cada K. Los resultados de MSE para ambos procedimientos de RDR se muestran en la Figura 3, mientras que las MD de los parámetros observables se incluyen en las Tablas 3 y 4.

Tabla 2. Modelo 1 – Mediciones atípicas simuladas

К	N⁰ Out	MSE – Y x 10 <sup>2</sup>
0	6064	99.1913
2	6008	239.576
3	6029	429.3732
4	5979	688.4902
6	5979	1145.6697

8	6022	1885.8994
10	5918	2971.9884

Tabla 3. Modelo 1 - Valores medios de  $\boldsymbol{\theta}$ 

Medias	SiM		So	М
К	<b>Θ</b> 1	<b>0</b> 2	θ1	<b>Θ</b> 2
0	0.9988	1.0002	0.9988	1.0001
2	0.9983	1.0002	0.9986	1.0002
3	1.0030	1.0006	1.0034	1.0005
4	0.9964	1.0000	0.9965	1.0001
6	1.0000	1.0004	1.0001	1.0005
8	0.9987	1.0009	1.0005	1.0002
10	0.9983	1.0002	0.9985	1.0000

La comparación del MSE de las mediciones (MSE-Y) con el obtenido usando SiM o SoM demuestran las mejoras logradas por ambos procedimientos de RD. Los resultados de la Figura 3 indican que SoM proporciona las mejores estimaciones de variables, aunque la diferencia entre ambos procedimientos es baja.



Figura 3. Modelo 1 - MSE x 10<sup>2</sup>

Tabla 4. Modelo 1 – STD de los parámetros estimados

STD	SiM		So	M
K	e1	ө2	ө1	ө2
0	0.0525	0.0108	0.0526	0.0108
2	0.0591	0.0126	0.0586	0.0126
3	0.0654	0.0138	0.065	0.0138
4	0.0633	0.013	0.0625	0.013
6	0.0531	0.0111	0.0531	0.0111
8	0.0527	0.012	0.0527	0.012
10	0.0537	0.0111	0.0536	0.0111

Las Tablas 3 y 4 señalan que ambas formulaciones alcanzan valores similares de  $\hat{\theta}_1$  y  $\hat{\theta}_2$ . Teniendo en cuenta que SoM y SiM presentan una relación de compromiso entre exactitud y carga computacional, el último método es una buena opción para estimar parámetros y variables. Respecto de  $\hat{\theta}_3$  y  $\hat{\theta}_4$ , las estimaciones reportadas en la literatura no son confiables ya que estos parámetros son no observables.

## 5.2 Red de intercambiadores de calor

La Red de intercambiadores de calor (HEN) es un modelo no lineal bien conocido presentado por Swartz (1989). Este modelo involucra 30 variables, 15 caudales y 15 temperaturas, las cuales están relacionadas por 17 balances de masa y energía. En este trabajo se asume que se miden 18 variables, mientras que las 12 restantes son no medidas. Esta selección asegura la observabilidad de todas las variables y parámetros. Además, se consideran dos parámetros inciertos relacionados con ecuaciones de entalpías específicas. Estos parámetros afectan los balances de energía de las unidades señaladas en la Figura 4. Los valores de las variables verdaderas y las ecuaciones de entalpía se toman de Romagnoli y Sánchez (2000)

Se ejecutan cinco mil simulaciones considerando que los desvíos estándar de caudales y temperaturas son 2% de los valores reales y 0,75 K, respectivamente. La Tabla 5 presenta los resultados de REi y R-Degree para dos escenarios, es decir, el con y sin parámetros inciertos. La etapa de clasificación de variables muestra que todas las variables son observables para los modelos considerados. La incorporación de la incertidumbre parámetrica reduce la RE de todas las variables y seis de ellas se vuelven no redundantes. Por lo tanto, el R-Degree del proceso disminuye.

#### Los resultados de la Figura 5 muestran que SiM

Var	Sin θ	Con θ	Var	Sin θ	Con θ
FA1	0.7505	0.4758	TA4	0.0709	0.069
FA3	0.4184	0.3984	TC1	0.0602	0.0586
FB1	0	0	TC2	0.0522	0.0509
FC1	0.4003	0.39	TA5	0.1834	0.0816
FA6	0.8063	0.4758	TA8	0.6738	0
FD2	0.2432	0	TA6	0.5063	0.5
TA1	0	0	TD1	0.0477	0
TA3	0.5063	0.5	TD2	0.0407	0
TB1	0	0	TA7	0.24	0
			R-Deg	5	3

# Figura 4. HEN y ecuaciones de balance con valores iniciales de los parámetros Tabla 5. HEN – Análisis de Redundancia

La Tabla 6 presenta datos de los valores atípicos esporádicos simulados y el MSE de las mediciones (MSE - Y). Como era esperado, esta MD aumenta con *K*. Además, la Figura 5 y las Tablas 7 y 8 muestran los resultados de las MD de SiM y SoM.

Tabla 6. HEN – Mediciones Simuladas

К	# of Outliers	MSE – Y x 10 <sup>2</sup>
0	-	100.6011
2	8920	239.9602
3	9058	429.94
4	9034	689.8382
6	8857	1145.5053
8	9005	1884.956
10	9120	2998.2817



Figura 5. HEN - MSE x 10<sup>2</sup>





proporciona resultados más prečisos para K < 4, sin embargo, cua**Yato** literanagnitad de 26 alores atípicos aumenta, SoM tiene mejora de 26 alores atípicos debe a que SiM usa una función monótona en la RDR; por lo que el efecto del valor atípico es reducido, pero no eliminado. Por el contrario, SoM utiliza una función redescendente que elimina la incidencia de los valores atípicos cuando se excede un valor crítico. Si BW se ajusta al 95% de eficiencia, dicho valor crítico es 4,68.

	SiM2		SoM2	
К	<del>0</del> 1	θ2	<del>0</del> 1	θ2
0	0.9987	1.0011	0.9987	1.0013
2	0.9988	1.0009	0.9988	1.0013
3	0.9988	1.0006	0.9988	1.0011
4	0.999	1.0014	0.9987	1.0014
6	0.9986	1.0017	0.9988	1.001
8	0.9989	1.001	0.9988	1.0012
10	0.9986	1.0011	0.9987	1.0012

Tabla 7. HEN – Valores medios de los parámetros estimados

Los resultados de las Tablas 7 y 8 indican que los valores medios de los parámetros obtenidos por SiM y SoM son similares, pero SoM logra resultados más precisos que SiM porque proporciona desviaciones estándares más pequeñas.

#### Tabla 8. HEN - STD de los parámetros estimados

	SiM		SoM	
к	θ1	<del>0</del> 2	θ1	θ2
0	0.0019	0.0045	0.0019	0.0044
2	0.002	0.005	0.0022	0.005
3	0.0023	0.0049	0.0025	0.0053
4	0.0024	0.0053	0.0023	0.0051
6	0.0024	0.0055	0.002	0.0045
8	0.0023	0.0054	0.0019	0.0054
10	0.0025	0.0049	0.002	0.0045

En este modelo, los valores de los parámetros están muy cerca de 1 y tienen una pequeña dispersión. Esto significa que la incertidumbre del proceso es baja y ambos métodos logran estimaciones precisas. Por lo tanto, a futuro resulta interesante analizar el desempeño de la RDR cuando los modelos contengan parámetros con un mayor nivel de incertidumbre.

## 6. Conclusión

Se propone una estrategia robusta basada en la reconciliación de datos para estimar y actualizar la varianza de los parámetros incluidos en los modelos de procesos no lineales. Inicialmente, el procedimiento realiza análisis un de observabilidad y redundancia para informar el conjunto de parámetros que se pueden estimar. Entonces, el problema de RDR se resuelve dos veces. Al principio, se ejecuta SiM para estimar la varianza de los parámetros. Luego, la RDR se resuelve utilizando el último paso de SiM o SoM, y las varianzas estimadas de los parámetros se utilizan como estimaciones iniciales del siguiente intervalo de medición. Se obtienen resultados más precisos utilizando SoM, aunque SiM funciona bien cuando las magnitudes de los valores atípicos son bajas.

Los parámetros inciertos pueden tratarse como variables no medidas y su clasificación es fundamental para interpretar los resultados de la optimización. En cuanto a la Redundancia Espacial, la metodología propuesta por Maronna y Arcas se aplica a modelos no lineales. Como era de esperar, los resultados demuestran que RE<sub>i</sub> y *R*-*Degree* disminuyen con la presencia de parámetros inciertos.

El supuesto de independencia entre algunas medidas no se ajusta a la realidad de los procesos químicos. Por lo tanto, trabajos futuros abordarán problemas de estimación ante la presencia de mediciones correlacionadas que se desvían de la distribución normal para modelos de procesos con parámetros inciertos.

# 7. Referencias

Bagajewicz, M. J., & Chmielewski, D. J. (2010). Smart Process Plants Software and Hardware Solutions for Accurate Data and Profitable Operations. McGraw-Hill Education.

Albuquerque, J. S. & Biegler, L. T. (1996). *Data* reconciliation and gross-error detection for dynamic systems. AIChE journal, 42(10), 2841-2856.

Maronna, R. A., Martin, R. D., Yohai, V. J., & Salibián-Barrera, M. (2019). *Robust statistics: theory and methods (with R)*. John Wiley & Sons.

Özyurt, D. B., & Pike, R. W. (2004). *Theory and practice of simultaneous data reconciliation and gross error detection for chemical processes*. Computers & chemical engineering, 28(3), 381-402.

Llanos, C. E., Sanchez, M. C., & Maronna, R. A. (2015). *Robust estimators for data reconciliation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 54(18), 5096-5105.

da Cunha, A. S., Peixoto, F. C., & Prata, D. M. (2021). *Robust data reconciliation in chemical reactors*. Computers & Chemical Engineering, 145, 107170.

Maquin, D., Adrot, O., & Ragot, J. (2000). *Data reconciliation with uncertain models*. ISA transactions, 39(1), 35-45.

Narasimhan, S., & Narasimhan, S. (2012). *Data reconciliation using uncertain models*. International Journal of Advances in Engineering Sciences and Applied Mathematics, 4(1-2), 3-9.

Vasebi, A., Poulin, É., & Hodouin, D. (2014). Selecting proper uncertainty model for steadystate data reconciliation–Application to mineral and metal processing industries. Minerals Engineering, 65, 130-144.

Ragot, J., & Maquin, D. (2004). *Reformulation of data reconciliation problem with unknown-but-bounded errors*. Industrial & engineering chemistry research, 43(6), 1530-1536

Vocciante, M., Mantelli, V., Aloi, N., Reverberi, A. P., & Dovì, V. G. (2014). Application of Interval Analysis to the Reconciliation of Process Data when Models Subject to Uncertainties Are Used. Chemical Engineering Rransaction, 39.

Hernandez, R., Dreimann, J., Vorholt, A., Behr, A., & Engell, S. (2018). *Iterative real-time optimization scheme for optimal operation of chemical processes under uncertainty: Proof of concept in a miniplant.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 57(26), 8750-8770

Llanos, C. E.& Sanchéz, M. C Llanos, C. (2020) *Robust data reconciliation applied to steady state model with uncertainty.* 10th International Conference of Production Research-Americas, ICPR-Americas 2020, Bahía Blanca, Argentina, December 9–11, 2020, Springer Nature. Maronna, R., & Arcas, J. (2009). *Data reconciliation and gross error diagnosis based on regression*. Computers & chemical engineering, 33(1), 65-71.

Romagnoli, J.; Sánchez, M. (2000) Data Processing and Reconciliation for Chemical Process Operations. Academic Press: San Diego, 2000.

Sanchez, M., & Romagnoli, J. (1996). Use of orthogonal transformations in data classification-reconciliation. Computers & chemical engineering, 20(5), 483-493.

Swartz, C. L. E. (1989, April). Data reconciliation for generalized flowsheet applications. In abstracts of papers of the American Chemical Society (vol. 197, pp. 58-iaec). 1155 16th st, NW, Washington, dc 20036: Amer Chemical Soc.

# 23TCQA - Evaluación de la incidencia de las fases de la digestión anaerobia en la degradación de bisfenol A y sildenafil

# Study of the role of anaerobic digestion phases in the degradation of bisphenol A and sildenafil

Jennifer Arcila Saenz<sup>1\*</sup>, Yudy Andrea Londoño<sup>1</sup>, Gustavo Peñuela Mesa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grupo GDCON, Facultad de Ingeniería, Sede de Investigación Universitaria (SIU), Universidad de Antioquia, calle 70 No 52 -21. Medellín, Colombia.

\* Corresponding autor. E-mail address: yenysaenz@gmail.com

# Resumen

Este estudio evaluó de forma individual la remoción de dos tipos de compuestos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs), el bisfenol A (BFA) y el sildenafil (SDF), mediante la aplicación de pruebas biológicas anaerobias por lotes. El diseño del experimento se realizó con el objetivo de evaluar dos factores que podrían influir en la degradación de los microcontaminantes, la concentración de los PPCPs trabajados a niveles de 50 y 500 µg/L; y el tipo de microorganismos: hidrolíticos/acidogénicos y el consorcio completo de la digestión anaerobia. Los primeros fueron tomados de un sistema biológico de lecho granular expandido (EGSB) hidrolítico/acidogénico, operado bajo condiciones que inhibieron las últimas dos fases del proceso anaerobio, la segunda clase fue tomada de un sistema EGSB operado con la ruta completa de la digestión anaerobia. La biomasa empleada fue previamente aclimatada y la experimentación tuvo una duración de 28 días. La caracterización de ambos inóculos reveló buenas condiciones de actividad biológica y una buena formación granular.

Se obtuvieron porcentajes de remoción alrededor del 65 y 47 % en las pruebas con biomasa hidrolítica y porcentajes alrededor de 71 y 18 % en las pruebas con el proceso completo de la digestión anaerobia, para el BFA y el SDF respectivamente; lo que sugiere que la biomasa hidrolítica podría tener una mayor incidencia sobre la biodegradación del bisfenol A. Los resultados obtenidos generaron un punto de partida para futuras investigaciones que buscan mejorar los sistemas de tratamiento para optimizar la remoción de los contaminantes de las diferentes fuentes hídricas.

Palabras clave: Digestión anaerobia, microcontaminantes, mecanismos de biodegradación, procesos hidrolíticos, tratamiento de aguas residuales.

# Abstract

This study evaluated the removal of two types of pharmaceutical and personal care products (PPCPs), bisphenol A (BFA) and sildenafil (SDF), by anaerobic batch biological tests. Two factors that could influence the degradation of pollutants were assessed, the concentration of PPCPs (50 and 500 µg/L) and the type of microorganism: hydrolytic/acidogenic and the complete consortium of anaerobic digestion. The first was collected from a hydrolytic/acidogenic expanded granular sludge bed (EGSB) system, operated under conditions that inhibited the last two phases of the anaerobic process, the second kind of microorganisms was collected from an EGSB biological system operated with the complete route of anaerobic digestion. The biomass was previously acclimated and the experiment lasted 28 days. The characterization of both inoculums revealed good conditions of biological activity and a granular formation.

A removal of 65 y 47 % was obtained in tests with hydrolytic biomass and removal of 71 y 18 % in tests with the complete route of anaerobic digestion for BFA and SDF respectively. This suggests that hydrolytic biomass could have a greater impact on the biodegradation of bisphenol A. The results generated a starting point for future research that seeks to improve treatment systems to optimize the removal of pollutants from different water sources.

Keywords: Anaerobic digestion, emerging pollutants, biodegradation mechanisms, hydrolytic processes, wastewater treatment.

# 1. Introducción

Las investigaciones dirigidas al impacto por contaminantes químicos se enfocaban casi exclusivamente en los contaminantes "prioritarios" convencionales; sin embargo, en las últimas décadas una creciente preocupación ha surgido por la detección de nuevos contaminantes orgánicos o "contaminantes emergentes" en aguas residuales, superficiales, subterráneas y otras matrices ambientales (Verlicchi et al., 2010). Aunque su presencia en el ambiente no es propiamente nueva, si lo es la preocupación por las posibles consecuencias para la salud y los diferentes ecosistemas (García-Gómez et al., 2011; Geissen et al., 2015). La información respecto a su presencia e impactos en los distintos compartimentos ambientales es relativamente poca, esto justifica el hecho de que no han sido regulados, y de que la disponibilidad de metodologías para su análisis sea limitada (La Farré et al., 2008; Geissen et al., 2015).

Los contaminantes emergentes incluyen una variedad de productos farmacéuticos y de cuidado personal, (PPCPs por su sigla en inglés), entre ellos fármacos de uso humano y veterinario, analgésicos, antiinflamatorios; y productos de limpieza, desinfección y cuidado del cuerpo como fragancias, jabones, protectores solares, repelentes de insectos, desinfectantes preservantes, filtros UV e intermediarios químicos (Huang et al., 2012; Yang et al., 2017).

La mayoría de los PPCPs no se degradan completamente después de su aplicación, como resultado de esto, los metabolitos farmacéuticos y algunas formas inalteradas de estos compuestos son excretados, ingresando posteriormente a plantas de tratamiento (Pemberthy M et al., 2020). Por otro lado, los productos de cuidado personal ingresan de forma directa a los ecosistemas acuáticos a través de usos recreativos o indirectamente, a través de efluentes de plantas de tratamiento (Buchberger, 2011). Se ha reportado que solo un limitado número de estos compuestos logra ser parcialmente removido mediante procesos bióticos y abióticos en plantas de tratamiento, siendo importante resaltar que los procesos convencionales no están diseñados para remover contaminantes de este tipo (Azizan et al., 2021; Praveena et al., 2019).

La degradación microbiana es el mecanismo más importante de eliminación de contaminantes en el medio ambiente, dado que los microorganismos tienen el potencial de usar estos compuestos como co-sustrato en función de su desarrollo metabólico. Algunos estudios han reportado eficiencias de remoción de PPCPs en sistemas anaerobios, demostrando el potencial de este tipo de procesos en la degradación de contaminantes (Alvarino et al., 2014; Arias et al., 2018; Phan et al., 2018).

Se ha reportado que la presencia de ciertos consocios de microrganismos anaerobios puede potenciar la biodegradación de algunos PPCPs, probablemente porque la presencia de fuentes de carbono fácilmente degradables estimula la síntesis de enzimas que también están implicadas en 1a transformación de algunos microcontaminantes (Carneiro et al., 2020). En este sentido, la inducción enzimática de los microorganismos parece ser un punto clave para la biodegradación que ha sido escasamente investigado (Gonzalez-Gil et al., 2019).

Se ha identificado que los estudios respecto a la capacidad de las etapas biológicas, la degradación anaerobia de PPCPs y su aporte en la transformación de estos compuestos, requieren mayor atención (Carneiro et al., 2020). Es por esto, que el objetivo de este estudio fue evaluar la incidencia de la fase hidrolitica-acidogencia y la ruta completa de la digestion anaerobia en la degradacion de los PPCPs bisfenol A (BFA) y sildenafil (SDF). El experimento fue llevado a cabo mediante la aplicación de ensayos por lotes con biomasa previamente aclimatada. El primer inóculo fue tomado de un sistema biológico EGSB (Expanded granular sludge bed) operado con la ruta completa de la digestión anaerobia y el segundo, de un sistema EGSB operado bajo condiciones hidrolíticas-acidogénicas.

# 2. Materiales y métodos

# 2.1. Inóculo

El inóculo inicial de los sistemas EGSB fue un lodo granular proveniente de un reactor anaerobio de configuración UASB, de la planta de tratamiento de aguas residuales de producción láctea (Colanta), ubicada en el municipio de San Pedro de los Milagros, Antioquia (Colombia). Las características fisicoquímicas del lodo inicial fueron: 48.32 g sólidos suspendidos totales (SST)/L; 36.26 g sólidos volátiles totales (SSV)/L; una relación SSV/SST de 0.75; índice volumétrico de lodo (IVL) de 23.60 mL/g.

La figura 1 a y b) muestra la conformación del lodo anaerobio empleado en la inoculación de los reactores EGSB, se evidenció conformación granular, lo que le brinda características físicas de buena densidad y sedimentabilidad.



Figura 16. a) y b) Lodo anaerobio empleado en la inoculación de los reactores EGSB.



Figura 17. Reactores de configuración EGSB con lodo aclimatado, a) ruta completa de la digestión anaerobia y b) hidrolítico/acidogénico

## 2.2. Preparación del medio de cultivo

El medio de cultivo fue preparado de acuerdo a lo reportado por (Molina Pérez, 2007). Por cada litro de medio fue adicionado 50 mL de macronutrientes, y 10 mL micronutrientes, 0,3 g de extracto de levadura y 1 mL de solución de resarzurina al 0,1 % como indicador de anaerobiosis. El volumen fue completado a 1,1 L y posteriormente fue hervido para desalojar el oxígeno hasta alcanzar un volumen de 1 L, tras alcanzar la temperatura ambiente se agregó 0,5 g de cisteína (agente reductor), 2 g de NaHCO3 (agente tampón) por litro de medio y el pH fue ajustado en un rango de 7-7.2 y 4.5-5.5, para los experimentos con biomasa proveniente del EGSB ruta completa y EGSB hidrolítico respectivamente.

Los macronutrientes fueron preparados con (g/L): 11.4 NH4Cl, 8.3 de  $KH_2PO_4$ , 0.16 de  $CaCl_2$  y 1.9 de  $MgCl_2.6H_2O$ . La solución de micronutrientes fue preparada con (mg/L): 200 de  $FeCl_24H2O$ , 240 de  $CoCl_26H2O$ , 60 de  $MnCl_2.4H_2O$ , 5 de  $CuCl_2.2H_2O$ , 6 de  $H_3BO_3$ , 7 de  $Na_2MoO_4.2H_2O$ , 7 de  $Na_2SeO_3$ , 10 de  $NiCl_2.6H2O$  y 5.5 de  $ZnCl_2$ .

#### 3. Montaje experimental

Los ensayos por lotes fueron llevados a cabo por triplicado empleando botellas serológicas ámbar de 100 mL, cada una fue envasada dejando un espacio de cabeza del 40% del volumen total. A cada botella se agregó 43.2 mL de medio de cultivo, 3 mL del inóculo y 0.3 mL de la solución stock de cada PPCP. Para garantizar las condiciones anaerobias se adicionó 1,5 mL del agente reductor Na<sub>2</sub>S.9H2O (4g/L);posteriormente, fueron selladas y purgadas con nitrógeno durante un minuto. La incubación se realizó a 37°C bajo agitación continua a 100 rpm durante toda una noche. Para el inicio de la experimentación se adicionó 12 mL de almidón (sustrato) a 10000 mg/L para iniciar el experimento con una DQO estimada de 2000 mg/L. Finalmente, las botellas se incubaron nuevamente bajo las mismas condiciones durante 28 días.

Para recolectar los resultados fueron llevados a cabo dos muestreos en cada una de las unidades experimentales de la ruta completa y la fase hidrolítica, uno para el día 0 y uno para el día 28, durante cada muestreo se midieron las variables pH, concentración de PPCPs (bisfenol A y sildenafil), carbono orgánico total (COT) y ácidos grasos volátiles. A lo largo del experimento se hizo seguimiento al pH.

# a) Evaluación del proceso de digestión anaerobia

Las pruebas de degradación por el proceso de digestión anaerobia fueron realizadas por triplicado, empleando un lodo anaerobio previamente aclimatado y usando el medio de cultivo a pH de 7.0. El consorcio completo de la digestión anaerobia será nombrado de aquí en adelante biomasa metanogénica.

## b) Evaluación de fase hidrolítica/acidogénica

Las pruebas de degradación para la fase hidrolíticaacidogénica fueron igualmente realizadas por triplicado, empleando un lodo previamente aclimatado bajo condiciones que favorecieron el crecimiento de los microrganismos hidrolíticos y acidogénicos. El medio de cultivo fue llevado a pH alrededor de 5.5 y fue dosificada una menor cantidad del agente tampón.

## 4. Métodos analíticos

La cuantificación de BFA y SDF fue llevada a cabo por un cromatógrafo liquido acoplado a un espectrómetro de masas Xevo TQD (triple cuadrupolo) equipado con una fuente de ionización por electrospray (UPLC-QqQ/MS). La columna empleada fue ACQUITY UPLC BEH C18, 2,1cm x 50mm, 1,7µm tamaño de partícula, con un flujo de 0,3 mL/min. El pH, sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV), el índice volumétrico de lodos (IVL) y los ácidos grasos volátiles (AGVs), fueron realizados de acuerdo a los protocolos establecidos en el Standard Methods (APHA, 2017). El carbono orgánico total (COT) fue cuantificado con base a la ASTM D7573. Todos los parámetros fueron realizados en el grupo de investigación GDCON. El laboratorio está acreditado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia (IDEAM).

## .5. Resultados y Discusión

# 5.1. Caracterización de la biomasa empleada en las pruebas por lotes

El lodo empleado para ambas pruebas (metanogénico e hidrolítico) tuvo un tiempo adecuado de aclimatación en los sistemas EGSB (figura 2), lo que permitió contar con una biomasa en muy buenas condiciones de actividad biológica que favoreció el buen desempeño de los sistemas anaerobios.

La evaluación de las principales características físicas se muestra en la tabla 1.

Biomasa	SST (g/L)	SSV (g/L)	% SSV/SST
Hidrolítica	31,34	27,17	87
Metanogénica	29,64	21,93	74

#### Tabla 11. Características físicas del lodo empleado en las pruebas por lotes

La tabla 1 muestra la concentración de los SST y SSV de la mezcla de biomasa empleada en los experimentos, la relación SSV/SST indica que aproximadamente el 87 y 74 % de los sólidos totales presentes en la biomasa granular hidrolítica y metanogénica respectivamente, son de naturaleza orgánica, lo cual permite tener un estimado del alto componente biológico de la muestra inoculada en las unidades experimentales.

## 5.2. Producción de ácidos grasos volátiles

Se observa que la alta producción de ácidos grasos volátiles (AGVs) como resultado del metabolismo microbiano, pudo haber tenido un efecto parcialmente inhibitorio sobre la biomasa, pues al día 28 de experimentación las muestras evaluadas con biomasa metanogénica a 50  $\mu$ g/L de BFA, presentaron una producción alrededor de 470 y 1200 mg/L para los AGVs acético y butírico respectivamente. Para las muestras evaluadas a

500  $\mu$ g/L, se evidenció una producción mayor, alrededor de 700 y 840  $\mu$ g/L para los mismos AGVs.

En cuanto a las unidades experimentales con biomasa metanogénica evaluadas con el SDF a 50  $\mu$ g/L, estas presentaron concentraciones alrededor de 150 y 1500 mg/L para los AGVs acético y butírico respectivamente. Para las muestras evaluadas con a 500  $\mu$ g/L, se evidenció una producción alrededor de 760 y 1300 mg/L para los mismos ácidos grasos volátiles.

Las altas concentraciones de algunos AGVs sugieren que la DQO inicial probablemente desencadenó la alta producción de estos compuestos en los experimentos metanogénicos. En este sentido, la remoción de COT obtenida pudo estar relacionada con la inhibición parcial de los consorcios microbianos metanogénicos debido a las concentraciones de algunos AGVs y a una posible desestabilización del proceso anaerobio.

Por otro lado, las unidades experimentales con biomasa hidrolítica para ambos PPCPs y niveles de concentración presentaron producciones de AGVs alrededor de 1000, 300 y 560 mg/L de los ácidos acético, propiónico y butírico respectivamente, los ácidos grasos isobutírico, valérico e isovalérico se produjeron en concentraciones menores a 30 mg/L Dado que la biomasa hidrolítica es la encargada de producir ácidos grasos volátiles, se presume que las concentraciones cuantificadas no generaron afectación en este tipo de biomasa.



#### Figura 18. Comportamiento del pH de las muestras en el día 28 de la experimentación

La figura 3 permite evidenciar que el pH de las unidades experimentales estuvo dentro de los rangos deseados para el experimento metanogénico e hidrolítico. Sin embargo, se destaca que durante las primeras dos semanas del experimento fue necesario dosificar bicarbonato (agente buffer) a las unidades experimentales, debido a que se identificó la disminución del pH del medio, esto explica las concentraciones obtenidas de AGVs.



#### 5.3. Remoción de contaminantes BFA y SDF

#### Figura 19. Comportamiento de las muestras en la remoción de PPCPs de la fase acuosa sin considerar la sorción

En el tratamiento con biomasa metanogénica e hidrolítica se identificaron porcentajes de remoción superiores al 60% para el BFA (figura 4); por otro lado, el SDF presentó porcentajes de remoción mucho más bajos. Los resultados sugieren que el BFA podría ser más susceptible a la biodegradación mediante procesos anaerobios al ser comparado con el SDF, de modo que el contaminante SDF pudo generar una afectación mayor sobre las poblaciones de microrganismos evaluadas, especialmente sobre los consorcios metanogénicos.

Al comparar los resultados obtenidos con ambos tipos de inóculo, estos sugieren que la biomasa hidrolítica podría tener una mayor incidencia sobre la biodegradación del bisfenol A. De forma similar, Carneiro et al., 2020 reporta que la biodegradación de otros microcontaminantes como eritromicina, roxitromicina y algunas fragancias, favorecida en condiciones también estuvo acidogénicas comparación en con la acetogénesis/metanogénesis. Por su parte, el SDF presentó tendencias de remoción diferentes al comparar el tratamiento con lodo metanogénico e hidrolítico, esto pudo estar atribuido a la dispersión de los datos obtenidos.

Por otro lado, la literatura reporta que los coeficientes de distribución octanol/agua (Log Kow) para el SDF y el BFA son 2.75 y 3.32 respectivamente (NIST Database, 2020). Algunos autores indican que los procesos de sorción/acumulación comienzan a ser apreciables para valores de Log Kow>3 (Arcos, 2005; Londoño Cañas, 2018). En este sentido, aunque los compuestos evaluados no son netamente hidrofóbicos, (Banihashemi & Droste, 2014) indican que el tiempo de retención celular (TRC) puede tener un efecto sobre la cinética de sorción contaminantes, Banihashemi de los colaboradores obtvieron la mayor constante de velocidad de sorción para un TRC de 10 dias. Esto sugiere que pudieron presentarse eventualmente procesos de sorción sobre la biomasa debido a la duración del experimento, sin embargo, los valores de Log Kow de los compuestos evaluados indican que la sorción no fue el principal mecanismo que originó los porcentajes de remoción obtenidos.

## 5.4. Remoción de carbono orgánico total

El COT presentó remociones entre el 50 y el 60 % (figura 5), esta condición se evidenció en las unidades experimentales con biomasa el metanogénica, para el BFA y SDF. Adicionalmente, no se observaron diferencias notables en la remoción de materia orgánica con el nivel de concentración, esto sugiere que la concentración del contaminante no tuvo un efecto notable sobre la remoción de la materia orgánica. No obstante, la disminución inicial del pH debido a la producción de AGVs, si pudo tener un efecto parcialmente negativo sobre los sistemas biológicos metanogénicos en términos de remoción de carga orgánica.

Por otro lado, las unidades experimentales con biomasa hidrolítica (figura 5) presentaron remociones alrededor del 30%, siendo este un comportamiento esperado cuando no hay presencia de consorcios metanogénicos o existen en muy baja proporción. Los microorganismos hidrolíticos /acidogénicos producen ácidos grasos volátiles como resultado de su metabolismo durante la digestión anaerobia: mientras los que, microorganismos metanogénicos tienen 1a capacidad de transformar dichos compuestos intermediarios en metano, generando como resultado una disminución de la materia orgánica presente en el medio (Molina Pérez, 2007).



Figura 20. Comportamiento promedio de las muestras experimentales en la remoción de COT para el inóculo metanogénico e inóculo hidrolítico

# 6. Conclusiones

Las unidades experimentales por lotes bajo las condiciones operacionales establecidas en este estudio indicaron que, el BFA podría ser más susceptible a la biodegradación mediante procesos anaerobios al ser comparado con el SDF. Adicionalmente, la biomasa hidrolítica/acidogénica podría tener una mayor incidencia sobre la biodegradación anaerobia del bisfenol A, mientras que etapas como la acidogénesis y la metanogénesis tuvieron un menor rol en su degradación.

Los porcentajes de remoción obtenidos en el experimento evidenciaron que los consorcios de microorganismos hidrolíticos/acidogénicos pueden tener mayor incidencia que los metanogénicos en la degradación de algunos tipos de contaminantes, lo que genera un punto de partida para futuras investigaciones que permitan mejorar los sistemas de tratamiento y de esta forma optimizar la remoción de dichos contaminantes de las diferentes fuentes hídricas.

## Agradecimientos

Los autores brindan agradecimientos a la universidad de Antioquia y al grupo GDCON por apoyar este proyecto.

# 7. Referencias

Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F. (2014). Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. Journal of Hazardous Materials, 278,

506–513. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.031

APHA. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. In American Public Health Association.

Arcos, M. C. (2005). Fate of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Sewage Treatment Plants focusing on the anaerobic digestion of sludge Memoria presentada por. Universidad Santiago de Compostela.

Arias, A., Alvarino, T., Allegue, T., Suárez, S., Garrido, J. M., & Omil, F. (2018). An innovative wastewater treatment technology based on UASB and IFAS for cost-efficient macro and micropollutant removal. Journal of Hazardous Materials, 359, 113–120. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.042

Azizan, N. A. Z., Yuzir, A., & Abdullah, N. (2021). *Pharmaceutical compounds in anaerobic digestion: A review on the removals and effect to the process performance*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5), 105926.

https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105926

Banihashemi, B., & Droste, R. L. (2014). Sorption–desorption and biosorption of bisphenol *A*, triclosan, and 17α-ethinylestradiol to sewage sludge. Science of The Total Environment, 487(1), 813–821.

https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.12.1 16

Buchberger, W. (2011). Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment. Journal of Chromatography A, 1218(4), 603–618. https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2010.10.040

Carneiro, R. B., Gonzalez-Gil, L., Londoño, Y. A., Zaiat, M., Carballa, M., & Lema, J. M. (2020). *Acidogenesis is a key step in the anaerobic biotransformation of organic micropollutants*. Journal of Hazardous Materials, 389, 121888. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121888

García-Gómez, Gortáres-Moroyoqui, P., & P. D. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción Emerging contaminants: effects and removal treatments. Revista QuímicaViva, 2, 96–105.

Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S. E. A.

T. M., & Ritsema, C. J. (2015). *Emerging* pollutants in the environment: A challenge for water resource management. International Soil and Water Conservation Research, 3(1), 57–65. https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002

Gonzalez-Gil, L., Krah, D., Ghattas, A. K., Carballa, M., Wick, A., Helmholz, L., Lema, J. M., & Ternes, T. A. (2019). *Biotransformation of organic micropollutants by anaerobic sludge enzymes.* Water Research, 152, 202–214. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.064

Huang, Y. Q., Wong, C. K. C., Zheng, J. S., Bouwman, H., Barra, R., Wahlström, B., Neretin, L., & Wong, M. H. (2012). *Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts*. Environment International, 42(1), 91–99. https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.04.010

Londoño Cañas, Y. A. (2018). Estudio de la dinámica de sistemas egsb en la degradación biológica de triclosan, metilparabeno y benzofenona- 3. Universidad de Antioquia.

Molina Pérez, F. J. (2007). *Comportamiento dinámico de digestores enaerobios*. Universidad de Santiago de Compostela.

NIST Database. (2020). NIST Database. https://webbook.nist.gov/

Pemberthy M, D., Padilla, Y., Echeverri, A., & Peñuela, G. A. (2020). *Monitoring* 

pharmaceuticals and personal care products in water and fish from the Gulf of Urabá, Colombia. Heliyon, 6(6). https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2020.E04215

Phan, H. V., Wickham, R., Xie, S., McDonald, J. A., Khan, S. J., Ngo, H. H., Guo, W., & Nghiem, L. D. (2018). *The fate of trace organic contaminants during anaerobic digestion of primary sludge: A pilot scale study*. Bioresource Technology, 256, 384–390. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.040

Praveena, S. M., Mohd Rashid, M. Z., Mohd Nasir, F. A., Sze Yee, W., & Aris, A. Z. (2019). *Occurrence and potential human health risk of pharmaceutical residues in drinking water from Putrajaya* (*Malaysia*). Ecotoxicology and Environmental Safety, 180, 549–556. https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2019.05.051

Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., & BarcelÓ, D. (2010). *Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options.* Journal of Hydrology, 389(3–4), 416–428. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.005

Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. Science of the Total Environment, 596–597, 303–320. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102

# 24TCQA - Optimización mediante dFBA de la producción de lípidos en cultivo batch alimentado a partir de *Rhodosporidium toruloides*.

# dFBA optimization for *Rhodosporidium toruloides* lipid production during fed-batch cultivation.

María Teresita Castañeda<sup>1</sup>, Sebastián Nuñez<sup>1</sup>, Martín Jamilis<sup>1</sup>, Claudio Voget<sup>2</sup>, Hernán De Battista<sup>1</sup>.

- 1. Grupo de Control Aplicado, Instituto LEICI (UNLP-CONICET-CICpBA), Facultad de Ingeniería, UNLP. Calle 48 y 116, CC 91 (1900), La Plata Buenos Aires Argentina.
- 2. CINDEFI (UNLP-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Calle 50 y 115, CC 91 (1900), La Plata Buenos Aires Argentina. <u>castaneda@biotec.guimica.unlp.edu.ar</u>.

# Resumen

Los lípidos microbianos se obtienen a partir del cultivo de microorganismos oleaginosos. Dado que estos procesos poseen ventajas relevantes como alternativa a los aceites microbianos, se han considerado diferentes estrategias de cultivo y diseño de cepas con el objetivo de mejorar parámetros tales como rendimiento lipídico y productividad. No obstante, la falta de conocimiento sobre el metabolismo microbiano, sus capacidades metabólicas y la distribución de flujos metabólicos, conlleva a que usualmente se trabaje en regímenes subóptimos. En este trabajo se analizó *in silico* estrategias de cultivo fed-batch para la sobreproducción lipídica en la cepa nativa de *Rhodosporidium toruloides* y en cuatro cepas mutantes. Para ello, se empleó un modelo metabólico, se diseñó una estrategia de alimentación constante y se evaluó cada cepa mediante Análisis de Balance de Flujos dinámico (dFBA) en diferentes condiciones de alimentación. Los resultados obtenidos permitieron determinar parámetros de eficiencia de proceso tales como rendimiento, productividad y acumulación lipídica de manera rápida, previo a la ejecución del experimento, demostrando la viabilidad de aplicar estas técnicas para la optimización de los procesos y la selección de cepas candidatas para el escalado del proceso.

Palabras clave: Lípidos microbianos, dFBA, Bach alimentado, Productividad lipídica.

# Abstract

Microbial lipids are obtained by the culture of oleaginous microorganisms. Given the relevant advantages of such processes as an alternative to vegetable oils, different cultivation strategies and strains designs have been considered to improve metrics such as lipid yield and productivity. However, the lack of knowledge about microbial metabolism, metabolic network capacity, and the distribution of metabolic fluxes results in suboptimum processes. In this work, in silico fed-batch cultivation strategies for lipid overproduction in wild-type *Rhodosporidium toruloides* and four designed strains were assessed. To this end, a metabolic model was used, together with the feeding strategy design, to optimize lipid production by using dynamic Flux Balance Analysis (dFBA). This methodology allowed us to evaluate yield, productivity, and lipid accumulation in a fast and reliable way and shows the viability of applying these techniques for the optimization of the production processes and the selection of candidate strains for process scale-up.

Keywords: Microbial lipids, dFBA, fed-batch, Lipid productivity.

## 1. Introducción

Los aceites microbianos o "Single cells oils" (SCOs) son lípidos obtenidos por métodos biotecnológicos mediante el cultivo de microorganismos oleaginosos. Estos son microorganismos capaces de acumular más de 20% de su peso seco en lípidos, principalmente en forma de triglicéridos (TAG) (Papanikolaou y Aggelis, 2011). En comparación con los aceites obtenidos a partir de cultivos oleaginosos de origen vegetal, los SCOs tienen un menor tiempo de producción, requieren menor número de operaciones unitarias, su producción es independiente de las condiciones climáticas y la localización, son fácilmente escalables y pueden producirse a partir de residuos agroindustriales (Soccol *et al.*, 2017). En consecuencia, se han estudiado intensivamente para la producción de biodiesel de tercera generación (Zhang *et al.*, 2021), ácidos grasos poliinsaturados (PUFAs) (Ji y Ledesma-Amaro, 2020) y oleoquímicos (Yan y Pfleger, 2020). Entre los microorganismos oleaginosos empleados, la levadura Rhodosporidium toruloides exhibe gran potencial para su empleo industrial ya que nativamente produce gran cantidad de lípidos y posee elevada versatilidad nutricional pudiendo crecer en una amplia variedad de fuentes de carbono y energía (FCE), incluyendo residuos agroindustriales, hidrolizados de material lignocelulósico, almidón, inulina, aguas residuales, etc. (Fei, y otros, 2016; Ling, Nip, y Shim, 2013). La lipogénesis en la cepa nativa (WT) de R. toruloides se induce cuando hay un exceso de FCE y un nutriente esencial para el crecimiento, usualmente la fuente de nitrógeno (FN), escasea en el medio de cultivo (Papanikolaou y Aggelis, 2011). En estas condiciones, los lípidos se acumulan intracelularmente en cuerpos lipídicos (Zhu et al., 2015). Para incrementar el rendimiento y productividad de la cepa WT, se han elaborado diferentes estrategias de cultivo. No obstante, sin adecuado conocimiento de los mecanismos metabólicos involucrados en los procesos de lipogénesis, las capacidades metabólicas y la rigidez de las rutas implicadas, la optimización se vuelve mayoritariamente empírica, lo que resulta en productividades y rendimientos variables (Castañeda, et al., 2018), con el concomitante gasto en tiempo y recursos económicos (Castañeda, et al., 2020).

El modelizado metabólico de cepas de interés industrial es una disciplina muy importante dentro de la Biología de Sistemas. Los modelos metabólicos modelos estructurados describen son que matemáticamente los componentes (metabolitos, genes, enzimas) que conforman el metabolismo y las interacciones entre ellos. De esta forma, permiten analizar el metabolismo como un todo, pudiendo dilucidar las rutas implicadas en la síntesis de metabolitos de interés, así como también, diseñar estrategias para redirigir los recursos metabólicos a la producción de dicho metabolito (López, et al., 2007). Dentro de las técnicas de optimización que emplean modelos metabólicos se encuentra el Análisis de Balance de Flujos (FBA). Esta es una metodología predictiva basada en restricciones que permite calcular la distribución de flujos metabólicos en estado estacionario mediante la optimización de una función objetivo (Orth, et al., 2010). Para el análisis de la dinámica de procesos, por ejemplo, en cultivos batch y fed-batch, se desarrolló FBA dinámico (dFBA). Esta es una extensión de FBA que permite generar predicciones sobre la evolución de la concentración de sustratos, biomasa y productos en el biorreactor. De este modo, proporciona un análisis de cómo cambia el metabolismo dependiendo de las condiciones de entorno (medio de cultivo) (Höffner et al., 2013).

Nuestro grupo de trabajo publicó el primer modelo metabólico a pequeña escala completamente depurado para la producción de SCOs a partir del microorganismo R. toruloides (Castañeda, et al., 2018). Mediante el uso de este modelo y de biosimuladores como FBA y Optknock (Burgard et al., 2003) hemos determinado las capacidades metabólicas para producir biomasa y lípidos a partir de glucosa (Castañeda, et al., 2018; Castañeda, et al., 2017), hemos contrastado los resultados in silico con datos experimentales en cultivo continuo (Castañeda, et al., 2018i), hemos diseñado cepas mutantes para la sobreproducción de lípidos acoplados al crecimiento (Castañeda, et al., 2019) y hemos optimizado la producción de lípidos en una y en dos etapas en sistema de cultivo batch (Castañeda, et al., 2020). Si bien mediante estos aportes hemos logrado optimizar el rendimiento lipídico en diferentes condiciones, es importante determinar la productividad en sistemas de cultivo que permitan producir elevada densidad celular y que puedan ser fácilmente escalables, como lo es el sistema de cultivo fed-batch o batch alimentado (Jamilis, et al., 2015).

En este trabajo, se llevó a cabo el análisis *in silico* de diferentes estrategias de cultivo fed-batch para la producción de SCOs en *R. toruloides* WT y en cuatro cepas mutantes. Para ello, se empleó un modelo metabólico de baja escala y se optimizó la producción de SCOs mediante dFBA.

# 2. Materiales y métodos

# 2.1 Modelo metabólico de R. toruloides.

En este trabajo se empleó un modelo metabólico de baja escala para la producción de SCOs en R. toruloides (Castañeda, et al., 2018). Este modelo (Figura 1) está compuesto por 93 metabolitos (m), 104 reacciones (n) y 116 genes. Tiene en cuenta las principales rutas del metabolismo: glicólisis, ruta de pentosas fosfato, ciclo de los ácidos tricarboxílicos, ciclo de glioxilato, metabolismo central del nitrógeno y la fosforilación oxidativa. Por otro lado, la síntesis de biomasa está representada por la pseudo reacción de producción de biomasa (Biomass Eqn) la cual contiene todos los precursores metabólicos necesarios para la producción de las biomoléculas que conforman un nuevo individuo, así como también, la energía (ATP) y poder reductor (NADPH) necesario el anabolismo. Esta ecuación representa la biomasa residual, o sea, biomasa que solamente tiene en cuenta los lípidos estructurales, no así los SCOs. En cuanto a estos últimos, se representan en el modelo mediante el TAG tripalmitina y su producción implica dos etapas: (i) reacciones de biosíntesis de ácidos grasos (C16) y (ii) reacción de esterificación de los ácidos grasos con glicerol-3-P (C51). Finalmente. la energía necesaria para el mantenimiento no asociado al crecimiento (NGAM) se representa con la reacción ATPM, y su valor se calcula según la ec. 1:

$$ATPM = m_s * y_{\underline{atp}} \tag{1}$$

donde  $m_s$  es el coeficiente de mantenimiento celular, el cual fue calculado en base a datos de cultivo continuo con glucosa como FCE (Shen, *et al.*, 2013). Por otro lado, y<sub>ATP/S</sub> es el rendimiento máximo de ATP por mol de sustrato consumido y se determina por medio del modelo metabólico.

# 2.2 Cepas diseñadas para la sobreproducción lipídica en R. toruloides.

En un trabajo previo (Castañeda, *et al.*, 2019), hemos diseñado cuatro cepas para la producción de lípidos acoplada al crecimiento en *R. toruloides*, haciendo uso del algoritmo Optknock (Burgard *et al.*, 2003). Este algoritmo permite diseñar cepas para la sobreproducción de un metabolito de interés mediante el knockout de genes no esenciales para el crecimiento. Las cepas obtenidas mediante el knockout de uno (KO), dos (DKO), tres (TKO) y cuatro (QKO) genes, se resumen en la Tabla 1.

# 2.3 Optimización de la producción de lípidos en sistema de cultivo fed-batch empleando dFBA.

Para la optimización de la producción lipídica en *R. toruloides* WT y las 4 cepas mutantes, se utilizó dFBA, el cual se implementó en el toolbox DFBAlab (Gomez *et al.*, 2014).

Para ello, se definió la dinámica de las especies extracelulares, mediante las siguientes ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\dot{V} = F_{in} - F_{out} \qquad (2)$$

$$\dot{x} = \mu x - \frac{F_{in}}{v} x \qquad (3)$$

$$\dot{z} = v_z x + \frac{F_{in}}{v} (z_r - z) + MT_z \qquad (4)$$

donde *x* es la concentración de biomasa residual en g/L y *z* representa las concentraciones de glucosa (*s*), amonio (*n*), lípidos (*l*) en g/L y oxígeno (*o*) en mmol/L. Por otro lado,  $\mu$  es la tasa específica de crecimiento microbiano en h<sup>-1</sup> y  $v_z$  el flujo o velocidad específica de producción/consumo asociado a la especie *z* en mmol/gh. Por último, *V* es el volumen de medio de cultivo en el biorreactor,  $F_{in}$  y  $F_{out}$  son los flujos de ingreso y egreso de medio de cultivo al biorreactor, *z<sub>r</sub>* son las concentraciones de las especies en el reservorio de alimentación, y  $MT_z$  la tasa de transferencia desde la fase gaseosa a la líquida, definida como:

$$MT_{z} = \begin{cases} Kla_{z} * \left(\frac{Pp_{z}}{KH_{z}} - z\right) \quad para \ z = o \\ 0 \quad para \ z = s, n, l \end{cases}$$
(5)

En la ec. 5,  $Kla_z$  es el coeficiente másico de transferencia de la especie *z*,  $Pp_z$  es la presión parcial de *z* en el aire que ingresa al biorreactor y  $KH_z$  es la constante de Henry para *z*.

Los flujos  $v_z$  y  $\mu$  en ec. 3 y 4 se calcularon en cada instante de tiempo por medio de DFBAlab. El problema de optimización es análogo a FBA (ec.6):

$$\max c^{T} v$$

$$s.t \quad Sv = 0 \tag{6}$$

$$v^{lb} \le v \le v^{ub}$$

donde c es el vector de costes que contiene un valor unitario para la función objetivo, v es el flujo metabólico de las n reacciones del modelo y S es la matriz estequiométrica de dimensión m x n. La principal diferencia es que DFBAlab emplea un esquema de optimización lexicográfica para obtener una solución única. Para ello, se ordenaron los objetivos por prioridad: (1) maximizar la producción de biomasa, (2) maximizar el consumo de glucosa (FCE), (3) maximizar el consumo de amonio (FN), (4) minimizar consumo de  $O_2$ , (5) maximizar la producción de TAG. Por otro lado, en la ec. 6, v<sup>lb</sup> y v<sup>ub</sup> son las cotas inferiores y superiores de los flujos, respectivamente. A excepción de la reacción de ATPM, cuyo  $v^{lb}$  se calculó a partir de la ec. 1, los flujos de las reacciones intracelulares fueron irrestrictos. En cuanto a los flujos  $v_z$ , correspondientes a las reacciones de consumo de  $O_2$ , glucosa y amonio, su cota máxima  $(v_z^{lb})$  se calculó a partir de cinéticas del tipo Monod:

$$v_z^{lb} = v_{z,max} * \frac{z}{k_z + z}$$
(7)

donde  $v_{z,max}$  es la velocidad específica máxima de zy  $k_z$  la constante de saturación media de dicha especie. Finalmente, en lo que respecta a los TAG, se consideró una cinética que tiene en cuenta la influencia de la acumulación lipídica en la velocidad de producción (Mozumder *et al.*, 2014):

$$v_l^{ub} = q_{l,max} * \left(1 - \left(\frac{f_l}{f_{l,max}}\right)^{\beta}\right) \quad (8)$$

Donde  $q_{l,max}$  es la velocidad específica de producción lipídica y  $f_l$  es el cociente entre la concentración de lípido y la concentración de biomasa residual, siendo  $f_{l,max}$  el máximo valor reportado (Tabla 2).

Tabla 12. Cepas	diseñadas mediante	Optknock en	Castaneda,	et al (2019)
-----------------	--------------------	-------------	------------	--------------



Figura 21. Mapa metabólico del modelo a baja escala de R. toruloides. Extraído de Castaneda, et al. (2019).

#### 2.4 Diseño de la alimentación del cultivo fed-batch.

El proceso global consiste en dos etapas fundamentalmente. En la primera etapa batch, se comenzó el cultivo con las concentraciones iniciales de nutrientes presentes en el medio de cultivo y se lo dejó evolucionar. En este trabajo consideramos un batch con limitación por carbono para favorecer la producción de biomasa en la cepa WT durante la etapa batch e inducir la lipogénesis en el fed-batch. Para evitar la producción de biomasa durante esta última etapa, se calculó la cantidad de FN necesaria para que se agote inmediatamente después de la FCE, al final del batch. En todos los casos la fase batch se dio por finalizada una vez agotada la FCE y se comenzó la alimentación. Para diseñar la misma, esto es, fijar el caudal de alimentación  $(F_{in})$  y la concentración de glucosa en el reservorio  $(s_r)$ , se calculó el caudal másico máximo de alimentación  $(F_{in}s_r)_{max}$ . Para ello, partimos de la ec. 4 aplicada a glucosa:

$$\dot{s} = \frac{F_{in}}{v}(s_r - s) - v_s x \qquad (9)$$

Para el diseño de la alimentación consideramos que la tasa de ingreso de glucosa en la alimentación es igual a la tasa de consumo ( $\dot{s} = 0$ ). Además, consideramos que la concentración a la que tiende el nutriente limitante (s) es despreciable frente a *s*<sub>r</sub>. De este modo, a partir de la ec. 9 llegamos a:

$$F_{in}s_r = v_s x V \qquad (10)$$

Teniendo en cuenta la ec. 10 y aplicando la ecuación de Pirt (Pirt, 1982), se puede calcular el  $F_{in}s_r$  máximo, de la siguiente manera:

$$(F_{in}s_r)_{max} = (\frac{q_{l,max}}{y'_{l/s}} + m_s)xV$$
 (11)

donde es el  $y'_{l/s}$  es el rendimiento teórico de lípidos si no hubiese mantenimiento celular y se calculó mediante FBA empleando el modelo metabólico.

Por otro lado, para acotar los valores de  $s_r$ , se utilizó la ecuación de rendimiento en fed-batch (ec. 12) y a partir de allí se calculó su valor máximo (ec. 13) y mínimo (ec.14):

$$y_{l/s_{fb}} = \frac{l_{f}V_{f} - l_{0}V_{0}}{s_{r}(V_{f} - V_{0})}$$
(12)  
$$s_{r,max} = \frac{f_{l,max} * x_{fbatch}V_{0} - l_{0}V_{0}}{y_{l/s_{fb}} (V_{f} - V_{0})}$$
(13)  
$$s_{r,min} = \frac{f_{l,min} * x_{fbatch}V_{0} - l_{0}V_{0}}{y_{l/s_{fb}} (V_{f} - V_{0})}$$
(14)

Siendo  $f_{l,max}$  y  $f_{l,min}$  la fracción máxima y mínima de lípidos (Tabla 2). En el caso de las cepas mutantes, dado que hay producción de lípidos en la etapa batch, el  $s_{r,min}$  está dado por la siguiente ecuación que permite la conservación de la concentración de lípidos producidos en la etapa batch:

$$s_{r,min} = \frac{l_o V_f - l_0 V_0}{y_{l/s_f b} \left( V_f - V_0 \right)}$$
(15)

Todos los parámetros empleados en las simulaciones se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 13. Parámetros e	empleados en la	s simulaciones.
------------------------	-----------------	-----------------

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Vo	3 L	Kla₀	300 h <sup>-1</sup>
Vf	4,5 L	Pp₀	0,21 atm
<b>X</b> 0	0,5 g/L	KH₀	769, 23 atm/Lmol
<b>S</b> 0	30 g/L	Vs,max	-3 mmol/gh
Sf,batch	0.0054 g/L	Vn,max	-1,221 mmol/gh
ms	0.0045 gs/gxh	Vo,max	-10,137 mmol/gh
VATPM	0,422 mmol/gh	ks	2,8 mmol/L
f <sub>l,max</sub>	3,167	<b>k</b> n	2 mmol/L
f <sub>l, min</sub>	0,25	ko	0,004 mmol/L
β	3,85	<b>q</b> I,max	0,203 mmol/gh

#### 2.5 Cálculo de parámetros de eficiencia del proceso.

Para poder comparar la eficiencia de las cepas en estudio (WT, KO, DKO, TKO, QKO), se calcularon diferentes parámetros de eficiencia del proceso que involucran la etapa batch y fed-batch (ec. 16-19).

$$y_{l/s} = \frac{l_f V_f}{V_0(s_{0,l} - s_{f,batch}) + s_r(V_f - V_0) - s_f V_f}$$
(16)  

$$P_l = \frac{l_f}{(t_f - t_0)}$$
(17)  

$$P_{SCO} = \frac{l_f + x_f}{(t_f - t_0)}$$
(18)  
%TAG =  $\frac{l_f}{(l_f + x_f)} * 100$ (19)

La ec. 16 es el rendimiento global lipídico  $y_{l/s}$  y representa la cantidad de lípidos producidos por glucosa consumida en la etapa de lipogénesis. En esta ecuación,  $l_f$  es la concentración de lípidos al final del cultivo fed-batch,  $V_o$  y  $V_f$  son los volúmenes al inicio y al final del proceso, respectivamente.  $s_{0,l}$  es la concentración de glucosa al inicio de la etapa de lipogénesis, y  $s_{f,batch}$  la concentración remanente al final del batch y  $s_f$  la concentración al final del fedbatch. Por otro lado,  $P_l$  es la productividad lipídica (ec. 17) y se calcula como el cociente entre la concentración de lípidos al final del cultivo y el tiempo transcurrido durante el cultivo  $(t_f -$   $t_0$ ). Finalmente, debido a que los lípidos son productos intracelulares, es importante tener en cuenta que al final del cultivo se cosecharán células oleaginosas, con lo cual es relevante el cálculo de la productividad de células oleaginosas  $P_{SCO}$  (ec. 18) que tiene en cuenta además la biomasa total al final del cultivo  $(l_f + x_f)$ . Por último, el %*TAG* (ec. 19) es un parámetro que cuantifica los lípidos acumulados dentro de la célula.



Figura 22. Cinéticas de crecimiento y producción lipídica en *R. toruloides* WT y cuatro cepas mutantes. Todas las concentraciones están expresadas en g/L, a excepción del O<sub>2</sub> que se expresa en mmol/L.

#### 3. Resultados y Discusión

# 3.1 Cinética de crecimiento y producción lipídica de las cepas de R. toruloides en cultivo fed-batch.

En la Figura 2 puede observarse la cinética de crecimiento y producción lipídica de la cepa WT y las 4 cepas mutantes para un  $F_{in}s_r = 6g_s/h$  y un WT  $s_r = 45 \, gs/l.$ La cepa tuvo el comportamiento esperado, ya que no se evidenció producción lipídica en la etapa batch, induciéndose la lipogénesis durante la alimentación, una vez agotada la FN en el medio de cultivo. En el caso de las cepas mutantes, al ser diseñadas para la producción lipídica acoplada al crecimiento, se pudo observar lipogénesis aún en la etapa batch y en condiciones de limitación por FCE, iniciando la alimentación con un contenido variable de lípidos dependiendo de la cepa. También es relevante notar que, en estas cepas, el tiempo de proceso total se incrementó, especialmente en las cepas DKO, TKO y QKO durante la fase de cultivo batch.

Si comparamos las cepas mutantes respecto a la WT podemos ver que en todos los casos la producción lipídica (expresada en concentración) al final del cultivo fue superior. En contraste, la producción de biomasa residual en la cepa WT fue mayor que en las cepas mutantes. Esto se debe a que en dicha cepa la FCE se utiliza exclusivamente para producir biomasa en la etapa batch, mientras que en las mutantes el rendimiento en biomasa durante la fase batch fue menor debido a la lipogénesis. Esto debe tenerse en cuenta, ya que puede impactar en la productividad. Por otro lado, no se evidenciaron mejoras significativas más allá de la cepa DQO. En las cepas TKO y QKO pudo observarse un decaimiento en la producción lipídica al final del cultivo. Esto se debió a la limitación de la tasa específica de producción como consecuencia de la elevada acumulación lipídica en la etapa batch (ver ec. 8). Lo anterior, a su vez, repercute en el diseño de la alimentación (Tabla 3), limitando el rango de variación de  $s_r$  y  $F_{in}$ . Estos resultados nos demuestran que el incremento de deleciones en el diseño de cepas para sobreproducción lipídica no siempre redundará en mejoras sustanciales.

Tabla 3. Diseño de la alimentación para la producción lipídica en *R. toruloides* WT y cuatro cepas diseñadas.

Сера	$(F_{in}s_r)_{max}\left[\frac{g}{h}\right]$	$s_{r,max}\left[\frac{g}{l}\right]$	$s_{r,min}\left[\frac{g}{l}\right]$
WT	18.86	242,14	19.12
KO	12,96	150,31	8.85
DKO	8,05	71,42	17,20
TKO	6,96	55,34	18,90
QKO	6,50	49,01	19,57

#### 3.2 Desempeño de las cepas de R. toruloides.

En la Figura 3 se muestran los resultados de los índices de desempeño analizados. En lo que respecta a los rendimientos, la cepa WT tuvo una elevada dependencia con la concentración de sustrato hasta aproximadamente 150 g/l. Independientemente del  $F_{in}s_r$  la cepa resultó más eficiente en la conversión de sustrato a lípidos a mayor concentración de  $s_r$ . Algo muy similar ocurrió en la cepa KO. En el caso de las cepas DKO, TKO y QKO, si bien hay un incremento en el rendimiento lipídico con el  $s_r$ , la dependencia fue menor. En estas cepas, el hecho de tener elevada acumulación lipídica durante la etapa batch hizo que los rangos de variación de  $s_r$  fueran menores (Tabla 3) para evitar la acumulación excesiva de sustrato al final del cultivo. En términos absolutos, las cepas diseñadas son más eficientes en la conversión de sustrato a producto (mayor rendimiento lipídico), fundamentalmente a  $s_r$  bajos.

Por otro lado, si comparamos los porcentajes de acumulación (%TAG), en el caso de la cepa WT y KO, la acumulación fue mínima a bajas concentraciones de  $s_r$ , incrementándose hasta llegar a concentraciones saturantes a elevados  $s_r$ . En ambos casos no se vieron afectadas por la relación  $F_{in}s_r$ . Si bien la respuesta fue similar en las cepas DKO, TKO y QKO, en éstas hay una elevada acumulación aun a  $s_r$  bajos ya que en estos casos la mayor parte de la acumulación se llevó a cabo en la etapa batch. Además, al disminuir el  $F_{in}s_r$  se observó una leve mejora en los tres casos. Este resultado es interesante ya que permite ejemplificar cómo es posible modificar la distribución de flujos internos mediante la intervención del operario, modificando no solamente la velocidad de dilución del medio (Fin/V), sino también el caudal másico de glucosa que ingresa al biorreactor.

En lo que respecta a las productividades, ambos parámetros son muy importantes a nivel industrial, ya que tienen en cuenta la variable tiempo de proceso. Cuando comparamos la productividad lipídica y de células oleaginosas entre las cepas podemos ver que aun cuando las cepas DKO, TKO y QKO resultaron más eficientes en cuando a rendimiento y acumulación lipídica, debido a la limitación en los rangos de variación de  $s_{r,max}$ , las productividades lipídicas y de células oleaginosas alcanzables resultaron más baja que la KO y la WT. Es importante tener en cuenta estos resultados ya que en el caso de la cepa WT se obtuvo una elevada productividad llevando a cabo el proceso en dos etapas: crecimiento en batch y lipogénesis en fed-batch. En contraposición, las



Figura 23. Parámetros de eficiencia del proceso de la cepa WT (3-A), KO (3-B), DKO (3-C), TKO (3-D) y QKO (3-E). Arriba-izquierda: rendimiento lipídico (g<sub>1</sub>/g<sub>s</sub>), arriba-derecha: %TAG, abajo-izquierda: Productividad lipídica (g<sub>1</sub>/lh) y abajo-derecha: productividad de células oleaginosas

mutantes, sobre todo aquellas con más de 2 knockouts, fueron muy eficientes en la producción de lípidos en cultivo batch ya que lograron producir biomasa y lípidos a la vez, incluso bajo limitación por carbono. No obstante, en estas cepas, la etapa fed-batch no produjo mejoras significativas, ya que comenzaron esta etapa con una elevada acumulación, lo que se tradujo en una disminución de la tasa específica de producción lipídica.

Finalmente, si bien las relaciones  $F_{in}s_r$  bajas favorecieron levemente el rendimiento y %TAG, también incrementa el tiempo de proceso, lo que afectó particularmente la productividad lipídica en todas las cepas.

# 4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que dFBA, y su implementación mediante DFBAlab, son herramientas valiosas a la hora de analizar la incidencia del metabolismo en el comportamiento fenotípico de diferentes cepas. Se logró simular y analizar de forma rápida y fehaciente las ventajas de la producción de lípidos microbianos en diferentes fábricas celulares y bajo diferentes escenarios, previo a la realización de experimentos, ahorrando tiempo y recursos. A su vez, el uso de modelos metabólicos estructurados posibilitó tener en cuenta las capacidades y la flexibilidad de las rutas metabólicas, las cuales no son consideradas en los modelos tradicionales empleados en bioprocesos. En futuros trabajos se extrapolará este estudio a sistemas de cultivo fedbatch con leyes de alimentación exponencial y a diferentes cepas modificadas. En base a estos estudios, se diseñarán algoritmos de control avanzados para mantener los cultivos en los estados fisiológicos deseados.

# 5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por proyectos de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2019-3635, PICT 2019-3476, PICT 2017-3211), CONICET (PIP 11220200100331CO, 11220200102595CO) y la Universidad Nacional de La Plata (PPID I015, I253).

# 6. Referencias

Burgard, A. P.; Pharkya, P.; Maranas, C. D. (2003). *Optknock: a bilevel programming framework for identifying gene knockout strategies for microbial strain optimization*. Biotechnology and bioengineering, 84(6), 647-657. Castañeda, M. T.; Nuñez, S.; Garelli, F.; Voget, C.; De Battista, H. (2018i). *Modelizado metabólico de la producción biotecnológica de lípidos en cultivocontinuo*. In Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, 726-733.

Castañeda, M. T.; Nuñez, S.; Garelli, F.; y otros autores (2018). *Comprehensive analysis of a metabolic model for lipid production in Rhodosporidium toruloides*. Journal of biotechnology, 280, 11-18.

Castañeda, M. T.; Nuñez, S.; Voget, C.; De Battista, H. (2019). *In silico optimization of lipid production in Rhodosporidium toruloides by gene knockout strategies*. IFAC-PapersOnLine, 52(1), 94-99.

Castañeda, M. T.; Nuñez, S.; Voget, C.; Garelli, F.; De Battista, H. (2017). *Análisis de Balance de flujos metabólicos aplicado a la producción de lípidos microbianos*. Jornadas de Investigación, Transferencia y Extensión de la Facultad de Ingeniería, 4.

Castañeda, M.T; Nuñez, S.; Jamilis, M. y otros autores (2020). Análisis de Balance de Flujo Dinámico aplicado a la optimización de la producción de lípidos microbianos en una y en dos etapas. Actas del 27° Congreso Argentino de Control Automático (AADECA'20), 445-450.

Fei, Q.; O'Brien, M.; Nelson, R.; y otros autores. Enhanced lipid production by Rhodosporidium toruloides using different fed-batch feeding strategies with lignocellulosic hydrolysate as the sole carbon source. Biotechnol. Biofuels, vol. 9, no. 1, p. 130, 2016.

Gomez, J. A.; Höffner, K.; Barton, P. I. (2014). DFBAlab: a fast and reliable MATLAB code for dynamic flux balance analysis. BMC bioinformatics, 15(1), 1-10.

Höffner, K.; Harwood, S. M.; Barton, P. I. (2013). *A reliable simulator for dynamic flux balance analysis.* Biotechnology and bioengineering, 110(3), 792-802.

Jamilis, M.; Garelli, F.; Mozumder, M. S. I.; Castañeda, T.; De Battista, H. (2015). *Modeling and estimation of production rate for the production phase of non-growth-associated high cell density processes*. Bioprocess and biosystems engineering, 38(10), 1903-1914.

Ji, X. J.; Ledesma-Amaro, R. (2020). *Microbial lipid biotechnology to produce polyunsaturated* 

fatty acids. Trends in Biotechnology, 38(8), 832-834.

Ling, J.; Nip, S.; Shim, H. Enhancement of lipid productivity of Rhodosporidium toruloides in distillery wastewater by increasing cell density, Bioresour. Technol., vol. 146, pp. 301–309, 2013.

López, M.; Ruiz, G.; García, M. V. (2007). *Biología de sistemas: informe de vigilancia tecnológica*. Genoma España.

Mozumder, M. S. I.; Goormachtigh, L.; Garcia-Gonzalez, L.; De Wever, H.; Volcke, E. I. (2014). *Modeling pure culture heterotrophic production of polyhydroxybutyrate* (*PHB*). Bioresource technology, 155, 272-280.

Orth, J. D.; Thiele, I.; Palsson, B. Ø. (2010). *What is flux balance analysis?*. Nature biotechnology, 28(3), 245-248.

Papanikolaou, S.; Aggelis, G. (2011). Lipids of oleaginous yeasts. Part I: Biochemistry of single cell oil production. European Journal of Lipid Science and Technology, 113(8), 1031-1051.

Pirt, S. J. (1982). *Maintenance energy: a general model for energy-limited and energy-sufficient growth.* Archives of microbiology, 133(4), 300-302.

Shen, H.; Gong, Z.; Yang, X.; Jin, G.; Bai, F.; Zhao, Z. K. (2013). *Kinetics of continuous cultivation of the oleaginous yeast Rhodosporidium toruloides*. Journal of biotechnology, 168(1), 85-89.

Soccol, C. R., y otros (2017). Pilot scale biodiesel production from microbial oil of Rhodosporidium toruloides DEBB 5533 using sugarcane juice: performance in diesel engine and preliminary economic study. Bioresource technology, 223, 259-268. Yan, Q.; Pfleger, B. F. (2020). *Revisiting metabolic engineering strategies for microbial synthesis of oleochemicals*. Metabolic engineering, 58, 35-46.

Zhang, L.; Loh, K. C.; Kuroki, A.; Dai, Y.; y Tong, Y. W. (2021). *Microbial biodiesel production from industrial organic wastes by oleaginous microorganisms: current status and prospects.* Journal of Hazardous Materials, 402, 123543.

Zhu, Z.; Ding, Y.; Gong, Z.; Yang, L.; y otros autores (2015). *Dynamics of the lipid droplet proteome of the oleaginous yeast Rhodosporidium toruloides*. Eukaryotic cell, 14(3), 252-264.

# 26TCQA - Diseño de redes de sensores para observabilidad de procesos químicos no lineales

# Sensor networks design for observability of non-linear chemical processes

Leandro Rodriguez<sup>1</sup>, Gustavo Scaglia<sup>1</sup>, Mabel Sánchez<sup>2</sup>.

- 1. CONICET Instituto de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador Gral. San Martín 1010 (Oeste). San Juan, San Juan. Mail: Irodri@unsj.edu.ar
- 2. Planta Piloto de Ingeniería Química, UNS-CONICET. Camino La Carrindanga km.7. Bahía Blanca, Buenos Aires.

# Resumen

El desempeño de cualquier estrategia de monitoreo moderna depende fuertemente de la estructura de la red de sensores instalada en una planta. Una de las propiedades que más influye en el monitoreo de procesos es la Observabilidad, la cual se define como la capacidad de un sistema para reconstruir las variables de estado dadas las salidas. En sistemas dinámicos no lineales, el cálculo de esta propiedad normalmente se lleva a cabo utilizando un método basado en las derivadas de Lie, el cual no es computacionalmente tratable para procesos químicos complejos. Este inconveniente fue resuelto en la bibliografía utilizando el Gramiano Empírico de Observabilidad, sin embargo no se abordó el efecto de la pérdida de mediciones sobre la Observabilidad. En este trabajo se presentan dos estrategias de diseño de redes de sensores robustas que contemplan la pérdida temporal de sensores y su efecto sobre esta propiedad. Estos problemas de diseño se resuelven utilizando un algoritmo de búsqueda transversal por nivel con criterio de corte. Se utiliza un proceso de copolimerización para demostrar el desempeño de las técnicas propuestas.

Palabras clave: Observabilidad, procesos dinámicos no lineales, diseño, redes de sensores.

# Abstract

The performance of any modern monitoring strategy depends strongly on the structure of the sensor network installed in the plant. One of the properties that most influences the process monitoring is the Observability, which is defined as the ability of a system to reconstruct the state variables given the outputs. In nonlinear dynamic systems, the computation of this property is normally carried out using a method based on Lie derivatives, which is not computationally tractable for complex systems. This drawback was solved in the bibliography using the Empirical Observability Grammian, however the effect of the loss of measurements on the Observability was not addressed. In this work, two robust sensor network design strategies are presented, which contemplate the incidental loss of sensors and its effect on this property. These design problems are solved using a level traversal search with cutting criteria algorithm. A copolymerization process is used to demonstrate the performance of the proposed techniques.

Keywords: Observability, non-linear dynamic processes, design, sensor networks

# 1. Introducción

El diseño de redes de sensores (DRS) ha sido un área de gran interés en los últimos años. En general, la selección óptima de las variables a medir debe tener en cuenta aspectos que mejoran el rendimiento del proceso, como la Observabilidad del sistema, la precisión de las variables medidas y estimadas, la confiabilidad del proceso, la detectabilidad de fallas, etc.

Una gran cantidad de trabajos en la literatura dedicados al DRS se han enfocado en monitorear el funcionamiento normal de los procesos en estado estacionario (Ali y Narassimhan, (1996); Bagajewicz, (2000); Nguyen y Bagajewicz, (2011); Carnero *et al.*, (2013)).

Otra área de gran interés es la localización de sensores con propósitos de detección de fallas. Raguraj et al., (1999); Bhushan y Rengaswamy, (2000).desarrollaron estrategias para Observabilidad y resolución de fallas basadas en grafos y Bagajewicz et al., (2004) utilizaron conceptos del álgebra lineal para formular un problema MILP. Bhushan y Rengaswamy (2002) propusieron una formulación de diseño basada en información cuantitativa sobre la ocurrencia de fallas del proceso y probabilidad de fallas de sensores. Más recientemente, Rodriguez et al. (2016 a y b), utilizaron un enfoque basado en análisis de componentes principales para la detección e identificación de fallas a través de la técnica de análisis de componentes principales.

Pocos autores abordaron el DRS con propósitos de monitoreo en sistemas dinámicos no lineales (SDNL). Una de las mayores dificultades radica en el análisis de la Observabilidad, el cual es principalmente abordado a través del método de las derivadas de Lie. Singh y Hanh, (2006) desarrollaron una técnica de DRS con propósitos de Observabilidad en SDNL, sin embargo las formulaciones de diseño presentadas no abordaron la pérdida circunstancial de mediciones. Calcularon la Observabilidad del sistema a través del rango de la matriz Gramiano Empírico. Esta técnica no necesita linealizar las ecuaciones de conservación y es computacionalmente tratable.

El análisis de la literatura muestra que se ha prestado poca atención a la formulación del problema de diseño de redes de sensores (PDRS) robustas para monitoreo de SDNL. Además, la mayoría de los problemas formulados fueron resueltos utilizando algoritmos evolutivos, los cuales proveen soluciones cercanas a la óptima. Este trabajo aborda el DRS con propósitos de Observabilidad en SDNL. Esta propiedad se calcula de dos formas, en primer lugar a través del rango del Gramiano Empírico de Observabilidad (GEO) definido por Singh y Hanh, (2006). La segunda forma de calcularla es a través de la traza de dicha matriz. Se reformularon los PDRS para contemplar la posibilidad que uno o más sensores puedan estar temporalmente no disponibles, y a la vez se garantice la Observabilidad del sistema.

El resto del trabajo se estructura de la siguiente forma. En la sección 2 se definen los conceptos de Observabilidad y Grado de Observabilidad en SDNL, se formulan los PDRS y se presentan los algoritmos de búsqueda transversal con criterio de corte para la resolución de dichos problemas. En la sección 3 se analizan los resultados obtenidos al resolver los diferentes PDRS formulados para distintos límites de presupuesto y grados de Observabilidad utilizando como ejemplo de aplicación el proceso de copolimerización de Metil metacrilato (MMA) y vinil acetato (VA) en un reactor tanque agitado continuo. Conclusiones y trabajos futuros se presentan en la sección 4.

# 2. Materiales y métodos

2.1. Observabilidad en sistemas dinámicos no lineales

Consideremos un sistema dinámico no lineal representado por la siguiente ecuación:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{f} \left( \mathbf{x}_k, \mathbf{u}_k \right) + \mathbf{w}_k \tag{1}$$

donde  $\mathbf{x}_{\mathbf{k}}$ ,  $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$  y  $\mathbf{w}_{\mathbf{k}}$  son los vectores de variables de estado del sistema, entradas de control y perturbaciones, y ruidos del proceso en el intervalo de tiempo k, y sus dimensiones son *J*, *S* y *J* respectivamente. La función f(.) representa el modelo del proceso, y además, se asume que  $\mathbf{w}_{\mathbf{k}} \in$  $N(0, \mathbf{Q}_{\mathbf{k}})$ . Luego, la red de sensores (RS) se representa por un vector binario  $\mathbf{q}$  de dimensión *I*, donde  $q_i = 1$  si la i-ésima variable es medida, y  $q_i$ = 0 si no lo es. De este modo, el vector de medición para el intervalo k+1 se formula como:

$$\mathbf{y}_{k+1}(\mathbf{q}) = \mathbf{h}\mathbf{q}(\mathbf{x}_{k+1}, \mathbf{u}_{k+1}) + \mathbf{v}_{k+1}(\mathbf{q})$$
 (2)

donde hq(.) es la función del modelo de las mediciones y  $v_{k+1}(q) \in N(0, \mathbf{R}_k(q))$  es el vector de ruido de las mediciones, donde  $\mathbf{R}_k(q)$  es una matriz diagonal. La dimensión del vector  $\mathbf{y}_{k+1}(q)$  y de hq(.) es igual a la suma de los elementos no nulos del vector  $\mathbf{q}$ , denominada  $\alpha$ , donde  $\alpha \leq I$ . Además la función hq(.) puede involucrar solo un subconjunto de  $\mathbf{x}_{k+1}$  y  $\mathbf{u}_{k+1}$ . Se han desarrollado varias metodologías para evaluar la Observabilidad en sistemas dinámicos no lineales. Por lo general, el método de las derivadas de Lie es el más aplicado. Para verificar la Observabilidad de procesos químicos modernos éste no es manejable computacionalmente dado que la gran cantidad de variables de estado dificulta el cálculo de las derivadas.

Con el propósito de hacer el análisis de Observabilidad factible, Singh y Hanh, (2006) propusieron un algoritmo eficiente para determinar la Observabilidad en sistemas dinámicos no lineales sobre una región operativa a través del cálculo del rango de la matriz GEO, ( $W_{o,nl}$ ). El procedimiento es menos complejo que el método basado en las derivadas. Primero, el GEO para la *i*ésima variable medida (*i* = 1 ;...; *I*) se calcula como:

$$\mathbf{W}_{\mathbf{0},\mathbf{n}\mathbf{l},\mathbf{i}} = \sum_{l=1}^{L} \sum_{m=1}^{M} \frac{1}{\delta} \int_{0}^{inf} \mathbf{T}_{l} \boldsymbol{\Psi}_{i}^{lm}(\mathbf{t}) \mathbf{T}_{l}^{T} d\boldsymbol{t} \qquad (3)$$

donde cada elemento de  $\Psi_i^{lm}$  (t)  $\in \mathbb{R}^{JJ}$  se calcula como  $\Psi_{ab}^{lm}$ (t) =  $(\mathbf{y}^{alm}(t) - \mathbf{y}_{ss})^T (\mathbf{y}^{alm}(t) - \mathbf{y}_{ss})$ , siendo  $\mathbf{y}^{alm}$ (t) la salida en el tiempo t correspondiente a la condición inicial  $\mathbf{x}$  (0) =  $c_m T_1 e_a + x_{ss}$ ,  $y_{ss}$  es la salida en estado estacionario del sistema, y a = 1, ..., J. Además,  $\mathbf{T}_{I} \in \mathbb{R}^{J,J}$  es la matriz de dirección de las perturbaciones, con l =1;...;L, siendo L el número de matrices asociadas a las direcciones de perturbación;  $c_m \in \mathbb{R}$  es el tamaño de la perturbación, con m = 1; ...; M, M es el número de tamaños de la perturbaciones,  $e_a$  es un vector unitario estándar y  $\delta = (LM c_m^2)$ . Las mediciones y, se determinan a través de simulaciones en un rango de operación, y Wo,nl representa la Observabilidad promedio sobre esta región de operación, la cual es calculada como:  $\mathbf{W}_{\mathbf{o},\mathbf{nl}} = \sum_{i=1}^{l} \mathbf{W}_{\mathbf{o},\mathbf{nl},\mathbf{i}} \cdot \mathbf{q}_{\mathbf{i}}$ . Luego, para sistemas dinámicos no lineales, la Observabilidad puede calcularse como:

$$\beta_1(\mathbf{q}) = \operatorname{rango}(\mathbf{W}_{\mathbf{0},\mathbf{nl}})$$
 (4)

Otra forma de evaluar la Observabilidad de un sistema es utilizando la traza de la matriz  $W_{o,nl}$ , también conocida como Energía Total (ET):

$$\beta_2(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^{J} (\mathbf{W}_{\mathbf{0},\mathbf{nl}})_j \tag{5}$$

2.2. Grado de Observabilidad en sistemas dinámicos no lineales

El Grado de Observabilidad (GO) de un SDNL se define como la cantidad de sensores que pueden estar temporalmente fuera de servicio mientras el sistema sigue siendo observable. Una RS tiene un GO =  $\gamma$  si el sistema continúa siendo observable cuando  $\gamma$  mediciones no están disponibles. En este caso existen  $\mu = (\alpha!)/(\gamma!(\alpha - \gamma)!)$  configuraciones de sensores **q'** de dimensión  $(\alpha - \gamma)$ , que son capaces de observar el sistema y  $\beta_1(\mathbf{q})$  se redefine teniendo en cuenta que  $\mathbf{W}_{\mathbf{0},\mathbf{nl}'} = \sum_{i=1}^{l} \mathbf{W}_{\mathbf{0},\mathbf{nl},\mathbf{i}} \cdot \mathbf{q}_{i}'$ , como:

$$\beta_3^{r}(\mathbf{q}') = \operatorname{rango}(\mathbf{W}_{\mathbf{o},\mathbf{nl}'})$$
 (6)

donde el vector **q'** tiene  $(\alpha - \gamma)$  elementos no nulos y  $\beta_3^r(\mathbf{q}')$  se calcula para todas las  $\mu$  configuraciones de SN posibles.

Del mismo modo el cálculo de la traza de  $W_{o,nl'}$  se redefine como:

$$\beta_4^{r}(\mathbf{q}') = \sum_{j=1}^{J} (\mathbf{W}_{\mathbf{0},\mathbf{nl}'})_j \tag{7}$$

#### 2.3. Problema de diseño de redes de sensores

En esta sección se presentan diferentes formulaciones para el PDRS. Sea  $\varphi$  el conjunto de dimensión *I* que contiene todas las posibles variables medidas del sistema. El PDRS consiste en seleccionar los elementos de  $\varphi$  que permiten optimizar un determinado conjunto de criterios satisfaciendo ciertas restricciones. En este trabajo se considera que existe un potencial sensor de costo  $c_i$  para cada variable del proceso, y  $\mathbf{c}=[c_1,...,$  $c_i,...,c_l]^T$  es el vector de costos.

El PDRS de mínimo costo que satisface restricciones de Observabilidad y costo se define como:

$$Min \mathbf{c}^{\mathrm{T}} \mathbf{q}$$
s.t.
$$\beta_{1}(\mathbf{q}) = J$$

$$\mathbf{c}^{\mathrm{T}} \mathbf{q} \leq C^{*}$$
(8)

donde los elementos de  $W_{o,nl}$  se calculan por simulación previa, y  $C^*$  es el presupuesto de instrumentación disponible. En el caso de realizar un proyecto de actualización de la RS, las mediciones de la planta están disponibles sin costo asociado.

Por otro lado, es posible formular un PDRS que maximice la Observabilidad del sistema sujeta a restricciones de costo:

$$Max \beta_2(\mathbf{q})$$
s. t.
$$\mathbf{c}^{\mathsf{T}} \mathbf{q} \leq C^*$$
(9)

Cuando una o más mediciones no están disponibles el problema (8) se redefine incorporando el conjunto de restricciones (6), como:

$$\begin{aligned}
& \underset{\boldsymbol{\beta}_{1}(\mathbf{q}) \in J}{\underset{\boldsymbol{\beta}_{3}}{\overset{s. t.}{\beta_{1}(\mathbf{q}) = J}}} & (10) \\
& \beta_{3}^{r}(\mathbf{q}') = J \quad \forall r: 1; ...; \mu \\
& \mathbf{c}^{T}\mathbf{q} \leq C^{*}
\end{aligned}$$

Del mismo modo el problema (9) de maximización de la Observabilidad se redefine incorporando el criterio de diseño (7):

$$Max \equiv (\beta_4^{\ r}(\mathbf{q}'))$$
  
s.t.  
$$\mathbf{c}^{\mathsf{T}}\mathbf{q} \leq C^*$$
 (11)

donde  $\Xi$  puede ser el mayor de los  $\beta_4^r(\mathbf{q}')$  o el menor de los  $\beta_4^r(\mathbf{q}') \forall r: 1; ...; \mu$ .

#### 2.4. Procedimiento de Resolución

Para resolver los PDRS antes mencionados se utiliza el algoritmo de búsqueda transversal con criterios de corte, presentado originalmente por Nguyen y Bagajewicz, (2011) y mejorado por Rodriguez *et al.*,(2016). El árbol de búsqueda está compuesto por nodos, donde cada uno de ellos representa un vector **q**. La cantidad de nodos es  $2^{I}$ , y están agrupados en niveles de igual cantidad de sensores. El costo de cada nodo es  $\mathbf{c}^{T}\mathbf{q}$ , y en cada nivel están ordenados de izquierda a derecha en orden creciente de costo.

Para resolver los PDRS propuestos, en primer lugar se establecen los valores iniciales de las variables de estado  $x_0$ , y se simula el sistema no lineal (1-2) para calcular las matrices  $W_{o,nl,i}$  para i= 1;...; *I*. El algoritmo de búsqueda transversal va explorando los nodos nivel por nivel hasta que alguno de los criterios de corte se satisfaga. En la Figura 1 se muestra el algoritmo para la resolución de los PDRS 8 y 10.



Figura 1. Algoritmo de Búsqueda PDRS 8 y 10

Cabe destacar que para resolver el PDRS 8, solo es necesario verificar la restricción  $\beta_1(\mathbf{q}) = J$ mientras que para resolver el PDRS 10, además de verificar esta restricción, también debe analizarse  $\beta_3^{r}(\mathbf{q}') = J \forall r: 1; ...; \mu.$ 

El límite superior de costo  $C^*$  en este caso corresponde a la suma de los costos individuales de cada uno de los sensores:  $C^* = \sum_{i=1}^{I} c_i$ , RSc es el costo del nodo actual, mientras que los criterios de corte son los establecidos en Nguyen y Bagajewicz, (2011).

Con respecto a la resolución de los PDRS 9 y 11, primero se establecen el estado inicial del sistema y la cota de costo  $C^*$ , y se fijan los límites para  $\beta_2^*$ (problema 9) y  $\Xi (\beta_4^r (\mathbf{q}'))^*$  (problema 11) en cero. Estas cotas se van actualizando a medida que se analizan los nodos, como se muestra en las Figuras 2 y 3 respectivamente. Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas CLICAP 2022- San Rafael, Mendoza- Argentina



Figura 2. Algoritmo de Búsqueda PDRS 9

En el caso del PDRS 11 la condición sobre la traza del GEO,  $\Xi \left( \beta_4^r(\mathbf{q}') \right)^*$  debe verificarse para todas las *r*-ésimas combinaciones de RS  $(r: 1; ...; \mu)$ .



Figura 3. Algoritmo de Búsqueda PDRS 11

#### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Proceso de Copolimerización

En este trabajo se considera la Copolimerización de los comonómeros MMA y VA en un reactor tanque agitado continuo con reciclo como ejemplo de aplicación. El mismo ha sido anteriormente utilizado en la bibliografía (Ogunnaike y Ray, (1994); Galdeano *et al.* (2011)).

El proceso de copolimerización comprende 3 unidades principales, el Reactor, el Separador y el Tanque Caliente. La corriente de alimentación F1 que contiene los monómeros MMA y VA, el iniciador azoisobutironitrilo (AIBN), el disolvente benceno (B) y el agente de transferencia de cadena (CTA) acetaldehído se mezclan con la corriente de reciclo F2, formando la corriente de alimentación del reactor F3, la cual puede contener inhibidores como m-dinitrobenceno (Inh). El polímero se genera en el reactor, la corriente F4 que contiene el polímero formado sale de este equipo y entra a la siguiente unidad donde se separa el producto (corriente F6) de los monómeros que no reaccionaron y del disolvente (corriente F7). Una parte de esta corriente, (F8), sale del proceso a través de la purga, y el resto, (F9), se almacena en el Tanque Caliente. La Figura 4 muestra la configuración de las principales unidades del proceso.



Figura 4. Proceso de Copolimerización

Este se representa por un modelo de primeros principios que consiste en un conjunto de ecuaciones diferenciales algebraicas que incluyen los balances de masa y energía en el Reactor y el balance de masa en el Separador y el Tanque Caliente. Los detalles del modelo tales como parámetros, velocidades de reacción, etc. se pueden encontrar en el trabajo de Ogunnaike y Ray, (1994).

Las variables de estado que describen el sistema son: las concentraciones molares de MMA, VA, AIBN, B, CTA, Inh en el Reactor, en el Separador y en el Tanque Caliente, la temperatura del reactor  $T_R$ , la variable manipulada  $T_J$ , la concentración molar de los monómeros MMA y VA en el copolímero, los momentos de orden 0; 1; 2 de la distribución del peso molecular del copolímero y la velocidad de producción de polímero, Gpi.

Las variables de entrada de control son,  $\mathbf{u} = [F1, Tj, \xi]$ , donde  $\xi$  es la relación de purga. La entrada F1 controla las desviaciones de la variable de estado Gpi con respecto al set-point Gpis a través de un controlador proporcional, F3 = k<sub>1</sub>(Gpis-Gpi), y el controlador feedforward F1 = (F3C<sub>MMA,F3</sub>–F2C<sub>MMA,F2</sub>) / C<sub>MMA,F1</sub> donde C<sub>MMA,Fi</sub> es la concentración molar de MMA en F1, F2 y F3, respectivamente. La entrada T<sub>J</sub> regula T<sub>R</sub> a través de un controlador proporcional, siendo T<sub>J</sub> = k<sub>2</sub>(T<sub>R,S</sub>-T<sub>R</sub>), donde T<sub>R,S</sub> es el set-point de T<sub>R</sub>, y el

controlador de relación  $\xi = F8 / F7$  establece la relación entre la corriente de purga y la corriente que sale del separador.

Las concentraciones y la conversión se determinan por espectroscopia, y los pesos moleculares se calculan a partir de los datos de dispersión de luz estática/de múltiples ángulos, con un tiempo de retardo mínimo, menor al tiempo de muestreo de 5 minutos (Salas *et al.* 2018). Si se miden todas las variables, el modelo de las mediciones es:

$y_1 = T_R$	(12)

$\mathbf{y}_2 = T_{\mathrm{J}}$	(13)

$$y_3 = Gpi$$
 (14)  
 $y_4 = ib2/(ib1)$  (15)

$$y_4 = \psi 2/(\psi 1)$$
 (15)  
 $y_i = Cpi = 5;...; 10$  (16)

 $y_{11} = \lambda MMA (\lambda MMA + \lambda VA)$ (17)

donde  $p = C_{MMA}$ ;  $C_{VA}$ ;  $C_{MMA,S}$ ;  $C_{VA,S}$ ;  $C_{MMA,H}$ ;  $C_{VA,H}$ ,  $\psi 2$  es el momento de segundo orden,  $\psi 1$  es el momento de primer orden,  $\lambda MMA$  y  $\lambda VA$  son la composición de MMA y VA en el copolímero respectivamente.

La trayectoria de las mediciones Y = [y0, y1, y2,..., yh-1] a lo largo del horizonte temporal (h = 300 min) se generó previamente mediante simulación dinámica del proceso de copolimerización. Se incorporaron ruidos de proceso y las acciones de control (**u**) durante todo el período analizado. Los costos de los sensores para la medición de las variables y<sub>i</sub> se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Costo de los sensores

Variables	Notación	Costo
Temperatura del reactor	<b>y</b> 1	20
Temperatura de la camisa	<b>y</b> 2	20
Velocidad de Producción de Polímero	Уз	200
Peso molecular medio ponderado	y <sub>4</sub>	800
Concentración molar de MMA en el reactor	<b>y</b> 5	1000
Concentración molar de VA en el reactor	<b>y</b> 6	1000
Concentración molar de MMA en el separador	Ут	1000
Concentración molar de VA en el separador	у8	1000
Concentración molar de MMA en el T.C.	Уэ	1000
Concentración molar de VA en el T.C.	<b>y</b> 10	1000
Conversión Total	<b>y</b> 11	1000

3.2. Resultados obtenidos

Primero se corrieron los PDRS con restricciones de Observabilidad y GO. Se utilizaron diferentes presupuestos de instrumentación y GO. El diseño se resolvió usando el algoritmo de la Figura 1 y los resultados se reportan en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados PDRS 8 y 10

Presupuesto	Observabilidad	GO = 1	GO = 2
2500	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 3 <b>y</b> 11	-	-
3000	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 3 <b>y</b> 11	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	-
4000	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 3 <b>y</b> 11	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	-

Como puede observarse en la tabla anterior un aumento en el presupuesto de instrumentación no modifica la solución del PDRS 8, ya que la Observabilidad del sistema se satisface con la RS=[y<sub>1</sub> y<sub>2</sub> y<sub>3</sub> y<sub>11</sub>] cuyo costo es \$ 1240. Luego al resolver el PDRS 10 para un GO=1 no se obtuvo una solución factible para el límite de presupuesto 2500. Al aumentar dicho límite se encontró la RS=[y<sub>1</sub>y<sub>2</sub> y<sub>4</sub> y<sub>10</sub> y<sub>11</sub>] con un costo de \$ 2840. Esta RS implica que cualquiera de los sensores involucrados en la solución puede estar temporalmente no disponible y el sistema sigue siendo observable. Para el rango de presupuesto analizado no se encontraron soluciones que satisfagan un GO  $\geq$  2.

Luego se resolvieron los PDRS 9 y 11, considerando los mismos límites del presupuesto de instrumentación de la planta utilizados en el análisis anterior. En la Tabla 3 se muestran los resultados para el PDRS 9.

Tabla 3. Resultados PDRS 9

Presupuesto	RS	Costo
2500	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 3 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	2240
3000	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	2840
4000	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 9 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	3840

Las soluciones encontradas varían al aumentar el presupuesto de instrumentación de la planta. La RS obtenida al resolver el PDRS 9 con una restricción de presupuesto de 2500 es  $[y_1y_2 y_3 y_{10} y_{11}]$ , su costo de 2240 y su  $\beta_2$  es de 2.61. Al aumentar el presupuesto a 3000, la solución obtenida es  $[y_1y_2 y_4 y_{10} y_{11}]$  cuyo costo es un 26.79% mayor y el  $\beta_2$  un 50,38% mayor. Finalmente, la RS obtenida con un presupuesto de 4000 tiene un costo que es un 71.43% más grande que el de la primera solución y el aumento en la Observabilidad es del 100,38%. Idénticas soluciones a las mostradas en la Tabla 3 se obtuvieron al correr el PDRS 11 cuyo objetivo es maximizar el mayor de los  $\beta_4^r(\mathbf{q}') \forall r: 1; ...; \mu$ ,

tanto para GO=1, como para GO=2 y sus resultados se muestran en la Tabla 4.

También se resolvió el PDRS 11 para maximizar el menor de los  $\beta_4{}^r(\mathbf{q}') \forall r: 1; ...; \mu$  y sus resultados se presentan en la Tabla 5. Como puede verse, las soluciones para GO=2 difieren de las obtenidas en los problemas planteados anteriormente. Esto se debe a que en este PDRS la función objetivo es diferente, ya que se maximiza el mínimo  $\beta_4{}^r(\mathbf{q}')$ . Cabe destacar, que si bien las soluciones obtenidas son diferentes para GO=1 y para GO=2, la ET no difiere significativamente (>2%).

Es importante mencionar que la maximización de la Observabilidad no garantiza que las soluciones obtenidas satisfagan la condición  $\beta_1(\mathbf{q}) = J$ , por lo tanto algunas soluciones, como las mostradas en la Tabla 5 para un GO=2, no garantizan la Observabilidad de todas las variables de estado del sistema.

Tabla 4. Resultados PDRS 11 - Máximo  $\beta_4^{r}(\mathbf{q}')$ 

Presupuesto	GO=1	GO=2
2500	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 3 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 3 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11
3000	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11
4000	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 9 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 9 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11

Tabla 5. Resultados PDRS 11 - Mínimo  $\beta_4^{r}(\mathbf{q}')$ 

Presupuesto	GO=1	GO=2
2500	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 3 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 3 <b>y</b> 4 <b>y</b> 5
3000	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 5 <b>y</b> 6
4000	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 9 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 9 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11

#### 4. Conclusiones

En este trabajo se presentaron nuevas estrategias de diseño de redes de sensores para monitorear procesos dinámicos no lineales cuando uno o más sensores pueden fallar.

En primer lugar se formuló un PDRS de mínimo costo con restricciones de: Observabilidad de las variables del sistema, calculada como el rango del Gramiano Empírico, y de costo. Luego, se incorporaron las restricciones de grado de Observabilidad, calculado como la traza de la matriz del GEO. También se presentó una formulación para el PDRS que maximiza la Observabilidad sujeta a restricciones de costo. En contraste con publicaciones anteriores, en este trabajo se abordó la formulación de RS robustas que sean capaces de satisfacer los requerimientos
de diseño aún cuando uno o más sensores estén temporalmente no disponibles. Estas formulaciones son importantes cuando el presupuesto de instrumentación es limitado y se desea reducir el costo sin perder la capacidad de monitoreo del sistema. Es importante destacar que aumentando el presupuesto y el GO en los requerimientos de diseño de la RS sin incluir restricciones de Observabilidad no se garantiza que todas las variables de estado del sistema sean observables.

Para resolver los PDRSs formulados se utilizó un algoritmo de búsqueda transversal con criterio de corte. Las restricciones se evalúan de forma secuencial y en orden creciente de carga computacional. Finalmente, se encuentra en evaluación el uso de algoritmos híbridos que involucran las ventajas de la búsqueda transversal con los algoritmos evolutivos, y permitan tratar sistemas de mayor dimensión.

#### 5. Referencias

Ali, Y.; Narassimhan, S. (1996). Sensor Network Design for Maximizing Reliability of Bilinear Processes. AIChE Journal, 42, 9, 2563-2575.

Bagajewicz, M. (2000) *Design and Upgrade of Process Plant Instrumentation*. Technomic Publishing Company, PA,.

Nguyen, D.; Bagajewicz, M. (2011) *Parallel Computing Approaches to Sensor Network Design Using the Value Paradigm.* Comput. Chem. Eng, 35, 6, 1119-1134.

Carnero, M.; Hernández, J.; Sánchez, M. (2013). *A new metaheuristic based approach for the design of sensor networks*. Comput. Chem. Eng., 55, 83–96.

Raghuraj, R.; M. Bhushan; R. Rengaswamy. (1999). Locating sensors in complex chemical plants based on fault diagnostic observability criteria. AIChE J., 45, 310.

Bhushan, M; R. Rengaswamy. (2000). Design of sensor network based on the signed directed graph

of the process for efficient fault diagnosis. Ind. Eng. Chem. Res., 39, 999

Bagajewicz, M.; Fuxman, A.; Uribe, A. (2004) Instrumentation network design and upgrade for process monitoring and fault detection. AICHE J. 50 (8),1870–1880.

Bhushan, M; R. Rengaswamy. (2002). Comprehensive design of a sensor network for chemical plants based on various diagnosability and reliability criteria. 1. Framework. Ind. Eng. Chem. Res. 41, 1826.

Rodriguez, L.; Cedeño, M.; Sánchez, M. (2016) *Optimal sensor network upgrade for fault detection using principal component analysis*, Ind. Eng. Chem. Res. 55 (8) 2359–2370.

Rodriguez, L.; Cedeño, M.; Sánchez, M. (2016) Sensor location for enhancing fault diagnosis, Ind. Eng. Chem. Res. 55 (32) 8830–8836.

Singh, A.K.; Hahn, J. (2006).*Sensor location for stable nonlinear dynamic systems: multiple sensor case*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 3615–3623.

Nguyen, D. Bagajewicz, M.J. (2011). *New efficient* breadth-first/level traversal tree search method for the design and upgrade of sensor networks, AIChE J. 57(5) 1302–13029.

Ogunnaike, B.A.; Ray, W.H. (1994) *Process Dynamics, Modeling and Control*, Oxford University Press, Oxford, UK.

Galdeano, R.; Astesuain, M.; Sánchez, M. (2011) Unscented transformation based filters: Performance comparison analysis for the state estimation in polymerization processes with delayed measurements, Macromol. React. Eng.5 (7–8) 278–293.

Salas, S.D y otros (2018). *Framework design for* weight-average molecular weight control in semibatch polymerization, Control Eng. Pract. 78, 12–23.

# 27TCQA - Localización óptima de sensores para estimación de estados en procesos químicos

### **Optimal sensor location for state estimation in chemical processes**

Leandro Rodriguez<sup>1</sup>, Gustavo Scaglia<sup>1</sup>, Mabel Sánchez<sup>2</sup>.

- CONICET Instituto de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador Gral. San Martín 1010 (Oeste). San Juan, San Juan. Mail: Irodri@unsj.edu.ar
- 3. Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET). Camino La Carrindanga km.7. Bahía Blanca, Buenos Aires.

#### Resumen

El Filtro de Kalman Unscentedha demostrado una mejora sobre otros métodos de filtrado en procesos químicos no lineales, ya que aproxima la media y la covarianza de variables aleatorias que experimentan transformaciones no lineales correctamente hasta el tercer orden con bajo esfuerzo computacional. La mayoría de los trabajos desarrollados sobreeste Filtro hasta el momento, se han enfocado en mejorar el desempeño de la técnica para un conjunto de variables medidas definido, pero no han tenido en cuenta cómo varía la calidad de las estimaciones al variar el modelo de las mediciones, ni tampoco la perdida circunstancial de mediciones. Esto puede ser realizado formulando un Problema de Diseño de Redes de Sensores cuyo objetivo sea minimizar el error global de las estimaciones sujeto a restricciones de Observabilidad del sistema y Costo. La metodología propuesta se puede extender a otras técnicas de estimación de estado no lineal. La solución óptima se obtiene mediante un algoritmo de búsqueda transversal con criterios de corte y parada. Se utilizó un proceso de copolimerización tomado de la bibliografía para demostrar el desempeño de la técnica de diseño de instrumentación propuesta.

Palabras clave: Filtro de Kalman Unscented, procesos dinámicos no lineales, diseño de redes de sensores.

#### Abstract

The Unscented Kalman Filterhas shown an improvement over other filtering methods in nonlinear chemical processes, since it approximates the mean and covariance of random variables that undergo nonlinear transformations correctly up to the third order with low computational effort. Most of the works developed on this filtering tecnique so far, have focused on improving the performance for a defined set of measurements, but have not taken into account how the quality of the estimates varies when the model of the measurements varies, nor the circumstantial loss of measurements. This can be done by formulating a Sensor Network Design Problem whose objective is to minimize the global error of the estimates subject to system Observability and Cost constraints. The proposed methodology can be extended to other nonlinear state estimation techniques. The optimal solution is obtained through a level traversal search algorithm with stop and cutting criteria. A copolymerization process taken from the literature is used to demonstrate the performance of the proposed instrumentation design technique.

Keywords: Unscented Kalman Filter, non-linear dynamic processes, sensor networks design

#### 1. Introducción

En las últimas décadas, el desarrollo de estrategias de estimación de estado para sistemas dinámicos ha mejorado la eficiencia y seguridad de los procesos industriales. Una técnica de estimación de estado recursiva muy conocida en sistemas dinámicos no lineales es el filtro de Kalman Unscented (UKF) presentando por Julier *et al.* (2000), el cual utiliza la Transformación Unscented (UT) para estimar la media y la covarianza de una variable aleatoria que se somete a una transformación no lineal y proporciona estimaciones que son precisas hasta el tercer orden.

Normalmente, las plantas de procesos químicos tienen numerosas variables que pueden ser medidas, sin embargo, medir todas ellas no es económica ni físicamente viable. Con frecuencia, los sensores se colocan de acuerdo a la experiencia previa y al juicio del ingeniero; esto puede causar un desempeño de proceso subóptimo, una disminución en la calidad de los productos y condiciones de operación inseguras. Estas deficiencias se evitan ubicando un conjunto óptimo de instrumentos. Bagajewicz (1996) definió que el problema de diseño de redes de sensores (PDRS) consiste en seleccionar el conjunto de las mediciones del proceso y las características de los instrumentos, y puede representarse como un gran problema de optimización combinatoria sujeto a restricciones.

Para sistemas no lineales (SNL), Singh y Hang (2006) desarrollaron un procedimiento que se ocupa de la compensación entre la observabilidad del sistema, el costo del sensor y la redundancia. A diferencia de otras estrategias, esta técnica no necesita linealizar ecuaciones de conservación y tiene la ventaja de ser manejable computacionalmente. Los autores argumentaron que un sistema dinámico no lineal con un alto grado de observabilidad proporciona estimaciones más precisas. En general, esto no es cierto. Se puede obtener un sistema con alta observabilidad y redundancia aumentando el número de sensores, pero las estimaciones pueden no ser precisas si la precisión de los instrumentos no es aceptable. Además, este enfoque no considera ni la influencia de la precisión de los sensores ni la técnica de estimación de estado utilizada.

Luego, Mohammadnia y Salahshoor, (2012) presentaron una estrategia de diseño de redes de sensores (DRS) que maximiza la precisión de las estimaciones del filtro UKF sujetas a restricciones de costo, confiabilidad y redundancia. Recientemente, Paul *et al.* (2017) formularon un PDRS que maximiza simultáneamente la eficiencia del sistema y la precisión de la estimación para un sistema de control basado en estimadores UKF. Utilizaron un vector de peso para asignar preferencias subjetivas a los errores de estimación de las variables medidas. La selección de los componentes del vector de peso no es una tarea trivial. Dependiendo del juicio del diseñador, se pueden obtener procesos más eficientes o mejores estimaciones.

La revisión de la literatura muestra que las formulaciones del PDRS para monitorear los estados de los SNL han recibido poca atención. Asimismo, los problemas de optimización formulados se han resuelto mediante algoritmos evolutivos, que brindan soluciones cercanas a las óptimas. No se han reportado investigaciones sobre la aplicación de metodologías que calculen la solución óptima de los problemas antes mencionados, ni que contemplen la perdida circunstancial de mediciones y su efecto sobre la precisión de las estimaciones.

Este trabajo presenta una nueva formulación del PDRS para SNL monitoreados usando UKF, y un método de solución para este problema. Se maximiza la precisión de las estimaciones considerando la pérdida de mediciones sujeto a restricciones presupuestarias y de observabilidad del sistema.

El resto del trabajo es estructurado de la siguiente forma. En la sección 2 sepresentan los conceptos de Observabilidad y el error de estimación global para SNL los cuales son calculados a través del Gramiano Empírico de Observabilidad (GEO) y la matriz de covarianza del UKF, respectivamente, luego se formulan los PDRS de maximización de la precisión sujeto a restricciones de costo y observabilidad bajo el escenario de pérdida de mediciones y se presentan los algoritmos de búsqueda para la resolución de dichos problemas. En la sección 3 se utiliza el proceso de copolimerización de Metil metacrilato (MMA) y vinil acetato (VA) para mostrar el desempeño de las formulaciones del PDRS y se analizan los resultados. Conclusiones y trabajos futuros son presentados en la sección 4.

#### 2. Materiales y métodos

2.1. Observabilidad y precisión en sistemas dinámicos no lineales

Consideremos la representación matemática general de un SNL:

$$\mathbf{x}_{t+1} = \boldsymbol{\chi}(\mathbf{x}_t, \, \mathbf{u}_t) + \mathbf{w}_t \tag{1}$$

donde  $\mathbf{x}_t \in R^J$  es el vector de estados del sistema,  $\mathbf{u}_t \in R^S$  el vector de entradas de control y perturbaciones y  $\mathbf{w}_t \in N(\mathbf{0}, \mathbf{Q}_{ts})$  es el vector de ruido del proceso en el intervalo de tiempo t, siendo  $\mathbf{Q}_{ts} \in R^{J,J}$  la matriz de covarianza de los ruidos proceso. La función  $\chi(.)$  es el modelo del proceso.

Además, para un RS dada, la cual es representada por el vector de variables binarias  $\mathbf{q} \in R^{I}$ , donde  $q_{i}$ = 1 si la *i*-ésima variable es medida, y  $q_{i} = 0$  si no es medida, el vector de mediciones en el intervalo t + 1,  $\mathbf{y}_{t+1}(\mathbf{q})$  es:

$$\mathbf{y}_{t+1}(\mathbf{q}) = \mathbf{H}\mathbf{q}(\mathbf{x}_{t+1}, \mathbf{u}_{t+1}) + \mathbf{v}_{t+1}(\mathbf{q})$$
 (2)

donde la función  $\mathbf{Hq}(.)$  es el modelo de las mediciones y el vector  $\mathbf{v}_{t+1}(\mathbf{q}) \in \mathrm{N}(\mathbf{0}, \mathbf{R}_{t+1}(\mathbf{q}))$ representa el ruido de las mediciones, siendo  $\mathbf{R}_t(\mathbf{q})$ una matriz diagonal. La dimensión del vector  $\mathbf{y}_{t+1}(\mathbf{q})$  es igual a  $\sum_{i=1}^{I} q_i = \alpha$ , donde  $\alpha \leq I$ , e *I* es la dimensión del conjunto  $\varphi$ , el cual contiene todas las posibles mediciones del sistema. La función  $\mathbf{Hq}(.)$  puede involucrar algunas o todas las variables  $\mathbf{x}_{t+1}$  y  $\mathbf{u}_{t+1}$ .

Uno de los métodos más utilizados para verificar la Observabilidad en SNL es el método de las derivadas de Lie, sin embargo para procesos químicos modernossu cómputo es dificultoso debido a la complejidad de su cálculo, el cual aumenta con el tamaño del sistema. Singh y Hanh, (2006) propusieron una técnica para la determinación de la Observabilidad en SNL sobre una zona de operación (t=1;...;*T*) a través del cálculo del rango del GEO. El procedimiento es más rápido y eficiente que el método basado en las derivadas de Lie y computacionalmente tratable para sistemas de tamaño considerable.

Primero, se calcula el GEO para la *i*-ésima variable medida  $\Theta_i$ , con i={1;...;*I*}. Cada elemento del GEO se determina a partir de datos de simulación, recopilados dentro de la región operativa. También puede ser calculado a partir de datos experimentales. Para esto, se requieren las trayectorias de salida  $\mathbf{y}_t$  para t={1;...;*T*} obtenidas a través de ensayos experimentales. Luego, el GEO para una RS dada se calcula como:

$$\mathbf{\Theta} = \sum_{i=1}^{I} \mathbf{q}_i \mathbf{\Theta}_i \tag{3}$$

Cabe destacar que la información contenida en dicha matriz representa un promedio de la Observabilidad en dicha región de operación. Luego,  $\lambda_1(\mathbf{q}) = \text{rango}(\mathbf{\Theta})$  y el SNL es Observable si:

$$\lambda_1(\mathbf{q}) = J \tag{4}$$

Singh y Hanh, (2006) expresaron que existe una relación entre la Observabilidad, la redundancia de las mediciones y la precisión de las estimaciones en SNL. Para un sistema Observable, mientras mayor es la redundancia delas mediciones, mayor es la precisión. Esta relación es solamente estructural, y no tiene en cuenta el método de estimación de estados ni la precisión de los instrumentos.

La técnica UKF es una de las técnicas de estimación de estados para SNL, como el descripto en las ecuaciones (1-2) que ha recibido mayor atención en los últimos años. Dado el vector de estado inicial  $\hat{\mathbf{x}}_0$  y la covarianza inicial de su error de estimación, P<sub>0</sub>, esta técnica recursiva estima  $\mathbf{x}_{t|t}$  y  $\mathbf{P}_{t|t}$  sobre el horizonte de tiempo t={1;...;T} basado en el conocimiento de la dinámica del sistema y de las mediciones. Primero, el filtro UKF predice  $\hat{\mathbf{x}}_{t|t-1}$  y  $\mathbf{P}_{t|t-1}$  usando las observaciones hasta el instante t-1. Luego, el vector de medición y<sub>t</sub> es procesado y estos valores son actualizados obteniendo  $\hat{\mathbf{x}}_{t|t}$  y  $\mathbf{P}_{t|t}$ .

Para una RS representada por el vector **q**, el error de estimación de la *j*-ésima variable de estado estimada  $\vartheta_j(\mathbf{q}) \forall j=1,...;J$  usando UKF es calculado de la siguiente forma:

$$\vartheta_j(\mathbf{q}) = \frac{1}{T} \sum_{t=1}^T [\mathbf{P}_{\mathbf{t}|\mathbf{t}}(\mathbf{q})]_j$$
(5)

Luego, el error global de estimación calculado como el promedio de los *J* errores de estimación es:

$$\lambda_2(\mathbf{q}) = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^{J} \vartheta j(\mathbf{q}) \tag{6}$$

#### 2.3. Problema de diseño de redes de sensores

El PDRS consiste en seleccionar un subconjunto de variables medidas que pertenecen al conjunto  $\varphi$ , las cuales permiten que se minimice el error global de estimación satisfaciendo restricciones de Observabilidad y costo. Además, se considera que cada variable del proceso puede ser medida por un potencial sensor, cuyo costo es $c_i$  y el vector de costo es: $\mathbf{c} = [\mathbf{c}_1, ..., \mathbf{c}_i, ..., \mathbf{c}_l]^{\mathrm{T}}$ .

$$Min \lambda_{2}(\mathbf{q})$$
s.t.
$$\lambda_{1}(\mathbf{q}) = J$$

$$\mathbf{c}^{T} \mathbf{q} \leq C^{*}$$
(7)

donde  $C^*$  es el presupuesto de instrumentación disponible. La RS obtenida al resolver el problema (7), llamado PDRS7, proporciona las estimaciones más precisas para un presupuesto dado.

## 2.3. Problema de diseño de redes de sensores robustas

En muchos casos, los sensores instalados para el monitoreo del proceso pueden fallar, afectando directamente la Observabilidad del sistema y la precisión de las estimaciones. Este inconveniente se puede salvar diseñando RSs robustas que contemplen la pérdida circunstancial de mediciones.

Una RS tiene un Grado de Observabilidad y Precisión, (GOP), GOP =  $\gamma$  si el sistema aún es observable cuando  $\gamma$  mediciones no están disponibles. En este caso existen  $\mu = (\alpha!)/(\gamma!(\alpha-\gamma)!)$  RS de dimensión  $(\alpha-\gamma)$ , que son capaces de observar el sistema. Cabe destacar que tanto las  $\alpha$ mediciones de la RS como las  $\alpha-\gamma$ de las RSs resultantes pertenecen al conjunto  $\varphi$ , que contiene todas las posibles mediciones. De esta manera el vector **q** es redefinido como el vector **q'** que contiene  $(\alpha-\gamma)$  elementos distintos de cero. Luego,  $\lambda_3(\mathbf{q'}) = \text{rango}(\Theta)$  y el SNL es Observable si:

$$\lambda_3(\mathbf{q}') = J \tag{8}$$

donde  $\lambda_3(\mathbf{q}')$  es calculado para todas las  $\mu$  configuraciones de RS posibles.

Del mismo modo el error de estimación de la *j*ésima variable de estado estimada cuando  $\gamma$ mediciones no están disponibleses:  $\vartheta_j(\mathbf{q}') = \frac{1}{T} \sum_{t=1}^{T} [\mathbf{P}_{t|t}(\mathbf{q}')]_j$  y el error global de estimación,  $\lambda_4(\mathbf{q}')$  es:

$$\lambda_4(\mathbf{q}') = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^{J} \vartheta j(\mathbf{q}') \tag{9}$$

Luego, el PDRS que minimiza  $\lambda_4(\mathbf{q}')$  para las  $\mu$  configuraciones de  $\mathbf{q}'$  resultantes, sujeto a restricciones de Observabilidad y costo es:

$$Min \Gamma \lambda_4(\mathbf{q}')$$
s.t.
$$\lambda_3(\mathbf{q}') = J$$

$$\mathbf{c}^{\mathsf{T}} \mathbf{q} \le C^*$$
(10)

donde  $\Gamma \lambda_4(\mathbf{q}')$ es el menor de los  $\lambda_4(\mathbf{q}')$  resultantes.

#### 2.4. Procedimiento de Resolución

Para resolver los PDRS 7 y10es utilizado el algoritmo de búsqueda transversal con criterios de corte, desarrollado por Nguyen y Bagajewicz, (2011) y mejorado por Rodriguez *et al.*, (2016). Este algoritmo consiste en explorar los nodos de un árbol de búsqueda, nivel por nivel. La cantidad de

nodos es  $2^{I}$ , y están agrupados en niveles de igual cantidad de sensores. Cada nodo representa un vector **q** y su costo es  $\theta = \mathbf{c}^{T} \mathbf{q}$ . Además, los nodos están ordenados de izquierda a derecha en orden creciente de costo.

Antes de analizar los criterios de corte para los nodos del árbol de búsqueda se establece el  $\mathbf{x}_0$ , y se simula el SNL para obtener las matrices  $\mathbf{\Theta}_i \forall i=1$ ; ...; *I*. Luego, se establece el límite superior de costo, *C*\*. Después de esto, se fijan las matrices  $\mathbf{R}_t$  y  $\mathbf{Q}_{ts}$ , se simula el SNL y se obtiene la trayectoria de las mediciones, Y para las *I* posibles variables. Finalmente se establecen el vector  $\hat{\mathbf{x}}_0$  y la matriz  $\mathbf{P}_0$  y un límite superior  $\lambda_2^*$  para  $\lambda_2(\mathbf{q})$ . Para el PDRS 7 este último valor se fija inicialmente como el error global de estimación del primer nodo que satisface los requisitos de diseño que lo preceden en el algoritmo de la Figura 1, y por lo tanto, la condición  $\lambda_2(\mathbf{q}) \leq \lambda_2^*$  se analiza a partir del nodo siguiente.

Luego, el algoritmo de búsqueda transversal explora los nodos del árbol nivel por nivel hasta que alguno de los criterios de corte se satisface. En la Figura 1 se muestra el algoritmo para la resolución del PDRS 7.



Figura 1. Algoritmo de Búsqueda PDRS 7

Finalmente los criterios de corte son los establecidos por Nguyen y Bagajewicz, (2011).

En el caso del PDRS 10 además de verificar la condición de Observabilidad del SNL, también deben verificarse las condiciones de costo  $\mathbf{c}^{\mathrm{T}}\mathbf{q} \leq C^*$ , de Observabilidad  $\lambda_3(\mathbf{q}') = J$ ,y de error global de las estimaciones  $\Gamma\lambda_4(\mathbf{q}')$  para las  $\mu$  combinaciones resultantes. De forma similar a lo establecido para la resolución del PDRS 7, el valor límite para  $\Gamma\lambda_4(\mathbf{q}')$  es igual al mínimo error de estimación del primer nodo que satisface los requerimientos de diseño que lo anteceden en el algoritmo de búsqueda de la Figura 2, por lo cual la condición  $\Gamma\lambda_4(\mathbf{q}') \leq \Gamma\lambda_4(\mathbf{q}')^*$  es verificada a partir del siguiente nodo.



Figura 2. Algoritmo de Búsqueda PDRS 10

#### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Proceso de Copolimerización

La Figura 3 muestra el diagrama de proceso utilizado como Caso de Estudio para evaluar la metodología de localización óptima de sensores propuesta. Este proceso de Copolimerización de comonómeros MMA y VA comprende 3 unidades principales, el Reactor, el Separador y el Tanque Caliente y fue usado para evaluar el desempeño de un UKF por Galdeano *et al.* (2011). Está representado por un modelo matemático de primeros principios que incluyen los balances de masa y energía en el Reactor y el balance de masa en el Separador y el Tanque Caliente. Los detalles del modelo se pueden encontrar en el trabajo de Ogunnaike y Ray, (1994).

La corriente de alimentación F1 que contiene los monómeros MMA y VA, el iniciador azoisobutironitrilo (AIBN), el disolvente benceno (B) y el agente de transferencia de cadena (CTA) acetaldehído se mezcla con la corriente de reciclo F2, formando la corriente de alimentación del reactor F3. Esta corriente también puede contener inhibidores como m-dinitrobenceno (Inh). La formación del polímero se realiza en el reactor, la corriente F4 que contiene el polímero formado sale de este equipo y entra en la siguiente unidad donde se separa el producto (corriente F6) de los monómeros no reaccionados y el disolvente (corriente F7). Una parte de esta corriente, (F8), sale del proceso a través de la purga, y el resto, (F9), se almacena en el Tanque Caliente. La corriente F5 corresponde a los servicios auxiliares. La notación de las variables de estado que describen el sistema, junto con sus unidades son mostradas en la Tabla 1.

#### Tabla 1. Variables de Estado

Variables	Notación	Unidad
Concentración Molar de MMA en el Reactor	C <sub>MMA</sub>	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de VA en el Reactor	$C_{VA}$	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de AIBN en el Reactor	C <sub>AIBN</sub>	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de B en el Reactor	$C_B$	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de CTA en el Reactor	C <sub>CTA</sub>	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de Inhen el Reactor	C <sub>Inh</sub>	kmol/m <sup>3</sup>
Temperatura en el Reactor	$T_R$	К
Composición del Copolímero (MMA)	$\beta_{MMA}$	kmol/m <sup>3</sup>
Composición del Copolímero(VA)	$\beta_{VA}$	kmol/m <sup>3</sup>
Momento de orden cero	$\psi_0$	kmol/m <sup>3</sup>
Momento de primer orden	$\psi_1$	kg/m³
Momento de segundo orden	$\psi_2$	kg²/ kmolm³
Concentración Molar de MMA en el Separador	C <sub>MMA,S</sub>	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de VA en elSeparador	$C_{VA,S}$	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de AIBN en el Separador	C <sub>AIBN,S</sub>	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de B en elSeparador	$C_{B,S}$	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de CTA en elSeparador	C <sub>CTA,S</sub>	kmol/m <sup>3</sup>

Congreso Latin	oamericano d	le Ingeniería y	v Ciencias	Aplicadas
(	CLICAP 2022	- San Rafael,	Mendoza-	Argentina

Concentración Molar de Inhen el Separador	C <sub>Inh,S</sub>	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de MMAen el Tanque Caliente	С <sub>ММА,Н</sub>	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de VAen elTanque Caliente	$C_{VA,H}$	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de AIBN en el Tanque Caliente	C <sub>AIBN,H</sub>	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de B en elTanque Caliente	$C_{B,H}$	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de CTA en elTanque Caliente	$C_{CTA,H}$	kmol/m <sup>3</sup>
Concentración Molar de Inh en el Tanque Caliente	C <sub>Inh,H</sub>	kmol/m <sup>3</sup>
Temperatura de la Camisa	Tj	К
Velocidad de Producción de Polímero	G <sub>pi</sub>	Kg/min

Las variables de entrada de control son,  $u = [F1, Tj, \xi]$ , donde  $\xi$  es la relación de purga.



Figura 3. Proceso de Copolimerización

Luego, las expresiones de los balances de masa y momento en el reactor son:

$$dC_k/dt = \left[ \left( C_{k,f} - C_k \right) / \tau_r \right] + \phi_{C_k}$$
(11)

$$d\beta_l^*/dt = \left[ \left( \beta_{l,f}^* - \beta_l^* \right) / \tau_r \right] + \phi_{\beta_l^*}$$
(12)

$$d\zeta_m/dt = \left[ (\zeta_{m,f} - \zeta_m)/\tau_r \right] + \phi_{\zeta_m}$$
(13)

donde k= MMA, VA, AIBN, B, CTA, INH; l= MMA, VA; m= 0, 1, 2, el subíndice f corresponde a la corriente de alimentación,  $\tau_r$  es el tiempo de residencia en el reactor, y  $\phi_{C_k}$ ,  $\phi_{\beta_l^*}$ ,  $\phi_{\zeta_m}$  son las velocidades de reacción.

Además, el balance de energía en esta unidad es:

$$\begin{aligned} & dT_r/dt \\ &= \left[ (T_{r,f} - T_r) / \tau_r \right] \\ &+ \left[ \begin{pmatrix} -\Delta H_{paa} k_{paa} C_{MMA} C_{MMA}^* + \\ -\Delta H_{pba} k_{pba} C_{MMA} C_{VA}^* \end{pmatrix} / \rho_r C_{p,r} \right] \end{aligned}$$

$$+ \left[ \frac{\left(-\Delta H_{pab} k_{pab} C_{VA} C_{MMA}^{*} + -\Delta H_{pbb} k_{pbb} C_{VA} C_{VA}^{*}\right)}{\rho_r C_{p,r}} - \left[ U_r A_r (T_r - T_{ja}) / V \rho_r C_{p,r} \right]$$

$$(14)$$

En el modelo anterior,  $C^*_{MMA}$  y  $C^*_{VA}$  son concentración global de los radicales conMMA y VA como unidades terminales respectivamente,  $\rho_r$ y  $C_{p,r}$  representan la densidad y la capacidad calorífica de la mezcla de reacción, además  $\Delta H_{paa}$ ,  $\Delta H_{pba}$ ,  $\Delta H_{pab}$  y  $\Delta H_{pbb}$  son las entalpías de reacción,  $k_{paa}$ ,  $k_{pba}$ ,  $k_{pab}$  y  $k_{pbb}$  son los parámetros cinéticos de las reacciones de propagación, a=MMA, b=VA,  $U_r$ es el coeficiente de transferencia de calor,  $A_r$ es el área de transferencia de calory V es el volumen del reactor. Las expresiones matemáticas para los balances de masa en el Separador y en el Tanque Caliente son similares a las expresadas en la ecuación11.

Las concentraciones y la conversión son determinadas por espectroscopia, los pesos moleculares se calculan a partir de los datos de dispersión deluz estática/de múltiples ángulos, con un tiempo de retardo menor al tiempo de muestreo de 5 minutos (Salas *et al.* 2018).

Si todas las variables son medidas, el modelo de las mediciones es:

$=T_{\mathrm{R}}$	(15)
-------------------	------

 $\mathbf{y}_2 = T_{\mathrm{J}} \tag{16}$ 

$$y_3 = Gpl$$
 (17)  
 $y_4 = h^2/(h^2)$  (18)

$$y_4 = \varphi_{2i}(\varphi_1)$$
 (18)  
 $y_2 = Cni = 5;...; 10$  (19)

$$y_{11} = \lambda MMA (\lambda MMA + \lambda VA)$$
(20)

donde  $p = C_{MMA}$ ;  $C_{VA}$ ;  $C_{MMA,S}$ ;  $C_{VA,S}$ ;  $C_{MMA,H}$ ;  $C_{VA,H}$ ,  $\psi$ 2 es el momento de segundo orden,  $\psi$ 1 es el momento de primer orden,  $\lambda MMA$  y  $\lambda VA$  son la composición de MMA y VA en el copolímero respectivamente.

Las variables del proceso que pueden ser medidas y los costos de los sensores para su medición son mostrados en la Tabla 2.

#### Tabla 2. Costo de los sensores

Variables	Notación	Costo
Temperatura del reactor	<b>y</b> 1	1
Temperatura de la camisa	<b>y</b> 2	1
Velocidad de Producción de Polímero	<b>y</b> 3	10
Peso molecular medio ponderado	<b>y</b> 4	40
Concentración molar de MMA en el reactor	<b>y</b> 5	50
Concentración molar de VA en el reactor	<b>y</b> 6	50

Concentración molar de MMA en el separador	<b>y</b> 7	50
Concentración molar de VA en el separador	<b>y</b> 8	50
Concentración molar de MMA en el T.C.	Уэ	50
Concentración molar de VA en el T.C.	<b>y</b> 10	50
Conversión Total	<b>y</b> 11	50

Los elementos de la matriz de covarianza de ruido de las mediciones  $\mathbf{R}_t$  se establecen de acuerdo con la instrumentación del reactor de polimerización. La precisión de los instrumentos se fija en 99% para y<sub>1</sub> e y<sub>2</sub>, 95% para y<sub>3</sub> y 92% para y<sub>4</sub> a y<sub>11</sub>. Además,  $\mathbf{Q}_{ts}$  se ajusta mediante corridas preliminares de filtros utilizando el modelo de medidas completo. Suponiendo que los ruidos de proceso tienen una distribución Gaussiana, los valores diagonales de  $\mathbf{Q}_{ts}$  se calculan como pequeños porcentajes de  $\mathbf{x}_0$  para garantizar que el modelo de proceso capture de manera confiable la dinámica del sistema.

Debido a los requisitos de operación,  $G_{pi}$  se lleva de 0,408 kg / min a 0,444 kg / min durante el horizonte de tiempo, 300 min. Se supone que las condiciones iniciales **x**<sub>0</sub> y **P**<sub>0</sub> son conocidas para la inicialización del UKF. Es decir, **x**<sub>0</sub> está muy cerca del estado estable inicial y, por lo tanto, los elementos diagonales de **P**<sub>0</sub> son pequeños. El vector **x**<sub>0</sub> es [0.2535, 5.8386, 0.0020, 2.7575, 0.3663, 0, 353.43, 0.8223, 0.4180, 0.0054, 119.71, 4.18 \* 10<sup>6</sup>, 0.2536, 5.8386, 0.0020, 2.7575, 0.3664, 0, 0.3156, 7.2667, 0, 3.4320,0, 0, 336,15, 0,408]. Con respecto a los parámetros del UKF, estos son: a = 1; b = 2; c = 0; d = 0 y el número de los puntos sigma son 53.

La trayectoria de las mediciones completa,  $\mathbf{Y} = [\mathbf{y0}, \mathbf{y1}, \mathbf{y2},..., \mathbf{yh-1}]$ , siendo h = 300 min, se generó mediante simulación dinámica del proceso, teniendo en cuenta que se incorporaron ruidos de proceso y las acciones de control (**u**).

#### 3.2. Resultados obtenidos

Se corrieron los PDRS 7 y 10 para diferentes presupuestos de instrumentación y GOP=1, mientras que los problemas de optimización planteados fueron resueltos con los algoritmos de las Figuras 1 y 2 respectivamente. Los resultados para el PDRS para distintos presupuestos de instrumentación son mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados PDRS 7

Presupuesto	Solución	Costo
-------------	----------	-------

150	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 3 <b>y</b> 4 <b>y</b> 11	102
250	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 3 <b>y</b> 4 <b>y</b> 5 <b>y</b> 7 <b>y</b> 11	202
350	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 3 <b>y</b> 4 <b>y</b> 5 <b>y</b> 7 <b>y</b> 8 <b>y</b> 9 <b>y</b> 11	302

Como puede observarse en la tabla anterior un aumento en el límite para el presupuesto de instrumentación modifica las solucionesobtenidas al resolver el PDRS 7. La solución que satisface las restricciones de Observabilidad y Costo para  $C^* = 150$  y minimiza el error de estimación es RS = [y<sub>1</sub> y<sub>2</sub> y<sub>3</sub> y<sub>4</sub> y<sub>11</sub>] y su costo es de 102. Luego, la solución obtenida para un límite en el presupuesto de instrumentación de 250 es RS=[y<sub>1</sub> y<sub>2</sub> y<sub>3</sub> y<sub>4</sub> y<sub>5</sub> y<sub>7</sub> y<sub>11</sub>], cuyo costo es 202 y el error de estimación un 29.7% menor. Al aumentar el límite de presupuesto en el problema de diseño a 350, la solución obtenida fue RS = [y<sub>1</sub> y<sub>2</sub> y<sub>3</sub> y<sub>4</sub> y<sub>5</sub> y<sub>7</sub> y<sub>8</sub> y<sub>9</sub> y<sub>11</sub>], cuyo costo es de 302 y el  $\lambda_2$  es un 36.0% menor al de la primera.

Luego se resolvió el PDRS 10 para un GOP=1. Las soluciones difieren en Costo y en los sensores seleccionados con respecto a las obtenidos al resolver el problema anterior. Como se puede ver en la Tabla 4, el sensor  $y_{10}$ de costo 50 reemplaza en el vector solución al sensor  $y_3$  decosto 10. Esto es necesario, ya que ante la pérdida circunstancial de cualquier medición, las RS mostradas en la Tabla 3 no satisfacen la Observabilidad del sistema.

Tabla 4. Resultados PDRS 10

Presupuesto	Solución	Costo
150	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	142
250	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 4 <b>y</b> 5 <b>y</b> 7 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	242
350	<b>y</b> 1 <b>y</b> 2 <b>y</b> 3 <b>y</b> 4 <b>y</b> 5 <b>y</b> 7 <b>y</b> 9 <b>y</b> 10 <b>y</b> 11	302

Finalmente se realizó un análisis de sensibilidad modificando aleatoriamente el  $x_0$  y los valores diagonales de la matriz  $Q_{ts}$  en un rango de  $\pm 15\%$  y las soluciones obtenidas no difieren de la mostradas en las Tablas 3 y 4.

#### 4. Conclusiones

En este trabajo se presentaron nuevas estrategias de diseño de redes de sensores para monitorear procesos dinámicos no lineales cuando uno o más sensores pueden fallar.

Primero se formuló el PDRS de mínimo error global de estimación con restricciones de Observabilidad y Costo. Luego se definió el GOP como la cantidad de sensores que pueden estar temporalmente no disponibles mientras el sistema sigue siendo observable y se formuló un PDRS robusto que contempla esta definición. Los problemas formulados fueron resueltos utilizando un algoritmo de búsqueda transversal con criterio de corte. Los requerimientos de diseño son evaluados de forma secuencial y en orden creciente de carga computacional.

Se realizó un análisis de sensibilidad que tiene en cuenta posibles cambios en las condiciones iniciales, en los elementos de la matriz de ruido del proceso y las trayectorias de las medidas para verificar la robustez de la técnica de instrumentación propuesta. La metodología de DRSs se puede adaptar fácilmente a los procesos monitoreados por otros Filtros Kalman no lineales. Además, el problema de actualizar la RS de una planta de procesos se puede abordar modificando las restricciones del problema de optimización propuesto.

El desarrollo de nuevos índices de desempeño para evaluar las RSs, como así también el desarrollo de algoritmos híbridos están actualmente bajo investigación.

#### 5. Referencias

Bagajewicz, M. (1997). *Design and retrofit of sensornetworks in process plants*, AIChE J. 43 (9) 2300–2306.

Galdeano, R.; Astesuain, M.; Sánchez, M. (2011) Unscented transformation based filters: Performance comparison analysis for the state estimation in polymerization processes with delayed measurements, Macromol. React. Eng.5 (7–8) 278–293. Mohammadnia, V.; Salahshoor, K.A. (2012). *New* comprehensive sensor networkdesign methodology for complex nonlinear process plants, Iranian J.Chem.Eng. 31 (3) 145–156.

Nguyen, D. Bagajewicz, M.J. (2011). *New efficient* breadth-first/level traversal treesearch method for the design and upgrade of sensor networks, AIChE J. 57(5) 1302–13029.

Ogunnaike, B.A.; Ray, W.H. (1994) *Process Dynamics, Modeling and Control*, Oxford University Press, Oxford, UK.

Paul, P.; Bhattacharyya, D.; Turton, R.; Zitney, S.E. (2017), Nonlinear dynamic model based multi objective sensor network design algorithm for a plantwithan estimator-based control system, Ind. Eng. Chem. Res. 56 (26) 7478–7490.

Rodriguez,L.; Cedeño, M.; Sánchez, M. (2016) *Optimal sensor network upgrade forfault detection using principal component analysis*, Ind. Eng. Chem. Res. 55 (8) 2359–2370.

S. Julier, J. Uhlmann, H.F. Durrant-Whyte, (2000).A new method for the nonlineartransformation of means and covariances in filters and estimators, IEEETrans. Autom. Control 45 (3) 477–482.

Salas, S.D y otros (2018).*Framework design for* weight-average molecular weightcontrol in semibatch polymerization, Control Eng. Pract. 78, 12– 23.

Singh, A.K.; Hahn, J. (2006).*Sensor location for stable nonlinear dynamic systems:multiple sensor case*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 3615–3623.

# 28TCQA - Recubrimientos precursores del componente mineral óseo obtenido por deposición electroforética.

# Precursor coatings of the bone mineral component obtained by electrophoretic deposition

Gisela Alejandra Quiroga<sup>1,2</sup>, María José Santillán<sup>2</sup>

- 1. CONICET.
- 2. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (UNCuyo)
- 3. email: lieca@mendoza-conicet.gob.ar

#### Resumen

El diseño y fabricación de materiales poliméricos bioactivos para ingeniería de tejidos es un área de creciente interés, particularmente debido a la versatilidad que ofrecen los materiales poliméricos (Clavijo et al 2016). La deposición electroforética (EPD – Electrophoretic Deposition) de polímeros y cerámicas es una interesante técnica aplicada al desarrollo de nuevos biomateriales. En este trabajo, se ha utilizado un polímero sintético biodegradable como la polí(e-caprolactona) (PCL), para preparar mezclas con Bioglass® (BG), un biovidrio de conocida capacidad bioactiva, que puede promover sobre su superficie la formación de una fase activa de hidroxiapatita (el componente mineral óseo) cuando está inmerso en un fluido corporal simulado (SBF – Simulated Body Fluid). Se utilizó la mezcla de PCL y BG para obtener un recubrimiento compuesto depositado por EPD sobre acero inoxidable. Estudios de microestructura (FTIR y MEB) revelaron una buena distribución de las partículas de BG en la matriz polimérica del recubrimiento compuesto. Ensayos *In Vitro* realizados por inmersión en SBF en diferentes periodos de tiempo demostraron la gran bioactividad del recubrimiento.

Palabras clave: Recubrimiento bioactivo, Deposición electroforética, Biopolímeros

#### Abstract

Design and fabrication of bioactive polymeric materials for tissue engineering is a growing interest area, particularly due to the versatility that offer the polymeric materials (Clavijo *et al* 2016). Electrophoretic Deposition (EPD) of polymers and ceramics is one of the most interesting features applied to the development of new biomaterials. In this work, biodegradable synthetic polymer such as poly(e-caprolactone) (PCL) has been used for preparing mixes with a bioactive material. Bioactive glass (BG) is a well-known material that can promote on its surface the formation of an active phase of hydroxyapatite (the bone mineral component) when is soaked in simulated body fluid (SBF). The mix of PCL y BG, was used to obtain a composite coating deposited by EPD on stainless steel. Studies of the microstructure (FTIR and SEM) revealed a well distribution of BG particles on the polymeric matrix of the composite coating. *In vitro* test was carried out by immersion on SBF for different periods of times, showing high bioactivity on coating.

Keywords: Bioactive Coating, Electrophoretic Deposition, Biopolymers.

#### 1. Introducción

La deposición electroforética (EPD), es una técnica simple, de bajo costo para obtener recubrimientos a temperatura ambiente (Santillán et al., 2009). En los recubrimientos compuestos para aplicaciones ortopédicas se combina un material bioactivo como el Bioglass® 45S5 (BG) con un polímero biodegradable como la poli(εcaprolactona) (PCL). El BG promueve la bioactividad debido a la formación de una fase de hidroxiapatita (HA) sobre su superficie mientras que el polímero actúa de soporte y evita el proceso de densificación del recubrimiento, al mismo tiempo es un potencial material para la liberación controlada de principios activos, de fármacos, etc. En este trabajo se propone obtener un recubrimiento compuesto de PCL y BG, sobre acero inoxidable mediante la técnica EPD. El recubrimiento compuesto deberá presentar una bioactividad sostenible en el tiempo, para lo que se indagará sobre parámetros del proceso de EPD (tasa de deposición, espesor optimo, etc.) como así también conocer el desarrollo bioactivo del recubrimiento a lo largo del tiempo.



Figura 1. Fotografía de la celda de EPD y fuente utilizadas.

#### 2. Materiales y métodos

**Materiales:** Los recubrimientos obtenidos electroforéticamente se prepararon usando un biovidrio en polvo (Bioglass® 45S5, BG) cuya composición es 24,5Na<sub>2</sub>O-24,5CaO-6P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (% masa), con un tamaño de partícula promedio de ~5 $\mu$ m.

Se utilizó una poli-ε-caprolactona (PCL) sintética y modificada superficialmente con propiedades bioactivas mejoradas. Para la síntesis y modificación se trabajó en colaboración con el Dr. Mario Ninago, la PCL se sintetizó mediante técnicas de polimerización anionica y de vacío. Para la modificación de la PCL sintetizada se utilizó anhídrido maleico. La PCL sintética presentó valores de Mn=25.800 g.mol<sup>-1</sup> y Mn/Mw=1,58 (Ninago *et al.*, 2019). **Preparación de la suspensión:** se utilizó como solvente acetona pura donde se disolvió a la PCL y se adicionó BG para obtener una relación másica PCL/BG de 0,4.

Deposición Electroforética: Los ensayos de EPD se llevaron a cabo en una celda electroforética conectada a una fuente regulable (ATTEN modelo TPR3020S), (Figura 1). La distancia entre electrodos se mantuvo constante a 1 cm, las deposiciones resultaron ser anódicas. En la Figura 2, se esquematiza la celda de EPD utilizada, donde se muestra la dirección que adquieren las partículas por acción del campo eléctrico aplicado y la manera en cómo se va conformando el recubrimiento sobre el sustrato metálico. Antes de la deposición, los sustratos de acero fueron desengrasados con una solución conteniendo etanol y seguidamente se sometieron a un lavado ultrasónico por 20 min, luego se lavaron en agua destilada y se secaron en aire a temperatura ambiente. Se realizaron deposiciones en distintas condiciones, de tiempo 1; 2,5 y 4 min y voltaje 5, 8, 12 y 20 V.

Finalmente, la tasa de deposición se calculó por diferencia de peso entre el sustrato metálico (mg) y el sustrato con recubrimiento dividido por el área efectiva de deposición ( $cm^2$ ).

**Caracterización de los recubrimientos:** Se caracterizaron químicamente mediante espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y microestructuralmente por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), este microsopio permite realizar el análisis dispersivo en energía (EDS). Para la identificación de fases cristalinas de composiciones simples o complejas, se utilizó Difracción de rayos X (DRX).



Figura 2. Esquema de la conformación del recubrimiento en la celda de deposición.

**Ensayo de Bioactividad**: Los estudios de bioactividad se realizaron *in vitro* de acuerdo al protocolo propuesto por Kokubo y Takadama (2006), para el que se utilizó un fluido corporal simulado (SBF) que contiene iones en

concentraciones similares a la del plasma sanguíneo. El ensayo se realizó en recipientes de polietileno donde se colocó la muestra y SBF. Durante el periodo de inmersión 7, 21, y 28 días los recubrimientos se mantuvieron a temperatura constante de  $37\pm0.5$  °C.

#### 3. Resultados y Discusión

En la Figura 3, se observan las tasas de EPD obtenidas. Para todas las condiciones de tiempo, las tasas de deposición aumentan con el aumento del voltaje aplicado. Como menciona Besra y Liu (2007) la deposición es un proceso cinético, si el voltaje es demasiado alto las partículas tienen menos tiempo para ordenarse al conformar el depósito, por lo tanto, el empaquetado de partículas se ve afectado con una reducción posterior en la homogeneidad del recubrimiento y un incremento en los defectos estructurales. Además, altos potenciales también dejan turbulencia en la suspensión que puede dañar el recubrimiento final y podría corroer los electrodos metálicos. En este estudio, todos los recubrimientos, incluso para los obtenidos con los mayores voltajes, mostraron tener buena apariencia superficial, observándose un depósito homogéneo, continuo У sin considerable porosidad, no observándose corrosión a simple vista. El resultado de un mal empaquetamiento de las partículas que conforman el recubrimiento por el alto voltaje aplicado no estaría sucediendo, posiblemente debido a la naturaleza de la suspensión donde el solvente utilizado es acetona. El tiempo también afecta la tasa de deposición, un incremento en el tiempo aumenta la masa depositada, y con él el espesor del recubrimiento. Para el rango de tiempo estudiado en todas las condiciones de voltaje, el efecto del recubrimiento actuando como una capa de aislamiento (y la consecuente reducción de la corriente eléctrica de deposición) no sucede ya que la tasa de deposición siempre aumentó al aumentar el tiempo (Dor et al., 2009).



## Figura 3. Tasa de deposición de recubrimientos obtenidos con distintas condiciones de tiempo y voltaje.

El análisis por FTIR realizado a uno de los recubrimientos se muestra en la Figura 4. junto con el mismo análisis para BG y PCL puros. En el espectro de la PCL se pueden observar bandas de absorción a 2960 cm<sup>-1</sup> y 2865 cm<sup>-1</sup> características de los enlaces C-H. En 1724 cm<sup>-1</sup> se observa la presencia de una banda fuerte y aguda debido a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (>C=O) y en 732 cm<sup>-1</sup> una pequeña banda atribuida a la vibración de flexión de los grupos -(CH<sub>2</sub>)n con n > 4 (Ninago et al., 2013), (Ninago et al., 2015). Las vibraciones de estiramiento C-O-C producen picos en 1233, 1107 y 1042 cm<sup>-1</sup> y las bandas en 1160 y 1290 cm<sup>-1</sup> se asignaron a C-O y C-C que se extienden en la fase amorfa y cristalina, respectivamente (Milovac et al., 2014), (Elzubair et al., 2006). En el caso del BG, se observaron señales a 1043 cm<sup>-1</sup> y 924 cm<sup>-1</sup> correspondientes a una banda asimétrica y estrecha asociada a los enlaces Si-O-Si, que son sus señales más características (Filho et al., 1996).

En la Figura 5, se esquematiza el recubrimiento obtenido por EPD, compuesto por BG y PCL. De acuerdo a las densidades de la PCL (1,146 g.cm<sup>-3</sup>) y la del BG (2,7 g.cm<sup>-3</sup>), la densidad del recubrimiento resultará de una combinación de ambas. Es así que se puede definir una densidad promedio como:



Figura 4. Espectros FTIR para recubrimiento compuesto PCL/BG, y precursores PCL pura y BG (45S5) puro.

$$\rho_{\text{prom}} = \frac{(x+y)*\rho_{\text{PCL}}*\rho_{\text{BG}}}{x*\rho_{\text{BG}}+y*\rho_{\text{PCL}}}$$
(1)

Donde "x" es la cantidad de PCL e "y" la cantidad de BG, en el recubrimiento. La relación x/y se define como  $R_{depos}$ , y podemos decir que recubrimientos que presenten menores  $R_{depos}$  (mayor contenido de BG) serán más densos que aquellos que presenten mayores  $R_{depos}$  (mayor contenido de PCL). De acuerdo a la propuesta de Yang *et al.* (2015), el espesor del recubrimiento homogéneamente empaquetado está determinado por la siguiente ecuación:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho_{prom} \times S_d}$$
(2)

Donde d es la longitud del espesor del recubrimiento (cm),  $\Delta m$  la diferencia de masa del sustrato antes y después de la deposición (mg) y S<sub>d</sub> la superficie de deposición (cm<sup>2</sup>). Por lo que la tasa de deposición y la  $\rho_{prom}$  del recubrimiento determinarán de forma directa el espesor del mismo. Recubrimientos con mayor contenido de BG, más densos, presentarán menores espesores que aquellos que presenten mayor contenido de PCL (en cantidades relativas).



Figura 5. Esquema del recubrimiento compuesto y espesor.

Las características de los materiales y morfología de los recubrimientos se estudiaron mediante MEB. En la Figura 6, se muestran macrografías ópticas y micrografías MEB del sustrato metálico y recubrimiento obtenido por EPD. Como puede observarse, el recubrimiento presentó una apariencia homogénea, sin porosidades y la ausencia de fisuras, confirmando la efectividad del proceso de deposición. Por otra parte, las micrografías MEB referidas al sustrato metálico (ampliación de la región superior de las fotografías), mostraron una morfología típica asociada a sustratos metálicos de acero (Pashaeiyan et al., 2011). En relación al recubrimiento, se observó una superficie compacta con una buena dispersión de las partículas de BG en la matriz de PCL. En este sentido, Zhitomirsky et al. (2009) reportaron resultados similares durante el estudio de compuestos BG/polímero obtenidos por EPD.



Figura 6. Fotografía y micrografías MEB a (3000x) del sustrato metálico y recubrimientos obtenidos por EPD.



Figura 7. Micrografías MEB a (3000x) del recubrimiento inmerso en SBF por 28 días.

En la Figura 7, se observan las micrografías obtenidas del recubrimiento luego de 28 días de inmersión en SBF. Se observan depósitos con formas microgranulares (similar a los cristales de HA) que se unen formando una capa con morfología similar a la de una "planta de coliflor" (cauliflower).



Figura 8. Espectro EDS del recubrimiento luego de la inmersión en SBF por 28 días.

Las estructuras observadas en las micrografías dan cierta rugosidad a la superficie, la cual generalmente mejoraría la adhesión y proliferación celular ya que las células son sensibles y responden de distinta manera a la topografía superficial (Deligianni et al., 2001). Mayores magnificaciones muestran estructuras similares a la forma de "dientes de león" atribuidas a una forma policristalina de la HA (Milovac et al., 2014). El espectro EDS correspondiente (Figura 8) indica la presencia de O, Mg, y sobre todo Ca y P, lo que estaría induciendo la formación de un compuesto con calcio-fosfato (Ca-P) El precipitado forma una densa capa sobre la superficie del recubrimiento. Similares morfologías en recubrimientos compuestos a base de BG han sido reportadas por otros autores (Roohni-Esfahani et al., 2011), (Quiroga et al., 2018) y consiste en partículas en forma de plato de ~ 0,5  $\mu$ m de largo y ~ 0,1  $\mu$ m de espesor (Milovak et al., 2014), (Roohani-Esfahani et al., 2011). Los precipitados mencionados forman una densa capa sobre la superficie del recubrimiento.

El SBF es una solución sobresaturada de fosfato cálcico y su estímulo químico puede activar la nucleación de minerales bioactivos, incluidos los grupos  $PO_4^{3-}$  y  $CO_3^{2-}$ . La inducción de la bioactividad puede llevarse a cabo por grupos cargados negativamente. En particular, se sabe que la formación de silanol (-Si-OH) en la superficie de partículas de BG es beneficiosa para la nucleación de productos bioactivos. Estos grupos cargados negativamente atraen el Ca<sup>2+</sup> que a su vez crea los sitios con carga positiva para absorber  $PO_4^{3-}$  y  $CO_3^{2-}$  del SBF. Este proceso puede eventualmente conducir a la formación de una capa de fosfato en la superficie (Yazdimamaghani et al., 2015). La capa depositada en la superficie de todas las muestras tuvo tiempo suficiente para nuclearse y crecer durante la inmersión sin debilitar el recubrimiento.

En la Figura 9. se muestra el difractograma de rayos X para el recubrimiento luego de 28 días de inmersión en SBF. Dicho espectro revela la presencia de picos de difracción asociados a una fase de HA, una señal aguda e intensa asociada a la HA presente en el recubrimiento aparece para un valor de 2 $\Theta \sim 31.8^{\circ}$ .

Además, se detectaron otros planos de difracción característicos de la HA, - (200), (211), (221) y (203) – lo que confirma la efectividad del proceso de mineralización que presentan los recubrimientos obtenidos (Cordero-Arias et al., 2015) (Miola et al., 2015). La presencia de las distintas reflexiones que identifican a la HA permite confirmar que los recubrimientos de BG/PCL son favorables para la nucleación y precipitación de HA. Es importante destacar la ausencia de picos de acero inoxidable (sustrato) lo que corrobora el éxito de la metodología de deposición empleada.



Figura 9. Espectros de difracción de rayos X para recubrimiento luego de inmersión en SBF durante 28 dias.

El análisis EDS del recubrimiento luego de 7, 21 y 28 días de incubación en SBF, permitió determinar una relación Ca/P de  $\sim$  1,8, la cual está muy próxima al valor de la HA estequiométrica. Dicha relación se mantuvo más o menos constante para todos los días de inmersión como puede verse en la Tabla 1.

## Tabla 1. Relación Ca/P de los recubrimientos luego de su inmersión en SBF.

	Días Inmersión en SBF		
	7	21	28
Relación Ca/P	1,81	1,79	1,80

La formación de minerales bioactivos en la superficie de las muestras sumergidas durante la inmersión en la solución SBF se puede evidenciar por: (1) su configuración tipo coliflor-brócoli, (2) de los elementos Ca y P en el análisis EDS y su relación (Ca/P), (3) existencia de picos de difracción de rayos X asociados a una fase de HA (2 $\Theta \sim 31,8^\circ$ , 2 $\Theta \sim 26^\circ$ ). Confirmando que los recubrimientos son favorables para la nucleación y precipitación de HA a largo plazo (28 días).

#### 4. Conclusiones

Mediante el empleo de la técnica de EPD fue posible desarrollar un recubrimiento consolidado de materiales bioactivos como el BG. La presencia de PCL en el recubrimiento permitió evitar el tratamiento final tradicional de sinterizado, (necesario para consolidarlo), evitando así las altas temperaturas características de este tratamiento que hacen que el BG pierda su capacidad bioactiva. El BG adquirió carga negativa en la suspensión y su dirección fue hacia el ánodo, la deposición de PCL fue posible al adherirse a las partículas de BG, ya que por tratarse de un polímero neutro no se espera que desarrolle carga. En todas las condiciones de EPD estudiadas se obtuvieron apreciables tasas de material depositado lo que determina espesores considerables. Los recubrimientos resultaron ser microestructuralmente homogéneos, sin presencia de fisuras ni de porosidades, lo que determinó una buena adherencia al sustrato metálico. El ensayo de bioactividad corroboró la formación de una capa cristalina de HA, similar a la fase mineral del hueso, que permaneció en el tiempo sin pérdida a largo plazo. Por lo que se concluye que el espesor calidad del recubrimiento lo hacen y potencialmente prometedor para aplicaciones en biomedicina.

#### 5. Referencias

Clavijo S., Membrives S., Quiroga G., Boccaccini A.R., Santillán, M.J. (2016) *Electrophoretic deposition of chitosan/Bioglasss and chitosan/Bioglass®/TiO2 composite coatings for bioimplants*, Ceramics International 42; 2023-2028.

Santillán M.J.; Caneiro A.; Quaranta N.; Boccaccini A.R. (2009) Electrophoretic deposition of La0.6Sr0.4Co0.8Fe0.2O3– $\delta$  cathodes on Ce0.9Gd0.1O1.95 substrates for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC), Journal of the European Ceramic Society 29 (6); 1125-1132. Kokubo, T.; Takadama, H. (2006) *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* Biomaterials 27 (15); 2907-2915.

Besra, L.; Liu, M. (2007) A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) Progress in Materials Science 52 (1); 1-61.

Dor, S.; Rühle, S.; Ofir, A.; Adler, M.; Grinis, L.; Zaban, A. (2009) *The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO2 nanoparticle agglomerates* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 342 (1– 3); 70-75.

Filho, O.P.; La Torre, G.P.; Hench, L.L. (1996), *Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5*. J. Biomed. Mater. Res. 30; 509-514

Ninago, M.D., Satti, A.J., Ciolino, A.E. (2013) Influence of amorphous block on the thermal behavior of well-defined block copolymers based on  $\varepsilon$ -caprolactone. J Therm Anal Calorim 112; 1277–1287.

Ninago, M.D.; López, O.V.; Soledad Lencina, M.M.; García, M.A.; Andreucetti, N.A.; Ciolino, A.E.; Villar, M.A. (2015) *Enhancement of thermoplastic starch final properties by blending with poly(ε-caprolactone)* Carbohydrate Polymers 134; 205-212.

Ninago, M. D., Ciolino, A. E., & Villar, M. A. (2019). *Improvement in poly (c-caprolactone) bio-activity. Structural characterization and in vitro assessment.* International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials.

Milovac, D.; Gallego Ferrer, G.; Ivankovic, M.; Ivankovic, H. (2014) *PCL-coated hydroxyapatite scaffold derived from cuttlefish bone: Morphology, mechanical properties and bioactivity* Materials Science and Engineering: C 34; 437-445.

Elzubair, A.; Elias, C.N.; Miguez Suarez, J.C.; Pereira Lopes, H.; M.V.B. (2006) *The physical characterization of a thermoplastic polymer for endodontic obturation* Journal of Dentistry 34 (10); 784-789.

Yang, Y.; Michalczyk, C.; Singer, F.; Virtanen, S.; Boccaccini, A.R. (2015) *In vitro study of polycaprolactone/bioactive glass composite coatings on corrosion and bioactivity of pure Mg* Applied Surface Science 355; 832-841.

Pashaeiyan, M.; Bahari, A. (2011) *Nano structural properties of stainless steel for Ultra high vacuum chambers Int.J. ChemTech Res 3; 403–407.* 

D. Zhitomirsky, J.A. Roether, A.R. Boccaccini, I. Zhitomirsky, I. (2009) *Electrophoretic deposition* of bioactive glass/polymer composite coatings with

and without HA nanoparticle inclusions for biomedical applications Journal of Materials Processing Technology 209(4); 1853-1860.

Deligianni, D.D.; Katsala, N.; Ladas, D.; Sotiropoulou, D.; Amedee, J.; Missirlis, Y.F. (2001) Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti–6Al–4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption Biomaterials 22(11); 1241-1251.

Roohani-Esfahani, S.I.; Nouri-Khorasani, S.; Lu, Z.F.; Appleyard, R.C.; Zreiqat, H. (2011) *Effects of bioactive glass nanoparticles on the mechanical and biological behavior of composite coated scaffolds* Acta Biomaterialia 7(3); 1307-1318.

Quiroga, G.A.; Redondo, F.L.; Ninago, M.D.; Ciolino, A.E.; Villar, M. A.; Santillán, M.J. (2018). Fabrication of Bioglass®/poly (*e*-caprolactone) composite coatings obtained by co-electrophoretic deposition on stainless steel. Matéria (Rio de Janeiro) 23. Yazdimamaghani, M.; Razavi, M.; Vashaee, D.; Tayebi, L. (2015) *Surface modification of biodegradable porous Mg bone scaffold using polycaprolactone/bioactive glass composite* Materials Science and Engineering: C 49; 436-444.

Cordero-Arias, L.; Cabanas-Polo, S.; Goudouri, O.M.; Misra, S.K.; Gilabert, J.; Valsami-Jones, Sanchez, E.; Virtanen, S.; Boccaccini, A.R. (2015) *Electrophoretic deposition of ZnO/alginate and ZnO-bioactive glass/alginate composite coatings for antimicrobial applications* Materials Science and Engineering: C 55; 137-144.

Miola, M.; Verné, E.; Piredda, A.; Seuss, S.; Cabanas-Polo, S.; Boccaccini, A. R. (2015) Development and Characterization of PEEK/B2O3-Doped 45S5 Bioactive Glass Composite Coatings Obtained by Electrophoretic Deposition Key Engineering Materials 654; 165– 169.

# 29TCQA - La respuesta de la comunidad de barros activados ante la presencia de Cloruro de Benzalconio se relaciona con el tiempo de exposición al desinfectante

## The activated sludge community behavior due to the presence of Benzalkonium Chloride is related to the time of exposure to the disinfectant

Morales Urrea D.<sup>1,2</sup>, Contreras E.M.<sup>1</sup>, Ferro Orozco A.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CCT - Mar del Plata CONICET, Av. Cristóbal Colón 10850, B7606BWV Mar del Plata, Argentina.<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP). Av. Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina. Correo electrónico de contacto: micaela.ferro@fi.mdp.edu.ar

#### Resumen

En el presente trabajo se estudió la respuesta de la comunidad de barros activados (BA) ante la presencia de Cloruro de Benzalconio (CBA). Se consideraron tres períodos de exposición: a) 30 minutos (efecto agudo, sobre la actividad respiratoria); b) tiempo de contacto necesario para alcanzar una degradación del 95% de CBA (reactor Batch, 100mgCBA/L); c) efecto a largo plazo correspondiente a la sucesivas adiciones de CBA (Batch consecutivos, duración: 25 días). En cada caso se evaluó la degradación de CBA, pérdida de biomasa y actividad respiratoria. Además, se midieron los cambios en la resistencia a tres antibióticos (ATB). Los ensayos de respirometría cerrada (a) indicaron que 30 minutos de exposición a 100 mgCBA/L inhibe prácticamente el 100% de la actividad respiratoria. En el ensayo Batch (b), se observó que si bien existe una gran pérdida de biomasa (38% del inicial) debido al contacto inicial con el xenobiótico, el mismo pudo ser completamente degradado luego de 6 días. Finalmente, los ensayos de Batch (100 mg/L) fue degradado completamente en todos los ensayos, y la actividad metabólica se incrementó con el número de Batch. Se observó además un incremento en la resistencia a Cefalexina. Los resultados demuestran que la respuesta de la comunidad microbiana depende, en gran medida, del tiempo de exposición al xenobiótico.

Palabras clave: Barros activados, Cloruro de benzalconio, adaptación, resistencia a antimicrobianos.

#### Abstract

In the present work, the response of the activated sludge (BA) community to the presence of Benzalkonium Chloride (CBA) was studied. Three exposure periods were considered: a) 30 minutes (acute effect, on respiratory activity); b) the contact time necessary to achieve a 95% CBA degradation (Batch reactor, 100mgCBA / L); c) long-term effect corresponding to successive additions of CBA (consecutive Batch assays, duration: 25 days). In each case, CBA degradation, biomass loss, and respiratory activity were evaluated. In addition, changes in resistance to three antibiotics (ATB) were measured. Closed respirometry assays (a) indicated that 30 minutes of exposure to 100 mgCBA / L inhibits almost 100% of the respiratory activity. In the Batch assay (b), it was observed that although there is loss of biomass (38% of the initial one) due to the initial contact with the xenobiotic, CBA was completely degraded after 5 days. Finally, the consecutive batch assays (c) showed that the loss of biomass occurs only until the third addition of the xenobiotic. The CBA (100 mg / L) was completely degraded in all the Batch assays, and the metabolic activity increased with the Batch number. An increment in the resistance to Cephalexin was also observed. The results show that the response of the microbial community depends, to a great extent, on the time of exposure to the xenobiotic.

Keywords: Activated sludge, benzalkonium Chloride, adaptation, antimicrobial resistance.

#### 1. Introducción

Los desinfectantes, diseñados para inactivar o destruir microorganismos, son un gran grupo de xenobióticos que se encuentran presentes en las aguas residuales. Son utilizados en hospitales e industrias en concentraciones que pueden variar entre los 400 y los 10000 mg/L. Sus formulaciones contienen los ingredientes activos en niveles muy superiores a los valores de concentración inhibitoria mínima (CIM) de muchos microorganismos. Entre los más utilizados se encuentran los compuestos de amonio cuaternario (CAC). Los CAC son surfactantes catiónicos ingredientes de cantidad una gran de desinfectantes comerciales, continuamente liberados al ambiente, detectados en aguas residuales, y clasificados como contaminantes emergentes (Tezel y Pavlostathis, 2012; Ertekin y col., 2016). La presencia de CAC ha sido implicada también en el incremento de la resistencia a antibióticos relevantes (Gillings y col., 2009; Buffet-Bataillon y col., 2012; Tandukar y col., 2013). Dentro del grupo de los CAC se encuentra el cloruro de benzalconio (CBA), en muchos de los productos utilizado desinfectantes domisanitarios autorizados por la Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT), Argentina. El CBA es una mezcla de cloruros de alquil-bencil-dimetil-amonio y sus sustituyentes alquilo presentan una longitud de cadena comprendida entre C8 y C18 (Zhang y Col., 2015). La dilución de éstos contaminantes en el ambiente después del vertido da como resultado concentraciones sub-inhibitorias de los mismos. Si bien se ha informado acerca de la "toxicidad" inicial que ejercen los desinfectantes, aun en concentraciones sub-inhibitorias, sobre 1a actividad respiratoria de ciertas comunidades microbianas, es importante considerar que el tiempo de exposición de tales poblaciones al compuesto en cuestión puede dar como resultado diversas respuestas relacionadas con la tolerancia y/o adaptación al estrés, y posterior degradación del desinfectante. En este contexto, el objetivo del presente trabajo fue estudiar la respuesta de la comunidad de barros activados, considerando el tiempo de exposición al contaminante como eje de estudio.

#### 2. Metodología

#### 2.1. Barros activados

Los barros activados fueron cultivados en un reactor aerobio continuo a escala laboratorio de 4.5 L. El reactor fue alimentado con un medio de cultivo sintético que contenía 1500 mg de suero de queso deshidratado (1500 mgDQO/L), 94 mg de SO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y 1030 mg de NaHCO<sub>3</sub> por litro de agua. El tiempo de residencia celular fue mantenido en 30 días mediante purga directa mientras que el tiempo de residencia hidráulico era 2 días. La concentración de oxígeno disuelto se mantuvo encima de 4 mgO<sub>2</sub>/L. En estado estacionario el pH de la planta fue de 7.0  $\pm$  0.2 y la DQO del efluente estaba comprendida entre 30 y 80 mgDQO/L.

#### 2.2. Susceptibilidad a agentes antimicrobianos

Para asegurar la utilización de concentraciones sub-inhibitorias de CBA, se midió la concentración inhibitoria mínima (CIM) de CBA para los barros activados nativos (sin previa exposición al CBA), resultando en un valor de CIM de 125 mgCBA/L. Se utilizó el test de dilución en caldo Muller-Hinton adaptado del National Committee for Clinical Standards (NCCLS, 2003). La misma metodología fue utilizada en el ensayo de Batch consecutivos para medir la susceptibilidad a los antibióticos Cefalexina (CF), Ciprofloxacina (CP), y Ampicilina (AM). Se obtuvo el valor de la concentración inhibitoria mínima (CIM) como la menor concentración del agente antimicrobiano que evitaba el crecimiento de los microorganismos presentes en la muestra.

#### 2.3. Respirometria cerrada (a)

La evaluación del efecto agudo del CBA sobre la actividad respiratoria de la comunidad microbiana fue realizada utilizando una técnica de respirometría cerrada (métodos ISO 8192). El tiempo de contacto con cada concentración testeada de CBA (entre 20 y 100 mg/L) fue de 30 minutos. Luego, la actividad respiratoria se midió empleando acetato como sustrato oxidable.

## **2.4. Degradación inicial de CBA en un reactor Batch (b)**

El efecto del CBA con la biomasa nativa fue estudiado en un reactor Batch. La respuesta microbiana ante el contacto inicial, adaptación y posterior degradación del CBA se analizó considerando la perdida de biomasa y la degradación de CBA. El tiempo de duración del ensayo fue el necesario para alcanzar una degradación de CBA del 95%. El inoculo microbiano se obtuvo del reactor de barros activados operando en continuo descripto en la Sección 2.1. La biomasa fue lavada y resuspendida en buffer fosfato (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 2g/L, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,5g/L, pH 7). Luego, la biomasa acondicionada se colocó en un reactor Batch (500 mL) con la adición de 100 mgCBA/L como única fuente de carbono. Se tomaron muestras en función del tiempo para determinar las concentraciones de biomasa (sólidos suspendidos totales, SST), carbono orgánico soluble (COS), nitrógeno amoniacal total (NAT), pH, CBA soluble (CBA<sub>S</sub>) y CBA total (CBA<sub>T</sub>). La concentración de CBA adsorbido (CBA<sub>Ads</sub>) se obtuvo como la diferencia entre el valor de CBA<sub>T</sub> y CBA<sub>S</sub>.

#### 2.5. Ensayos de Batch consecutivos (c)

Se utilizó un sistema de Batch consecutivos (SBC), según se describe en Ferro Orozco y col. (2013). Brevemente, el inóculo del primer ensayo se obtuvo de la planta de barros activados descripta en la Sección 2.1. La biomasa fue acondicionada mediante 3 etapas sucesivas de sedimentación, lavado, y resuspensión en buffer fosfato (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 2 g/L, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.5 g/L, pH 7). El inóculo acondicionado fue resuspendido en buffer fosfato con el agregado de soluciones de micronutrientes 1 y 2 (composición de la solución 1 (g/100 ml): FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 1.5, ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 0.5, MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 0.3, CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O 0.075, CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 0.015, y ácido cítrico 0.6. Composición de la solución 2 (g/100 ml): (NH<sub>4</sub>)6Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O 0.05, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.01, KI 0.01). Al finalizar el ensayo, el inóculo del siguiente Batch era aquel remanente del ensayo anterior. Se llevó a cabo un Batch por día. En cada ensayo se adicionaron 100mgCBA/L y se midió la concentración de biomasa (SST inicial y final) y la concentración total y soluble (inicial y final) de CBA (CBA<sub>Ti</sub>, CBA<sub>Tf</sub>, CBA<sub>Si</sub>, CBA<sub>Sf</sub>). Además, se utilizó una técnica de respirometría abierta para evaluar la actividad metabólica de la comunidad microbiana (Ferro Orozco y col., 2013, 2016) durante las adiciones sucesivas del xenobiótico. A partir de los perfiles respirométricos se obtuvo el tiempo de degradación total (t<sub>d</sub>, h) asociado al consumo de CBA. El valor de t<sub>d</sub> se utilizó para calcular la velocidad específica de consumo de CBA (q<sub>CBA</sub>, mgCBA/gSST h) correspondiente a cada Batch consecutivo como (Lobo y col., 2013)

$$q_{CBA} = \frac{S_o}{t_d X}$$
(1)

donde  $S_o$  es la concentración inicial de CBA y X la concentración de biomasa del ensayo analizado.

#### 2.6. Técnicas analíticas

La biomasa fue medida como sólidos suspendidos totales (SST). La cuantificación de CBA se realizó utilizando un método colorimétrico (Dizulfine blue method; Tezel y col., 2006). La concentración de carbono orgánico soluble (COS) se determinó utilizando un equipo Shimadzu TOC-V CPN. Las medidas de nitrógeno amoniacal total (NAT) fueron realizadas utilizando reactivos y equipo HACH (COD Reactor Modelo 45600,

Spectrophotometer DR/2000, Hach Cop., Loveland, USA).

#### 3. Resultados y Discusión

## **3.1. Efecto agudo de CBA sobre la actividad respiratoria de barros activados (a)**

Se estudió el efecto de Cloruro de Benzalconio sobre la actividad respiratoria de la comunidad microbiana para concentraciones de CBA entre 20 y 100 mg/L (sub-inhibitorias) y un tiempo de contacto de 30 minutos. La Figura 1 muestra que los valores correspondientes a la velocidad específica de consumo de oxígeno  $(q_{02})$ disminuyeron progresivamente con el incremento en la concentración de CBA, alcanzándose una inhibición del 85% cuando la misma fue de 100mgCBA/L. Los resultados obtenidos estuvieron de acuerdo con los reportados por Zhang et al. (2011) acerca del efecto negativo inmediato provocado por la presencia de CBA sobre la actividad respiratoria.



Figura 1. Velocidad específica de consumo de oxígeno  $(q_{02})$  en función del incremento en la concentración de CBA para un tiempo de exposición de 30 minutos. Las barras indican el desvío estándar.

## **3.2. Degradación inicial de CBA en un reactor Batch (b)**

La respuesta de la comunidad microbiana inicial, considerando el tiempo de adaptación y posterior degradación del xenobiótico, se analizó en un reactor Batch. En este ensayo, el CBA constituyó la única fuente de carbono y energía. Se analizó la degradación del xenobiótico y su efecto sobre la biomasa. Los resultados se muestran en las Figuras 2 y 3.

La disminución en la concentración de biomasa se evidenció desde el inicio del experimento, principalmente durante el primer día, alcanzando una pérdida del 21% (Figura 2a). En consecuencia, observó un aumento gradual en se las concentraciones de COS (Figura 2b), NAT (Figura 2c) y del pH (Figura 2d), lo que refleja el proceso de lisis celular. La figura 2b muestra que como resultado del proceso de lisis celular, se alcanzó un valor máximo de COS de casi 500 mg/L a las 17 h posteriores a la adición de CBA. Luego de éste periodo, el COS disminuyó continuamente hasta un valor de casi 200 mg/L hacia el final del primer día, un valor similar al determinado al comienzo del experimento. Aunque la concentración de biomasa continuó disminuyendo hasta el día 3 (alcanzando una pérdida del 38%), los resultados mostrados en la

Figura 2a sugieren que el sistema se estabilizó mayormente después del primer día de contacto con CBA.

Considerando la degradación de CBA, la Figura 3a muestra que la actividad de degradación comenzó después de un período de latencia (fase lag) de 15 h. Durante este período, el valor de CBA<sub>T</sub> se mantuvo constante (Figura 3a), mientras que el soluble (CBA<sub>S</sub>) disminuyó (Figura 3b) como resultado de la rápida adsorción sobre la biomasa (CBA<sub>Ads</sub>, Figura 3c). Luego de transcurrida la fase de latencia, la concentración de CBA disminuyó continuamente hasta casi agotarse en el día 5 del experimento. De acuerdo con la degradación de CBA, se observó una leve disminución en los valores de COS (Figura 2b) y pH (Figura 2d).



Figura 2. Efecto inicial de CBA (100mg/L) sobre la biomasa nativa. Concentración de biomasa (a), carbono orgánico soluble (b), nitrógeno amoniacal total (c), y (d) pH en función del tiempo. Las barras indican el desvío estándar. Las líneas punteadas indican la finalización del día 1.



Figura 3. Degradación de CBA (100mg/L) en el sistema nativo de barros activados. Concentración de CBA<sub>T</sub> (a), CBA<sub>S</sub> (b), y CBA<sub>Ads</sub> (c) en función del tiempo. Las barras indican el desvío estándar. Las líneas punteadas indican la finalización del día 1.

Los resultados descriptos en las Figuras 2 y 3 muestran que la presencia de una concentración de CBA sub-inhibitoria causó un efecto deletéreo sobre la comunidad de barros activados, observándose una pérdida de biomasa del 38% con respecto al inicial. Sin embargo, la comunidad microbiana adquirió la capacidad de degradar el contaminante después de un breve lapso de 15 h.

#### 3.3. Ensayos de Batch consecutivos (c)

El efecto de CBA sobre la comunidad microbiana a largo plazo fue estudiado realizando ensayos de Batch consecutivos en los cuales el xenobiótico era la única fuente de carbono y energía. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.



Figura 4. Ensayos de Batch consecutivos alimentados con 100mgCBA/L. (a) Concentración de CBA: (●) CBA<sub>S</sub> inicial, (■) CBA<sub>S</sub> final, (○) CBA<sub>T</sub> inicial, (□) CBA<sub>T</sub> final, (b) Concentración de biomasa (SST), (c) Velocidad de consumo de oxígeno (R<sub>02</sub>), y (d) Velocidad específica de consumo de CBA (q<sub>CBA</sub>) en función del tiempo. Las barras indican el desvío estándar.

En todos los ensayos Batch consecutivos se observó degradación de CBA. La Figura 4a muestra que los valores de CBA<sub>S</sub> y CBA<sub>T</sub> finales fueron cercanos a cero en todos los ensayos. Sin embargo, en la Figura 4b se muestra que la fracción de biomasa susceptible desaparece abruptamente del sistema durante los primeros tres días, calculándose una pérdida del 35% de la biomasa inicial (en concordancia con lo observado en la Fig. 2). Por otra parte, la actividad respiratoria (Fig. 4c) se mantuvo en valores bajos durante los tres primeros días, coincidentemente con la disminución en la concentración de biomasa observada. Sin embargo, a partir del día #3 se observó un incremento paulatino en la actividad respiratoria, consistente con el proceso de aclimatación microbiano, hasta el final de los ensayos.

Aunque la concentración de biomasa se estabilizó desde el día #3, es importante notar que los valores correspondientes a la velocidad específica de consumo de CBA ( $q_{CBA}$ ) continuaron aumentando progresivamente hasta el día # 9 (Fig. 4c). Por lo tanto, aunque la pérdida de biomasa ocurrió durante los primeros tres días del ensayo, la población microbiana restante no completó la aclimatación sino hasta el día 9. A partir de este punto, la capacidad de biodegradación de CBA se mantuvo estable en un valor de alrededor de 14.0  $\pm$  1.6 mgCBA/gSST h. Finalmente, es importante destacar que no se observó pérdida en la actividad de degradación en ningún momento durante el experimento.

Con relación a los cambios en la resistencia a antibióticos, la Tabla 1 muestra que los valores CIM para CBA y AMP se mantuvieron constantes. En el presente trabajo los valores de CIM para CBA se mantuvieron constantes en 125  $\mu$ g/ml durante el experimento completo (25 d). Este valor es similar al informado por Tandukar y col. (2013) para un cultivo microbiano sin previa exposición al CBA (CIM: 100  $\mu$ g/ml). Sin embargo, el valor de CIM para CIP disminuyó, indicando que la biomasa remanente del proceso de aclimatación a CBA es más sensible a la acción de tal antibiótico.

Tabla 1. Concentración inhibitoria mínima (CIM) para CBA, Ampicilina, Ciprofloxacina y Cefalexina correspondiente a la biomasa nativa y la obtenida al final de los ensayos de Batch consecutivos.

CIM (µg/ml)					
CBA AMP CIP CEF					
INICIAL (Biomasa nativa)	125	156	1.96	312.5	
FINAL (Día 25 ensayos de Batch consecutivos)	125	156	< 0.97	> 2500	

Tandukar y col. (2013) informaron que no había resistencia a CIP en la comunidad nativa (sin previa exposición a CBA). Los valores de CIM para AMP se mantuvieron constantes durante el experimento completo. Con relación a la CEF, se observó un notorio aumento en los valores de CIM, pasando de 312  $\mu$ g/ml al inicio del experimento hasta valores superiores a 2500  $\mu$ g/ml a los 25 días.

#### 4. Conclusiones

El efecto inicial del CBA sobre la comunidad microbiana es la inhibición de la actividad respiratoria. Sin embargo, luego de una fase de latencia de 15 horas, la comunidad microbiana logró la adaptación al xenobiótico y su posterior degradación completa en 5 días. Asimismo, la adición sucesiva de una concentración subinhibitoria de CBA generó la aclimatación de la comunidad microbiana al xenobiótico. Aunque se observó un descenso en la concentración de biomasa, la comunidad microbiana remanente al proceso de aclimatación degradó el xenobiótico en todos los ensayos Batch. Por otra parte, se observó un gran incremento en los valores de CIM para uno de los antibióticos testeados.

Los resultados presentados indican que la respuesta de la comunidad de barros activados ante la presencia de un desinfectante, tal como el CBA, en concentraciones sub-inhibitorias depende del tiempo de contacto que se analice.

#### 5. Referencias

Buffet-Bataillon S., Tattevin P., Bonnaure-Mallet M., Jolivet-Gougeon A. (2012). *Emergence of resistance to antibacterial agent: the role of quaternary ammonium compounds-A critical review*. Int. J. Antimicrob. Agents 39, 381-389.

Ertekin E., Hatt J.K., Konstantinidis T., Tezel U. (2016). *Similar microbial consortia and genes are involved in the biodegradation of benzalkonium chloride in different environments*. Environmental Science & Technology 50, 4304-4313.

Gillings M.R., Holley M.P., Stokes H.W. (2009). Evidence for dynamic exchange of qac gene cassettes between Class integrons and other integrons in freshwater biofilms. FEMS Microbiol. Lett. 16, 91-104.

Ferro Orozco A.M., Lobo C.C., Contreras E.M., Zaritzky N.E. (2013). *Biodegradation of bisphenol-A (BPA) in activated sludge batch reactors: analysis of the acclimation process.* Int Biodeterior Biodegrad., 85, 392–399.

Ferro Orozco A.M., Contreras E.M., Zaritzky N.E. (2016). *Biodegradation of Bisphenol A and its metabolic intermediates by activated sludge: stoichiometry and kinetics analysis.* Int Biodeterior Biodegrad., 106, 1–9.

ISO 8192. (1995). Water quality-test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge.

Lobo C.C., Bertola N.C., and Contreras, E.M. (2014). *Error propagation in open respirometric assays.* Braz. J. Chem. Eng., 31, 303-31.

National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS). (2003). *Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically*. Approved standards, 6th ed. NCCLS Document M7-A6; NCCLS: Wayne, PA. Tandukar M., Oh S., Tezel U., Konstantinidis K.T., Pavlostathis S.G. (2013). Long-term exposure to benzalkonium chloride disinfectants results in change of microbial community structure and increased antimicrobial resistance. Environ. Sci. & Technol. 47, 9730-9738.

Tezel U., Pierson J.A., Pavlostathis S.G. (2006). *Fate and effect of quaternaty ammonium compounds on a mixed methanogenic culture.* Water Res., 40, 3660-3668. Tezel U., Pavlostathis S.G. (2012). *The role of queaternary ammonium compounds on antimicrobial resistance in the environment.* En: Keen P.L. Montforts M.H.M.M. (Eds). Antimicrobial resistance in the Environment. John Wiley & Sons Inc. Hoboken NJ, USA.

Zhang C., Cui F., Zeng G-m., Jiang M., Yang Z-z., Yu Z-g., Zhu M-y., Shen L-q. (2015). *Quaternaty ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment.* Scienc of the Total Environment 518-519, 352-362.

# 30TCQA - Proceso combinado de electrocoagulación y electrooxidación para el tratamiento de aguas residuales de la industria pesquera.

## Combined electrocoagulation and electrooxidation process for fishery wastewater treatment.

Alvarez, Juan Martín<sup>1,3</sup>, Arrieta Zucalli, María Belén<sup>1</sup>, Arturi, Tatiana S.<sup>1,2</sup>, Bianchi, Gustavo L.<sup>1,3</sup>.

- 1. Grupo de Innovación Energética y Ambiental, Instituto Malvinas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de la Plata. Calle 1 y 47 La Plata (B1900TAG) Buenos Aires Argentina.
- 2. Departamento de Ingeniería Hidráulica, Facultad de Ingéniería, Universidad Nacional de la Plata.
- 3. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

#### Resumen

Las industrias pesqueras se caracterizan por un gran consumo de agua y un alto contenido de materia orgánica y sal en sus aguas residuales. En este trabajo se estudió a escala de laboratorio un proceso electroquímico combinado para el tratamiento de aguas residuales del procesamiento de la caballa de una instalación industrial ubicada en la provincia de Buenos Aires que descarga a colectora cloacal, aprovechando la alta conductividad de estos efluentes. La etapa de electrocoagulación con ánodos de aluminio logró remover la fracción más gruesa de la materia en suspensión, lográndose una remoción de DQO de alrededor del 60% a pH 7,5. Se ensayaron distintos tiempos de operación e intensidad de corriente y se comparó la electrocoagulación con el tratamiento convencional de coagulación-floculación, obteniéndose resultados prometedores respecto a este último. El agua residual tratada por electrocoagulación se sometió a una electrocoxidación empleando ánodo de grafito y cátodo de titanio, mediante el cual se alcanzó, tras 7,5 minutos de proceso y a pH 6, un valor de DQO final inferior al límite de vertido. Este estudio permitió sentar las bases para el diseño de modificaciones en la planta que permitan alcanzar los parámetros de vertido acordes a la legislación vigente.

Palabras clave: aguas residuales, industria pesquera, electrocoagulación, electrooxidación.

#### Abstract

Fishing industries are characterized by high water consumption and a high content of organic matter and salt in their wastewater. In this work, a combined electrochemical process for the treatment of wastewater from the processing of mackerel from an industrial facility located in the province of Buenos Aires that discharges to the sewer was studied at laboratory scale, taking advantage of the high conductivity of these effluents. The electrocoagulation stage with aluminum anodes was able to remove the coarsest fraction of suspended matter, achieving a COD removal of about 60% at pH 7.5. Different operating times and current intensities were tested, and electrocoagulation was compared with conventional coagulation-flocculation treatment, obtaining promising results with respect to the latter. The wastewater treated by electrocoagulation was subjected to electrooxidation using a graphite anode and a titanium cathode, whereby, after 7.5 minutes of processing and at pH 6, a final COD value lower than the discharge parameters in accordance with current legislation.

Keywords: wastewater, primary treatment, electrocoagulation, electrooxidation.

#### 1. Introducción

La pesca juega un papel importante en el bienestar económico y social de las naciones. La pesca y sus recursos constituyen una amplia fuente de alimentos y alimentan a una gran parte de la población mundial, además de ser un enorme sector de empleo (Sunny y Mathai, 2015). Argentina es un país con una vasta actividad pesquera debido a condiciones favorables para tal explotación como las prolongadas costas sobre el Atlántico Sudoccidental, una plataforma continental de gran extensión y concentraciones importantes de peces pelágicos y demersales (FAO, 2005). Entre las especies más pescadas en el Mar Argentino se encuentran la corvina blanca, la merluza, la pescadilla, la raya, el atún y la caballa, totalizando las mismas en el año 2019 unas 399.616,6 toneladas de pescados desembarcados en todos los puertos de la nación (MAGyP, 2019). De la pesca total del país, aproximadamente la mitad suele corresponder a la ciudad de Mar del Plata, ubicada en la provincia de Buenos Aires, y los principales productos pesqueros industrializados en el país son las conservas de atún, caballa, sardina y filetes de merluza congelados (Dadon y Matteucci, 2006).

La industria pesquera consume una gran cantidad de agua y, en consecuencia, este sector también genera grandes cantidades de aguas residuales. El grado de contaminación en las plantas de proceso de la industria pesquera varía con las operaciones realizadas: puede ser ligero (ej: operaciones de lavado), moderado (ej: fileteado) o fuerte (ej: agua con sangre drenada de los tanques de almacenamiento de pescado). En general, los efluentes del procesamiento de pescado pueden ser caracterizados por sus parámetros fisicoquímicos (pH, temperatura, olor, etc) y su contenido de orgánicos, fósforo y amoníaco. Parámetros importantes por considerar en los mismos son la Demanda Bioquímica de Oxígeno a 5 días (DBO5), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendidos Totales (SST) y Grasas y Aceites (Tay et al., 2006). Generalmente, los efluentes del procesamiento de pescado suelen tener valores de pH relativamente neutros. Los valores de grasas y aceites pueden llegar hasta los 4000 mg/L, el valor de SST y de DBO puede ir desde unos pocos mg/L en ambos casos hasta alrededor de los 10000 y 20000 mg/L respectivamente, y la DQO puede oscilar entre los 500 mg/L y los 90000 mg/L en efluentes particularmente contaminantes (Chowdhury et al., 2010). Estos valores no sólo dependen de la operación de la cual se obtiene el efluente, sino también de la especie procesada. La carga contaminante del procesamiento de pescados azules como el atún, el jurel, el salmón y la caballa es mucho mayor que la de pescados blancos debido a su alto contenido de aceites y al hecho de que estas especies no suelen ser evisceradas o limpiadas en el buque pesquero (Mendiola et al., 1998).

El tratamiento de estas aguas residuales es particularmente difícil debido al alto contenido de materia orgánica, sales y a la importante cantidad de aceite y grasa que presentan. Estos factores, junto con el hecho de que estos efluentes presentan variaciones importantes en función del proceso de producción y de la materia prima procesada, dificultan el cumplimiento de los valores límite de vuelcos de las aguas residuales industriales y afrontar este problema de forma sostenible (Sunny y Mathai, 2015).

Estos efluentes a menudo se someten a un tratamiento previo antes de descargarlos al sistema de alcantarillado para su posterior tratamiento en una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas. El tratamiento de los efluentes de este tipo de industria incluye un pretratamiento que consiste en la eliminación de sólidos gruesos (recortes carnosos, espinas, y vísceras), un tratamiento que comprende operaciones unitarias de coagulación y floculación seguido de flotación (Afonso y Bórquez, 2002; Aanand et al., 2017) para remover los contaminantes en suspensión o coloidales. En cuanto a la degradación de la materia orgánica disuelta, las aguas residuales se someten convencionalmente a tratamientos biológicos, sin embargo, una amplia variedad de sustancias inhibidoras, como la elevada salinidad, impiden en algunas ocasiones la aplicación satisfactoria del tratamiento biológico (Sunny y Mathai, 2015).

En este contexto los tratamientos electroquímicos, como la electrocoagulación (EC) y la electrocoagulación (EO), se presenta como una alternativa interesante respecto de los métodos mencionados anteriormente. Su versatilidad, eficiencia energética, capacidad de automatización y relación costo-eficacia las vuelven atractivas para aguas residuales con estas características (Feng et al., 2016)

La EC involucra la aplicación de un potencial eléctrico a electrodos metálicos, contenidos en una celda electroquímica, de manera de generar la disolución de uno de ellos, originando productos de hidrólisis (hidróxidos y/o polihidróxidos) que desestabilizan contaminantes formando flóculos con los mismos, los que posteriormente son eliminados por flotación o decantación (Holt et al, 2002; Garcia-Segura et al, 2017). Las reacciones de óxidoreducción también generan pequeñas burbujas de hidrógeno y oxígeno que arrastran contaminantes de baja densidad hacia la superficie del cuerpo de agua, facilitando la remoción de estos por flotación (Pavas, 2012). Por su semejanza con la coagulación química (CQ), es importante resaltar que la EC presenta una mayor eficiencia, que se debe a que los cationes generados presentan mayores porcentajes de remoción frente a los provenientes de productos químicos. Además, de usar equipos pequeños es posible obtener costos razonables de funcionamiento, posible automatización y menor generación de barros (Holt et al, 2002; Belkacem et al., 2010; Elham et al., 2011).

Genéricamente, las reacciones que suceden pueden expresarse según las ecuaciones 1 a 4 (Vepsäläinen y Sillanpää, 2020):

Reacción anódica (disolución del metal):

$$Me(s) \rightarrow Me^{n+}(aq) + n.e^{-}(1)$$

Hidrólisis:

$$Me^{m+}(aq) + n. H_20 \leftrightarrow Me(OH)_n^{m-n} + nH^+(aq)$$
(2)

Reacción catódica (formación de hidrógeno e hidróxidos):

La EC, al igual que la CQ, tiene una marcada dependencia con el pH de la solución. Esto se debe a la distribución de especies en el medio en función de este parámetro A valores bajos de pH, el catión simple del metal Me<sup>n+</sup> es la forma presente; a medida que el pH comienza a aumentar, los hidrocomplejos de los cationes comienzan a aparecer (Barrera-Díaz et al., 2018). Al igual que en la CQ, el aluminio y el hierro son los metales más empleados. En el caso del aluminio, el mismo puede formar numerosos complejos como  $Al^{+3}$ ,  $Al(OH)^{+2}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)_3^-$  y  $Al(OH)_4^-$ . Sin embargo, respecto a la desestabilización coloidal, la especie más significante es el precipitado de hidróxido de aluminio Al(OH)<sub>3</sub>(s); el pH del punto de carga nula de esta especie es aproximadamente 6,5 con lo cual en este punto el potencial zeta es cero y la desestabilización coloidal es máxima (Benjamin y Lawler, 2013).

La EO es la conversión de los contaminantes orgánicos en dióxido de carbono y agua (Tiwari et al., 2020) La oxidación de los contaminantes se lleva a cabo, cuando estos reaccionan con las especies oxidantes formadas en el ánodo (Wang et al., 2007). En el caso de contar con cloruros en solución, la oxidación se logra por medio de las especies cloradas activas, las cuales se producen según las reacciones 5 a 7 (Dominguez et al., 2018):

$$2 \operatorname{Cl}^{-} \rightarrow \operatorname{Cl}_{2}(\operatorname{aq}) + 2 \operatorname{e}^{-} (5)$$
  

$$\operatorname{Cl}_{2}(\operatorname{aq}) + \operatorname{H}_{2} 0 \rightarrow \operatorname{HCl0} + \operatorname{Cl}^{-} + \operatorname{H}^{+} (6)$$
  

$$\operatorname{HCl0} \leftrightarrow \operatorname{H}^{+} + \operatorname{Cl0}^{-} (7)$$

El ácido hipocloroso y el anión hipoclorito mantienen un equilibrio dependiente fuertemente del pH del medio. A pH ácido, el ácido hipocloroso está en mayor proporción, y al aumentar el pH por encima de 8 se invierte esta tendencia. Debido a que el poder oxidante del ácido hipocloroso es mayor, es preferible trabajar a pH neutro o ácido para favorecer la degradación de los contaminantes (Mandal et al., 2020).

Un aspecto crucial en la aplicación de este tratamiento es la selección de los electrodos, en especial del ánodo. Es necesario que estos tengan un elevado sobrepotencial para la evolución de oxígeno, va que es la reacción de mayor competencia para la producción de especies oxidantes (Gengec, 2017). Entre los materiales empleados se encuentran el diamante dopado con boro (Da Silva et al., 2019), el SnO<sub>2</sub> (Xie et al., 2017), el PbO<sub>2</sub> (Mandal et al., 2020), por citar algunos. Una alternativa interesante a los mismos es el uso de grafito, el cual tiene una amplia ventana de potencial de trabajo, bajo costo, es químicamente inerte, posee una gran área superficial y, además de un alto sobrepotencial de evolución de hidrógeno, posee un baio sobrepotencial de evolución de Cl<sub>2</sub>, lo cual aumenta la eficiencia de corriente para la reacción de interés (GilPavas et al., 2017).

Este trabajo persigue estudiar a escala de laboratorio un proceso acoplado de EC y EO para el tratamiento de aguas residuales del procesamiento de la caballa de una instalación industrial ubicada en la provincia de Buenos Aires que descarga a colectora cloacal. Se analizó la capacidad del tratamiento combinado de EC y EO de eliminar los contaminantes orgánicos medidos como DQO para cumplir con la normativa vigente y la incidencia de factores de operación como el tiempo de EC y EO y el pH inicial del agua residual.

#### 2. Materiales y métodos

#### Caracterización de las muestras

Se recibió de una industria procesadora de caballa de la ciudad de Mar del Plata y se determinó su valor de DQO mediante la técnica colorimétrica de reflujo cerrado (APHA Method 5210: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) y utilizando un espectrofotómetro DR 3900 de la marca Hach. La concentración de cloruros fue determinada por el método titulométrico de Mohr, el pH se determinó con un pHmetro Hanna HI2211 y la conductividad con un conductivímetro La Motte Con6Plus. El valor de los parámetros más relevantes para el estudio puede verse en la Tabla 1, donde también se muestran los límites para descargar a colectora cloacal (Res.336/03)

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica del efluente y límites para descarga a colectora cloacal.

Parámetro	Valor	Límite de descarga
DQO, en mg/L de O <sub>2</sub>	3500	<700
рН	7,5	7 - 10
Conductividad, en mS/cm	41,5	-
Cloruros, en mg/L	23500	-
Turbidez, en NTU	>1000	-

#### Electrocoagulación y electrooxidación

Diferentes electrodos fueron probados con una muestra anterior a la pertinente a este trabajo. Con base en esos ensayos, se optó por un ánodo de aluminio y un cátodo de titanio para esta fase del tratamiento, utilizando un volumen de efluente de 0,2 litros. Previo a cada ensayo, los electrodos fueron lijados durante dos minutos y enjuagados con agua destilada. Una vez tratado por EC, se separaron 0,15 L de la fase tratada y se los sometió a EO utilizando ánodos de grafito y cátodos de titanio. La corriente fue aplicada con una fuente Keithley 2260b-30-72.

#### Aluminio en solución

Se determinó el aluminio liberado durante la EC mediante la técnica de eriocromo cianina R. Para ello, se aplicó el mismo tratamiento de EC que las muestras recibieron en un volumen idéntico, pero de agua destilada, cuya conductividad fue ajustada hasta el valor del efluente mediante el agregado de NaCl. Las medidas fueron realizadas por triplicado, debido a que el rango del método es de 0 a 1 ppm de aluminio.

#### 3. Resultados y Discusión

Se ensayó a pH natural del agua residual a diferentes tiempos de operación de EC fijando una intensidad de corriente de 1 ampere, definiendo a través de la ley de Faraday la concentración de aluminio disuelto. En la figura 1 puede verse que la concentración de aluminio obtenida es similar a la concentración teórica.



Figuras 1. Concentración de aluminio a los distintos tiempos de tratamiento.

Se comparó la EC con el tratamiento por CQ mediante el dosaje de sales de aluminio y hierro. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 2 v 3. Puede observarse que, a concentraciones de coagulante menores que las empleadas en CQ, la EC alcanza valores de DQO y turbidez final menores. Una diferencia sustancial entre el agregado de aluminio vía electrolítica y vía dosaje de sal es el hecho de que, si bien las concentraciones de aluminio añadidas pueden ser las mismas, durante la EC se produce el burbujeo de gases propios de la electrólisis del agua, los cuales favorecen la flotación de los flocs formados y la separación de los contaminantes (Barrera-Díaz et al., 2018). Los resultados obtenidos están en concordancia con Chen y colaboradores, quienes hallaron que la EC sobrepasa en gran manera a la coagulación química en el tratamiento de aceites emulsionados (Chen et al. 2020). Padmaja y colaboradores (2020) hallaron también que el tratamiento por EC produce un agua más clara y con menor turbidez que por CQ, como puede verse en el resultado de los valores de turbidez obtenidos por cada método en este efluente.



Figuras 2 y 3. DQO y turbidez final con cada tratamiento.

A través de una matriz de Doehlert se estudió la respuesta del tratamiento a distintos pH y concentraciones de aluminio alrededor del valor hallado como óptimo, como puede verse en la figura 4. Los valores obtenidos demuestran que esta combinación de pH y tiempo (para la corriente definida) es la óptima, y equivale a un porcentaje de remoción de DQO del 60% aproximadamente. Azli y Azoddein (2020) obtuvieron un porcentaje de remoción de DQO similar en el tratamiento de efluentes oleoquímicos por electrocoagulación al mismo pH de trabajo, así como Nidhessh y colaboradores (2020) lograron una remoción de DQO cercana al 60% trabajando al pH natural de la muestra como condición óptima en el tratamiento de aguas industriales mixtas. La EC se perfila, por ende, como un buen tratamiento para remover el grueso de los contaminantes, pero manifiesta la necesidad de una técnica complementaria para tratar efluentes con una alta carga orgánica.



Figuras 4. Optimización del tratamiento por EC.

El sobrenadante obtenido del proceso de EC se sometió a un tratamiento por EO un ánodo de aluminio y un cátodo de titanio aplicando una corriente de 8 amperes. En la Figura 5 se muestran los valores de DQO obtenidos en función del tiempo de tratamiento. A los 7,5 minutos de EO a pH 5 y 6 se logró disminuir la DQO por debajo del límite permitido, siendo el pH 6 el óptimo para el tratamiento. A un pH similar de trabajo, Moreno-Palacios y colaboradores hallaron un pH similar como el óptimo para el tratamiento de efluentes de la producción de antibióticos (Moreno-Palacios et al., 2019), como así también GilPavas y colaboradores aplicaron la EO utilizando también electrodos de grafito luego de EC para el tratamiento de efluentes textiles con positivos resultados (GilPavas et al., 2017). Los tratamientos a pH menor que 7 resultaron ser más efectivos, lo que coincide con lo explicado en la introducción sobre las especies oxidantes cloradas que predominan a cada pH.



Figuras 5. Optimización del tratamiento por EC.

Graficando el logaritmo del cociente de los valores de DQO obtenidos sobre la DQO inicial en función del tiempo se observa una dependencia lineal (Figura 6), lo que sugeriría una cinética de primer orden en la oxidación de los contaminantes como puede verse en las ecuaciones 8 y 9:

$$-\frac{d[DQO]}{dt} = k[DQO] (8)$$
$$\ln\left(\frac{DQO}{DQO_i}\right) = -kt (9)$$

Este tipo de cinética para la EO ya ha sido reportado, por ejemplo, por Jaruwat y colaboradores en el tratamiento de aguas residuales de la producción de biodiesel (Jaruwat et al., 2016).



Figuras 6. Comportamiento lineal de la cinética de remoción de contaminantes por EO.

#### 4. Conclusiones

La EC seguida de EO ha probado ser un método efectivo para el tratamiento de efluentes del procesamiento de la caballa, aprovechando el elevado valor de conductividad y la alta presencia de cloruros. Si bien la EC no es suficiente para obtener un agua en condiciones de vertido, con 84 ppm de Al<sup>+3</sup> (equivalentes a 3 minutos de EC a 1 ampere) se logra un efluente con un 60% menos de DQO, lo cual sobrepasa de manera amplia a la remoción obtenida por el agregado de la misma cantidad de aluminio en la coagulación química, tanto en DQO como en turbidez final. Un posterior tratamiento mediante EO logra en 7,5 minutos a 8 amperes un efluente con una DQO por debajo del límite de vertido, con lo cual en alrededor de 10 minutos se puede lograr un tratamiento satisfactorio de estas aguas residuales, minimizando el tiempo de retención hidráulica y, por ende, el tamaño de los equipos a necesitar, logrando un sistema compacto de tratamiento.

#### 5. Referencias

Aanand, S., Divya, M., Deepak, T., Padmavathi, P. y Manimekalai, D. (2017). *Review on seafood processing plant wastewater bioremediation–A* 

potential tool for waste management. IJAR, 3(7), 01-04.

Afonso, M. D. y Bórquez, R. (2002). Review of the treatment of seafood processing wastewaters and recovery of proteins therein by membrane separation processes—prospects of the ultrafiltration of wastewaters from the fish meal industry. Desalination, 142(1), 29-45.

Azli, F. A.M., and A. A.M. Azoddein (2020). Removal of Chemical Oxygen Demand (COD) and Total Suspended Solid (TSS) Using Electrocoagulation Process for Treatment of Oleochemical Wastewater. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 736 (2)

Barrera-Díaz, C. E., Balderas-Hernández, P.y Bilyeu, B. (2018). *Electrocoagulation: Fundamentals and Prospectives*. Electrochemical Water and Wastewater Treatment, 61-76

Belkacem, M., Khodir, M. y Abdelkrim, S. (2010). Using electrocoagulation -electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. Desalination, 250, 573-577.

Benjamin, M. M. y Lawler, D. F. (2013). *Water quality engineering: Physical/chemical treatment processes*. John Wiley & Sons.

Chen, Yi mei, Wen ming Jiang, Yang Liu, and Ya Kang (2020). *Quantitative Contribution Study and Comparison between Electrocoagulation, Anode-Electrocoagulation and Chemical Coagulation Using Polymer-Flooding Sewage.* Chemosphere 250: 126128.

Chowdhury, P., Viraraghavan, T.y Srinivasan, A. (2010). *Biological treatment processes for fish processing wastewater–A review*. Bioresource technology, 101(2), 439-449.

Da Silva, S. W., Navarro, E. M., Rodrigues, M. A., Bernardes, A. M. y Pérez-Herranz, V. (2019). Using *p-Si/BDD anode for the electrochemical oxidation of norfloxacin.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 832, 112-120.

Dadon, J. R. y Matteucci, S. D. (2006). *Caracterización de las grandes regiones costeras argentinas*. Manual de manejo costero para la provincia de Buenos Aires, 11-39.

Dominguez, C. M., Oturan, N., Romero, A., Santos, A. y Oturan, M. A. (2018). *Lindane degradation by electrooxidation process: effect of electrode*  *materials on oxidation and mineralization kinetics.* Water research, 135, 220-230.

FAO. (2005). "*La República Argentina - Perfil Pesquero*". Fishery Country Profile. Food and Agricultural Organization of the United Nationts http://www.fao.org/fi/oldsite/FCP/es/ARG/profile.h tm.

Feng, Y., Yang, L., Liu, J. y Logan, B. E. (2016). *Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation*. Environmental Science: Water Research & Technology, 2(5), 800-831.

Gengec, E. (2017). Treatment of highly toxic cardboard plant wastewater by a combination of electrocoagulation and electrooxidation processes. Ecotoxicology and Environmental Safety, 145, 184-192.

GilPavas, E., Arbeláez-Castaño, P., Medina, J. y Acosta, D. A. (2017). *Combined electrocoagulation and electro-oxidation of industrial textile wastewater treatment in a continuous multi-stage reactor*. Water Science and Technology, 76(9), 2515-2525.

Holt, P. K., Barton, G. W., Wark, M. y Mitchell, C. A. (2002). *A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 211(2-3), 233-248.

Jaruwat, P., Pitakpoolsil, W., & Hunsom, M. (2016). *Treatment of biodiesel wastewater by indirect electrooxidation: Effect of additives and process kinetics*. Korean Journal of Chemical Engineering, 33(7), 2090–2096. https://doi.org/10.1007/s11814-016-0045-2

Khopkar, S. M. (2007). Environmental pollution monitoring and control. New Age International.

MAGyP (2019). "Desembarques de Capturas Maritimas Totales - Por Especie y Puerto (T)". Pesca Marítima - Desembarques. Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca Argentina. https://www.magyp.gob.ar

Mandal, P., Yadav, M. K., Gupta, A. K., & Dubey, B. K. (2020). *Chlorine mediated indirect electrooxidation of ammonia using non-active PbO2 anode: influencing parameters and mechanism identification.* Separation and Purification Technology, 116910. Martins, A. F., de Jesus, L. E., Vendruscolo, N., Vasconcelos, T. G., & Wilde, M. L. (2008). *Semi-Micro Reflux Procedure for Minimization of Chloride Interference by COD Determination*. CLEAN–Soil, Air, Water, 36(1), 66-69.

Mendiola, S., Achútegui, J. J., Sánchez, F. J. y San José, M. J. 1998. *Polluting potential of wastewater from fish meal and oil industries*. Grasas y Aceites, 49(1), 30-33.

Nidheesh, P. V., Abhijeet Kumar, D. Syam Babu, Jaimy Scaria, and M. Suresh Kumar (2020). *Treatment of Mixed Industrial Wastewater by Electrocoagulation and Indirect Electrochemical Oxidation*. Chemosphere 251: 126437.

Padmaja, K., Jyotsna Cherukuri, and M. Anji Reddy (2020). A Comparative Study of the Efficiency of Chemical Coagulation and Electrocoagulation Methods in the Treatment of Pharmaceutical Effluent. Journal of Water Process Engineering 34 (August 2019): 101153.

Pavas, E. G. (2012). *Aplicación de la electroquímica en el tratamiento de aguas residuales*. Cuadernos de Investigación, (65).

Sergio Garcia-Segura, Maria Maesia S.G. Eiband, Jailson Vieira de Melo, Carlos Alberto Martínez-Huitle (2017). *Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies.* Journal of Electroanalytical Chemistry 801, 267-299.

Sunny, N. y Mathai, L. (2015). *Physicochemical process for fish processing wastewater*. Efficient Management of Wastewater from Manufacturing: New Treatment Technologies, 113.

Tay, J. H., Show, K. Y. y Hung, Y. T. (2006). *Seafood processing wastewater treatment*. Waste treatment in the food processing industry, 29-66.

Tiwari, B., Drogui, P. y Tyagi, R. D. (2020). *Removal of emerging micro-pollutants from pharmaceutical industry wastewater*. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, 457-480

Vepsäläinen, M. y Sillanpää, M. (2020). Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. Advanced Water Treatment, 1-78 Wang, L. K., Hung, Y. T. y Shammas, N. K. 2007. Advanced physicochemical treatment technologies (pp. 57-83). Totowa, NJ: Humana Press.

Xie, R., Meng, X., Sun, P., Niu, J., Jiang, W., Bottomley, L. y Crittenden, J. (2017). Electrochemical oxidation of ofloxacin using a TiO2-based SnO2-Sb/polytetrafluoroethylene resin-PbO2 electrode: Reaction kinetics and mass transfer impact. Applied Catalysis B: Environmental, 203, 515-525.

# 31TCQA - Remoción de cianobacterias mediante tratamientos convencionales de potabilización.

### Removal of cyanobacteria by conventional drinking water treatments.

Ricardo Javier Rosales<sup>1, 2</sup>, Ana María Ingallinella<sup>3</sup>.

 Obras Sanitarias Concordia. Entre Ríos 1300 (Concordia – Entre Ríos) 2. Facultad de Ciencias de la Alimentación. Tavella 1450 (Concordia – Entre Ríos) 3. Centro de Ingeniería Sanitaria. Riobamba bis 200 (Rosario – Santa Fe). rosalesrij@gmail.com.

#### Resumen

En este trabajo se evalúa la remoción de células de cianobacterias en muestras de agua natural el Río Uruguay, a la altura de la planta potabilizadora de la ciudad de Concordia, por acción de tratamientos de coagulación, floculación, sedimentación y filtración, utilizando distintos coagulantes primarios (sulfato de aluminio y policloruro de aluminio) y distintos medios filtrantes (arena y arena - antracita), mediante ensayos a escala laboratorio.

Para alcanzar estos objetivos, se extrajeron, purificaron y cuantificaron cianobacterias desarrolladas en condiciones natural es. Posteriormente se prepararon suspensiones, de concentración inicial conocida, adicionando las células de cianobacterias extraídas al agua natural de río. A estas suspensiones se aplicaron los tratamientos propuestos.

Se encontró que, utilizando policloruro de aluminio como coagulante, se logra una remoción total de células igual a 1,91 ciclos logarítmicos, en las operaciones de coagulación – floculación – sedimentación. Mientras que al utilizar sulfato de aluminio como coagulante, se logra una remoción total de células igual a 2,21 ciclos logarítmicos.

Se puede concluir que con los coagulantes ensayados se logran remociones equivalentes y del orden de dos ciclos logarítmicos.

En los ensayos de filtración no se detectaron células de algas. Es decir que no se obtienen diferencias significativas entre ambos medios filtrantes.

Palabras clave: cianobacteria, potabilización de agua.

#### Abstract

The aim of this paper is to evaluate the removal of cyanobacteria cells in natural water samples obtained from the Uruguay River, at the water treatment plant in Concordia, through laboratory-scale tests by the action of coagulation, flocculation, sedimentation and filtration treatments, using different primary coagulants, such as aluminium sulfate and aluminium polychloride, and different filter resources, in particular, sand and sand-anthracite.

To achieve these objectives, cyanobacteria developed under natural conditions were extracted, purified and quantified. Subsequently, suspensions of known initial concentration were prepared by adding the extracted cyanobacterial cells to raw river water. The proposed treatments were applied to these suspensions.

It was found that using aluminium polychloride as a coagulant, the total cell removal is equal to 1.91 logarithmic cycles. This result was obtained in the sequential process of coagulation, flocculation and sedimentation. While when using aluminium sulfate as a coagulant, the total cell removal is equal to 2.21 logarithmic cycles.

It can be concluded that in the removals where the coagulants tested were applied, an equivalent of two logarithmic cycles was achieved.

In the filtration tests, no algae cells were detected. In other words, no significant differences were obtained between the two filter means.

Keywords: cyanobacteria, drinking water treatments.

#### 1. Introducción

El embalse de Salto Grande es un ecosistema artificial creado para la producción de energía hidroeléctrica (De León y Chalar, 2003). Comprende una obra de represamiento del río Uruguay de carácter binacional Argentino-Uruguayo, ubicado a 15 km al norte de las ciudades de Salto (Uruguay) y Concordia (Provincia de Entre Ríos, Argentina). Las obras se iniciaron en 1973 y entró en operación en 1979. Si bien la producción de energía es su objetivo preponderante, las prioridades establecidas incorporan en primer lugar el uso del agua para fines domésticos y sanitarios, navegación y riego.

El embalse es considerado un sistema cálido tropical (Salas y Martino, 1990), por su temperatura media anual mayor a 15 °C y su temperatura mínima superior a 10 °C. También ha sido clasificado por distintos autores como eutrófico, según su concentración media anual de fósforo total y en ciertos veranos por su concentración de clorofila-a y abundancia de fitoplancton.

Las actividades humanas utilizan los recursos hídricos de muchas maneras: para abastecimiento público, uso industrial, riego, navegación, recreación, etc. Estas actividades generan impactos y deterioro sobre la calidad de las reservas de aguas dulces superficiales, principal fuente de suministro de agua potable en la región.

Una de las consecuencias de la acción antrópico en los ecosistemas acuáticos es la aceleración de los procesos de eutrofización, causados por el enriquecimiento artificial en nutrientes, principalmente compuestos nitrogenados y fosfatados provenientes de las aguas residuales domésticas e industriales y escorrentías de actividades agrícolas y ganaderas. La intensificación de cultivos mono específicos, la necesidad de aumentar los rendimientos agrícolas con el uso (muchas veces excesivo) de fertilizantes, y el aumento de las poblaciones están generando impactos sobre las reservas de agua dulce en todo el mundo. Estas condiciones también se están produciendo en la cuenca del río Uruguay al cual se vierten las aguas residuales domésticas y agroindustriales prácticamente sin tratamiento previo.

La degradación causada por la eutrofización de los cuerpos de agua puede comprometer o invalidar el uso de agua tanto para abastecimiento público como para otras actividades humanas (Di Bernardo *et al.*, 2010).

En el embalse de la represa de "Salto Grande" se generan las condiciones ambientales que favorecen el establecimiento y la proliferación de floraciones de cianobacterias, tales como las altas concentraciones de nutrientes (principalmente nitrógeno y fósforo), temperaturas elevadas, intensidad lumínica, características hídricas del cuerpo de agua (baja turbulencia, ausencia de vientos y la estratificación del cuerpo de agua) (WHO *et al.*, 1999) (Giannuzzi *et al.*, 2011)

En los brazos de este embalse han sido reportadas intensas floraciones de Microcystis aeruginosa (Quirós y Luchini, 1982).

Las floraciones de cianobacterias representan un problema ecológico, sanitario y económico que se ha incrementado en los últimos años a nivel mundial; producen aumento del costo de tratamiento de agua potable, riesgos para la salud pública por exposición directa o prolongada a productos del metabolismo de estas algas: las cianotoxinas.

Las floraciones algales, en general, resultan de alto riesgo para los seres humanos vía aguas recreacionales o agua de consumo dada la potencial producción y liberación de compuestos tóxicos de diversa naturaleza química que reciben el nombre general de cianotoxinas. Las mismas se clasifican por su efecto sobre la biota en hepatototoxinas, como las microcystinas, nodularina y cylindrospermopsina; neurotoxinas, como saxitoxinas y anatoxinas, y dermatotoxinas como lipopolisacaridos (WHO *et al.*, 1999).

En los últimos años se han desarrollado, en el embalse de la represa de "Salto Grande", floraciones de cianobacterias con mayor intensidad, en cuanto a su densidad y tiempo de duración. Los géneros de cianofíceas predominantes son potencialmente productores de toxinas, principalmente microcystina, por lo cual es un tema que se ha instalado en la agenda de la salud pública por su eventual efecto perjudicial sobre el uso del recurso hídrico a los fines de recreación, turismo y lo más importante, como fuente para la producción de agua potable.

La presencia de algas y cianobacterias en el agua natural de aducción a las plantas potabilizadoras puede ocasionar problemas operacionales en varias etapas de tratamiento, tales como: dificultad de coagulación y floculación, baja eficiencia de sedimentación, colmatación de filtros y aumento de la necesidad de productos para la desinfección (Haarhoff y Cleasby, 1989) (Edzwald y Wingler, 1990) (J. Edzwald, 1993) (Kaur *et al.*, 1994) (Brandão *et al.*, 1996) (Di Bernardo *et al.*, 2010). Como consecuencia de estos problemas operacionales, se verifica generalmente una reducción de la eficiencia de los procesos de tratamiento, y surgen los problemas en el agua tratada asociados a la presencia de algas, cianobacterias y sus subproductos extracelulares, tales como olores, sabores, trihalometanos y toxinas.

La planta potabilizadora de la ciudad de Concordia se encuentra 12,5 km aguas abajo del embalse Salto Grande y se desconoce la incidencia que pueden tener las floraciones de cianobacterias, que allí ocurren, sobre la calidad del agua de abastecimiento a la ciudad de Concordia. Es por ello que es necesario realizar estudios para poder diseñar planes de contingencia, en caso que se produzcan floraciones en la toma de agua de la planta potabilizadora.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la remoción de células de cianobacterias en muestras de agua natural proveniente del río Uruguay, a la altura de la toma de la planta potabilizadora de la ciudad de Concordia, por acción de tratamientos de coagulación, floculación, sedimentación y filtración, utilizando distintos coagulantes primarios (sulfato de aluminio y policloruro de aluminio) y distintos medios filtrantes (filtro de arena y filtro arena y antracita), en condiciones de laboratorio.

#### 2. Materiales y métodos

Para alcanzar los objetivos propuestos, se ejecutaron las siguientes etapas de trabajo:

**1.** Extracción, purificación y cuantificación de cianobacterias desarrolladas en condiciones naturales en cursos de aguas de la región.

Se realizó la extracción y concentración de cianobacterias, por arrastre con red de fitoplancton, de ambientes naturales.

Las muestras extraídas se tamizan a través de una malla gruesa que deja pasar la suspensión de cianobacterias, pero retiene materiales orgánicos que flotan en el agua, tales como ramas, hojas y otros restos de vegetales. Esta suspensión de cianobacterias se deja en reposo, en una probeta, durante tres horas aproximadamente para favorecer la flotación y concentración de la suspensión de cianobacterias y separar material de mayor peso específico que el agua. Este sobrenadante se separa y se cuantifica el número de células por mililitros. La identificación de los organismos se realizó en el Laboratorio de Algas y Toxinas de la Facultad de Ciencias de la Alimentación de la UNER. Se informa un predominio de Microcystis spp. sobre Dolichospermum spp., en una relación 9:1 (Microcystis spp:Dolichospermum spp). Las especies más representativas son Microcystis aeruginosa, Microcystis wesenbergii, Dolichospermum circinale, Dolichospermum spiroides y Dolichospermum planctonicum. Resultados similares han sido reportados por O'Farrell (O'Farrell et al., 2012).

**2.** Se prepararon suspensiones, en agua natural de río, de concentración inicial conocida adicionada con el concentrado de cianobacterias preparado en el punto 1, para la realización de los ensayos propuestos. La concentración de la suspensión preparada fue de  $8,5 \times 10^5$  cel/ml (ensayo 1 y 2) y  $3,7 \times 10^5$  cel/ml (ensayo 3 y 4).

**3.** Sobre las suspensiones de densidad poblacional inicial conocida, se llevaron a cabo los siguientes tratamientos:

 a. ENSAYO 1: coagulación, floculación y sedimentación utilizando una solución comercial de policloruro de aluminio como coagulante primario. La Figura 1 ilustra las dosis de Policloruro de Aluminio adicionadas.



Figura 24: Ensayo 1, dosis adicionadas

Para determinar la dosis óptima de coagulante y simular en laboratorio condiciones hidráulicas equivalentes a las del proceso de potabilización se realizó ensayo de jarras (Jar Test) (Figura 2), utilizando los siguientes tiempos y velocidades de agitación para cada etapa:

- Se simula mezcla rápida mediante agitación: 1 minuto a 150 rpm.
- Se simula floculación mediante mezcla lenta: 19 minutos a 60 rpm.
- Sedimentación 30 minutos.



Figura 25: Ensayo de jarras (Jar Test)

b. ENSAYO 2: coagulación, floculación y sedimentación utilizando una solución comercial de sulfato de aluminio como coagulante primario. Para simular las condiciones hidráulicas de planta se procedió de igual manera que en el punto a. La Figura 3 ilustra las dosis de Sulfato de Aluminio adicionadas.



Figura 26: Ensayo 2, dosis adicionadas

c. ENSAYO 3: coagulación, floculación y sedimentación utilizando una solución comercial de policloruro de aluminio como coagulante primario y un coadyuvante de floculación. Para simular las condiciones hidráulicas de planta se procedió de igual manera que en el punto a. La Figura 4 ilustra las dosis de PAC y polímero coadyuvante de floculación adicionadas.

	1		1	1	1	1
			AT IL	-		
Volumen agua de ensayo (litros)	1	1	1	1	1	1
Dosis PAC (mg/l)	32	32	32	32	32	32
Dosis polimero (mg/l)	10	10	10	1.5	15	1.5

Figura 27: Ensayo 3, dosis adicionadas

d. ENSAYO 4: coagulación, floculación y sedimentación utilizando una solución comercial de sulfato de aluminio como coagulante primario y un coadyuvante de floculación. Para simular las condiciones hidráulicas de planta se procedió de igual manera que en el punto a. La Figura 5 ilustra las dosis de Sulfato de Aluminio y polímero coadyuvante de floculación adicionadas.

				-		-
Volumen agua de ensayo (litros)	1	1	1	1	1	1
Dosis Sulfato de Al (mg/l)	34	34	34	34	34	34
Dosis polimero (mg/l)	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,5

Figura 28: Ensayo 4, dosis adicionadas

- e. Se comparó la eficiencia de los tratamientos de coagulación, floculación y sedimentación aplicados, en los ensayos 1 al 4, en términos de la remoción de células de cianobacterias.
- f. Se comparó la eficiencia de la filtración a través de lechos de arena, y lechos duales de arena y antracita, en términos de la remoción de células de cianobacterias. Para ello se realizó nuevamente un ensayo de jarras dosificando en los seis vasos de precipitado la dosis óptima obtenida previamente (puntos a, b, c y d), para cada uno de los ensayos (1 al 4):
  - Ensayo 1 de filtración: coagulación con dosis óptima de PAC y posterior filtración en filtro de arena y filtro de arena y antracita (Figura 6).
  - Ensayo 2 de filtración: coagulación con dosis óptima de Sulfato de aluminio y posterior filtración en filtro de arena y filtro de arena y antracita (Figura 7).
  - Ensayo 3 de filtración: coagulación con dosis óptima de PAC + coadyuvante de floculación y posterior filtración en filtro de arena y filtro de arena y antracita (Figura 8).
  - ✓ Ensayo 4 de filtración: coagulación con dosis óptima de Sulfato de aluminio + coadyuvante de floculación y posterior filtración en filtro de arena y filtro de arena y antracita (Figura 9).

De este modo se realizó la filtración de seis litros de agua sometida en primera instancia a los tratamientos de coagulación, floculación y sedimentación, con la dosis óptima de cada ensayo.

La velocidad de filtración se ajustó entre 5 y 7 m/h accionando la válvula de agua filtrada para la regulación y la carrera de filtración fue de 12 horas. La carrera de filtración se define como el tiempo que transcurre entre dos retro lavados, también se llama ciclo de filtración (AWWA, 2011).

La filtración se realizó utilizando dos tipos de filtro de laboratorio construidos en acrílico transparente de 45 mm de diámetro interno. La altura de lecho filtrante es igual a los filtros de planta potabilizadora.

El filtro, denominado A, es de arena y cuenta con la siguiente composición, de abajo hacia arriba:

- ✓ Grava 4 6 mm: 80 mm
- ✓ Grava 2 4 mm: 160 mm
- ✓ Arena: 350 mm

Mientras que el filtro, denominado B, es dual (de arena y antracita) y cuenta con la siguiente composición, de abajo hacia arriba:

- $\checkmark$  Grava 4 6 mm: 80 mm
- ✓ Grava 2 4 mm: 120 mm
- ✓ Arena: 250 mm
- ✓ Antracita: 300 mm

En la Figura 6, 1 FA, corresponde al filtrado utilizando la dosis óptima de PAC, según el Ensayo 1, en filtro de arena, a velocidad regulada entre 5 y 7 m/h y carreras de filtración de 12 horas; y 1 FB es el filtrado de la dosis óptima, también del ensayo en las mismas condiciones, pero en filtro de arena y antracita, a la misma velocidad y carrera de filtración.



Ensayo 1

En la Figura 7, 2 FA, corresponde al filtrado de la dosis óptima del ensayo utilizando la dosis óptima de sulfato de aluminio, según el Ensayo 2, en filtro de arena, a velocidad regulada entre 5 y 7 m/h y carreras de filtración de 12 horas; y 2 FB es el

filtrado de la dosis óptima, también del ensayo en las mismas condiciones, pero en filtro de arena y antracita, a la misma velocidad y carrera de filtración.



Figura 30: Ensayo de filtración con dosis óptima ensayo 2

En la Figura 8, 3 FA, corresponde al filtrado de la dosis óptima del ensayo utilizando la dosis óptima de PAC y coadyuvante de filtración, según el Ensayo 3, en filtro de arena, a velocidad regulada entre 5 y 7 m/h y carrera de filtración de 12 horas; y 3 FB es el filtrado de la dosis óptima, también del ensayo en idénticas condiciones, pero en filtro de arena y antracita, a la misma velocidad y carrera de filtración.



Figura 31: Ensayo de filtración con la dosis óptima del Ensayo 3

En la Figura 9, 4 FA, corresponde al filtrado de la dosis óptima del ensayo utilizando la dosis óptima de sulfato de aluminio y coadyuvante de filtración, según el Ensayo 4, en filtro de arena, a velocidad regulada entre 5 y 7 m/h y carreras de filtración de
12 horas; y 4 FB es el filtrado de la dosis óptima, también del ensayo en las mismas condiciones, pero en filtro de arena y antracita, a la misma velocidad y carrera de filtración.



Figura 32: Ensayo de filtración con la dosis óptima del Ensayo 4

**4.** Determinación de indicadores de calidad del agua tratada luego de aplicar los distintos tratamientos: pH, turbiedad, análisis cuantitativo y cualitativo de cianobacterias y clorofila a.

Técnicas analíticas utilizadas:

- pH: método electrométrico (APHA *et al.*, 1992). Se cuenta para las determinaciones con Potenciómetro marca ORION, modelo 290 A.
- Determinación de Turbiedad: método nefelométrico descripto en el Standard Methods For Examination of Water and Wastewater (APHA *et al.*, 1992). Se utilizó Turbidímetro marca HACH, modelo 2100 AN.
- Determinación de clorofila a: se realiza la extracción y determinación espectrofotométrica del pigmento de acuerdo a lo descripto en el Standard Methods For Examination of Water and Wastewater (APHA *et al.*, 1992).
- Recuento de células de cianobacterias: se procede de acuerdo al método de recuento de Utermöhl (Utermöhl, 1958). Para el recuento se utilizó microscopio invertido marca MOTIC, modelo AE31, y cámaras de sedimentación de distinto volúmenes.

# 3. Resultados y Discusión

Luego de realizado el ensayo JAR TEST, que simula la coagulación, floculación y sedimentación, para cada uno de los ensayos propuestos, se determinó el número de células de cianobacterias/ml y la turbiedad del sobrenadante en cada uno de los recipientes, se obtienen los resultados informados a continuación.

# I. ENSAYO 1.

Los parámetros iniciales del agua natural, adicionada con células de cianobacterias, fueron para el Ensayo 1 (coagulación con policloruro de aluminio) y Ensayo 2 (coagulación con sulfato de aluminio):

- Concentración de células (cel/ml): 8,5 x 10<sup>5</sup>
- Turbiedad (NTU): 68,80
- Clorofila a (µg/l): 66,65

En la Figura 10 se representa en el eje de ordenadas principal el recuento de células por mililitro (N° células/ml) y en el eje de ordenadas secundario la turbiedad, en NTU, versus la dosis de policloruro de aluminio, utilizado como coagulante, en abscisas.

Se observa que para la dosis óptima de coagulante, obtenida en función de la menor turbiedad residual (2,65 NTU), e igual a 32 mg/l de PAC, también se obtiene el menor recuento de células  $(1,05x10^4 \text{ cel/ml})$ .





En la Figura 11 se ha representado en el eje de ordenadas principal la remoción de células, expresada en unidades logarítmicas (log  $C_0$  – log C), versus la dosis de policloruro de aluminio en abscisas; y el mismo ilustra que para la dosis óptima de coagulante utilizado en el Ensayo 1, 32 mg/l de PAC, se obtiene la mayor remoción en el

N° de células, que es igual a 1,91 ciclos logarítmicos.



#### Figura 34: Ensayo 1, remoción de células de cianobacterias, expresada en unidades logarítmicas, en función de la dosis de coagulante (PAC)

Posteriormente se reitera el ensayo JAR TEST adicionando a cada uno de los seis vasos de precipitado la dosis óptima de coagulante para la remoción de turbiedad, obtenida en el Ensayo 1 (coagulación con PAC), y luego se filtra a través de filtro de arena (1FA). De igual manera se reitera el JAR TEST adicionando a cada uno de los seis vasos de precipitado la dosis óptima de PAC para la remoción de turbiedad, obtenida en el Ensayo 1, y se filtra a través de arena y antracita (1FB).

La velocidad de filtración se ajustó entre 5 y 7 m/h y la carrera de filtración fue de 12 horas.

Los resultados se ilustran en la Tabla 1. En la misma se puede observar que en las condiciones de filtración ensayadas (velocidad de filtración, carrera de filtración) se logra una remoción del 100% en la concentración de células de cianobacterias, para ambos filtros, FA y FB, partiendo de recuento de células inicial de  $8,5x10^5$  cel/ml, que se reduce luego de la etapa de sedimentación a  $1,05x10^4$  cel/ml.

En cuanto a la turbiedad, se logran valores prácticamente equivalentes en ambos filtros, FA y FB.

Tabla 14: Resultados Ensavo 1 con	filtración
-----------------------------------	------------

Nomencl atura	Concentr ación de células (Cel/ml)	Remo ción célula s (%)	Turbie dad (NTU)	Remo ción Turbie dad (%)	Cloro fila a (µg/l)
Concentr ación Inicial células ensayo 1 y 2	8,5x10⁵		68,80		66,65

1FA	< 1,18 (*)	99,99 %	0,35	99,49 %	0,63
1FB	< 1,18 (*)	99,99 %	0,38	99,45 %	0,66

(\*) Límite de detección 1,18 cel/ml

#### II. ENSAYO 2

En el Ensayo 2 se parte de un agua natural adicionada con células de cianobacterias de iguales características físico-químicas y biológicas que en el Ensayo 1.

En la Figura 12 se representa en el eje de ordenadas principal el recuento de células por mililitro (N° células/ml) y en el eje de ordenadas secundario la turbiedad, en NTU, versus la dosis de sulfato de aluminio, utilizado como coagulante, en abscisas.



Figura 35: Ensayo 2, variación del recuento de células y turbiedad en función de la dosis de Sulfato de aluminio

Se observa que para la dosis óptima de coagulante, obtenida en función de la menor turbiedad residual (3,02 NTU), e igual a 34 mg/l de sulfato de aluminio, también se obtiene el menor recuento de células  $(5,27x10^3 \text{ cel/ml})$ .

En la Figura 13 se ha representado en el eje de ordenadas principal la remoción de células, expresada en unidades logarítmicas (log  $C_0$  – log C), versus la dosis de sulfato de aluminio en abscisas; y el mismo ilustra que para la dosis óptima de coagulante utilizado en el Ensayo 2, 34 mg/l de Sulfato de Aluminio, se obtiene la mayor remoción en el N° de células, que es igual a 2,21 ciclos logarítmicos.



#### Figura 36: Ensayo 2, remoción de células de cianobacterias, expresada en unidades logarítmicas, en función de la dosis de coagulante (Sulfato de aluminio)

Al igual que en el Ensayo 1, posteriormente se reitera el JAR TEST adicionando a cada uno de los seis vasos de precipitado la dosis óptima de coagulante, para la remoción de turbiedad, obtenida en el Ensayo 2 (34 mg/l de sulfato de aluminio), y se filtra luego del período de ensayo a través de filtro de arena (2FA). De igual manera se reitera el JAR TEST adicionando a cada uno de los seis vasos de precipitado la dosis óptima de sulfato de aluminio, para la remoción de turbiedad, obtenida en el Ensayo 2, y se filtra a través de arena y antracita (2FB).

La velocidad de filtración se ajustó entre 5 y 7 m/h y la carrera de filtración fue de 12 horas.

Nomencl atura	Concentr ación de células (Células/ ml)	Remo ción célula s (%)	Turbie dad (NTU)	Remo ción Turbie dad (%)	Cloro fila a (µg/l)
Concentr ación Inicial células ensayo 1 y 2	8,5x10⁵		68,80		66,65
2FA	< 1,18 (*)	99,99 %	0,23	99,67 %	0,55
2FB	< 1,18 (*)	99,99 %	0,23	99,67 %	0,58

Tabla 15: Resultados ensayo 2 con filtración

(\*) Límite de detección 1,18 cel/ml

Los resultados se ilustran en la Tabla 2. En la misma se puede observar que las condiciones de filtración ensayadas (velocidad de filtración, carrera de filtración) se logra una remoción del 100% en la concentración de células de cianobacterias, para ambos filtros, FA y FB, partiendo de recuento inicial de células de  $8,5x10^5$  cel/ml, que se reduce a  $5,27x10^3$  cel/ml luego de la etapa de sedimentación.

En cuanto a la turbiedad, se logran los mismos valores en ambos filtros, FA y FB.

### III. ENSAYO 3

La Tabla 3 informa los resultados para el Ensayo 3, ilustrado en la Figura 4, y en la Figura 8, para el ensayo de filtración.

como coadyuvante de noculación							
Nomencl atura	Concentr ación de células (Células/ ml)	Remo ción célula s (%)	Turbie dad (NTU)	Remo ción Turbie dad (%)	Cloro fila a (µg/l)		
Concentr ación Inicial células ensayo 3 y 4	3,70X10⁵		48,50		39,05		
3PAC+po li 1	4,73x10 <sup>3</sup>	98,70 %	2,53	94,78 %	0,89		
3PAC+po li 1,5	3,81x10 <sup>3</sup>	98,97 %	2,48	94,89 %	0,84		
3FA	4,01x10 <sup>2</sup>	99,89 %	0,75	98,45 %	0,77		
3FB	< 1,18 (*)	99,99 %	0,73	98,49 %	0,75		

Tabla 16: resultados ensayo 3, coagulante primario
utilizado Policloruro de aluminio más polielectrolito
como coadvuvante de floculación

(\*) Límite de detección 1,18 cel/ml

De este ensayo se concluye que con este coadyuvante de floculación, en las concentraciones utilizadas, no se logran remociones en el número de células significativamente mayores que al utilizar solo policloruro de aluminio como coagulante. En este caso se obtuvo, para la dosis óptima de ensayo 32 mg/l PAC + 1,5 mg/l coadyuvante, una remoción en el número de células de 98,97%, mientras que utilizando solo 32 mg/l de PAC se logró una remoción de 98,77%.

Para la turbiedad no se logran mejores resultados utilizando coadyuvante adicionado al PAC, que si se utiliza solo PAC.

La Tabla 3 muestra que los filtros de arena y antracita tienen una mayor eficiencia en la remoción de células, que los filtros de arena. Esto puede explicarse porque los filtros de antracita tienen mayor capacidad de retención de partículas, aunque ello no se refleje en los valores de turbiedad. Este es un tema complejo que merece seguir investigando.

#### IV. ENSAYO 4

La Tabla 4 informa los resultados para el Ensayo 4, ilustrado en la Figura 5, y en la Figura 9, para el ensayo de filtración. Las características físico químicas y biológicas iniciales, del agua de análisis, son iguales que para el ENSAYO 3.

Tabla 17: resultados ensayo 4, coagulante primario utilizado Sulfato de aluminio más polielectrolito

como coauyuvante de noculación							
Nomencl atura	Concentr ación de células (Células/ ml)	Remo ción célula s (%)	Turbie dad (NTU)	Remo ción Turbie dad (%)	Cloro fila a (µg/l)		
Concentr ación Inicial células ensayo 3 y 4	3,70X10⁵		48,50		39,05		
4SO₄⁼+p oli 1	2,82x10 <sup>3</sup>	99,24 %	2,91	94,00 %	0,91		
4SO₄⁼+p oli 1,5	3,77x10 <sup>3</sup>	98,98 %	3,71	92,35 %	0,96		
4FA	4,48x10 <sup>2</sup>	99,88 %	0,33	99,32 %	0,63		
4FB	< 1,18 (*)	99,99 %	0,28	99,42 %	0,60		

(\*) Límite de detección 1,18 cel/ml

De este ensayo se puede concluir que al utilizar este coadyuvante de floculación, en las concentraciones estudiadas, se logran remociones en el número de células del mismo orden que al utilizar solo sulfato de aluminio como coagulante. En este caso se obtiene, para la dosis óptima de ensayo 34 mg/l de sulfato de aluminio + 1,0 mg/l coadyuvante, una remoción en el número de células de 99,24%, mientras que utilizando solo 34 mg/l de Sulfato de aluminio se logra una remoción de 99,38%, valores que prácticamente son iguales.

Para la turbiedad no se logran mejores resultados utilizando coadyuvante adicionado al Sulfato de aluminio, que si se utiliza solo Sulfato de aluminio.

La Tabla 4 muestra que los filtros de arena y antracita tienen una mayor eficiencia en la remoción de células, que los filtros de arena. Esto puede explicarse, al igual que en el Ensayo 3, por la mayor capacidad de retención de partículas de la antracita, en iguales condiciones de velocidad y carrera de filtración, aunque ello no se refleje en los valores de turbiedad. Este es un tema complejo que merece seguir investigando.

La Tabla 5 resume las remociones porcentuales, en  $N^{\circ}$  células y turbiedad, para los distintos tratamientos aplicados (sin filtración) y se observa que no existen diferencias estadísticamente significativas al aplicar los distintos tipos de tratamiento, en las condiciones ensayadas.

Tabla 18: Resumen remoción total, N° células y
turbiedad, para los distintos ensayos aplicados (sin
filture of fere

inti acton)							
	REMOCIÓN TOTAL CÉLULAS (%)	REMOCIÓN TOTAL TURBIEDAD (%)					
ENSAYO 1 (coagulación con PAC)	98,76 ª (*)	96,15 <sup>b</sup> (*)					
ENSAYO 2 (coagulación con sulfato de aluminio)	99,38 ª	95,61 <sup>b</sup>					
ENSAYO 3 (coagulación con PAC + 1,0 ppm coadyuvante)	98,70 ª	94,78 <sup>b</sup>					
ENSAYO 3 (coagulación con PAC + 1,5 ppm coadyuvante)	98,97 ª	94,89 <sup>b</sup>					
ENSAYO 4 (coagulación con sulfato de aluminio + 1,0 ppm coadyuvante)	99,24 ª	94,00 <sup>b</sup>					
ENSAYO 4 (coagulación con sulfato de aluminio + 1,5 ppm coadyuvante)	98,98 ª	92,35 <sup>b</sup>					

(\*) Se ha identificado un grupo homogéneo, según la letra de referencia, entre los cuales no existen diferencias estadísticamente significativas. El test empleado para discriminar entre las medias es el procedimiento de comparaciones múltiples (HSD) de Tukey (P < 0, 10).

Tabla 19: Resumen remoción total, N° células y
turbiedad, para los distintos ensayos aplicados (con
<b>6</b> 14

filtracion)							
	REMOCIÓN TOTAL CÉLULAS (%)	REMOCIÓN TOTAL TURBIEDAD (%)					
Ensayo 1 + Filtración en arena (FA)	99,99 ª (*)	99,49 <sup>b</sup> (*)					
Ensayo 1 + Filtración en arena y antracita (FB)	99,99 ª	99,45 <sup>b</sup>					
Ensayo 2 + Filtración en arena (FA)	99,99 ª	99,67 <sup>b</sup>					
Ensayo 2 + Filtración en arena y antracita (FB)	99,99 ª	99,67 <sup>⊾</sup>					
ENSAYO 3 (coagulación con PAC + 1,5 ppm coadyuvante) +(FA)	99,89 ª	98,45 <sup>b</sup>					
ENSAYO 3 (coagulación con PAC + 1,5 ppm coadyuvante) +(FB)	99,99 ª	98,49 <sup>b</sup>					
ENSAYO 4 (coagulación con sulfato de aluminio + 1,0 ppm coadyuvante) +(FA)	99,87 °	99,32 <sup>b</sup>					
ENSAYO 4 (coagulación con sulfato de aluminio + 1,0 ppm coadyuvante) + (FB)	99,99 ª	99,42 <sup>b</sup>					

(\*) Se ha identificado un grupo homogéneo, según la letra de referencia, entre los cuales no existen diferencias estadísticamente significativas. El test empleado para discriminar entre las medias es el procedimiento de comparaciones múltiples (HSD) de Tukey (P < 0, 10).

La Tabla 6 resume las remociones porcentuales, en  $N^{\circ}$  células y turbiedad, para los distintos tratamientos aplicados (con filtración). Se observa que en el ensayo 3 y 4 no existen diferencias estadísticamente significativas, para la remoción de células de cianobacterias, entre la filtración en arena y la filtración en arena y antracita.

Como se puede observar en los gráficos de las Figuras 10 y 12 la curva de remoción de turbiedad y de remoción de células sigue la misma tendencia, al utilizar como coagulante tanto sulfato de aluminio como policloruro de aluminio.

Esto se puede explicar observando las imágenes de microscopio invertido aumento 40X (Figuras 14 y Figura 15) que muestran células de cianobacterias retenidas en la estructura de los flocs, es decir que una buena proporción de células es removida durante un proceso convencional de potabilización.



# Figura 37: Células de cianobacterias retenidas en la estructura del floc

En el ensayo a escala de laboratorio, utilizando PAC como coagulante (ENSAYO 1), se logró una remoción total de células del 98,77%, en las operaciones de coagulación – floculación – sedimentación. No obstante como el recuento de células inicial es elevado ( $8,5x10^5$  cel/ml) el recuento final también lo es  $1,05x10^4$  cel/ml. Se logra la remoción de un ciclo logarítmico en el recuento de células.

En cuanto a la turbiedad, se obtiene un valor en el agua sedimentada de 2,65 NTU, corresponde a una remoción de 96,15%. Este es un valor que estaría de acuerdo a la regulación del Código Alimentario Argentino (C.A.A.), que fija como valor límite máximo para aguas de abastecimiento público en 3,00 NTU, considerando que aún falta la etapa de filtración.

Si bien la turbiedad lograda se ajuste a la norma del C.A.A., no significa que el recuento de células de cianobacterias sea nulo.

Para este ensayo, luego de la filtración se logró reducir el recuento de células a cero por ml, para ambos filtros FA y FB. En cuanto a la turbiedad se obtuvieron valores finales de 0,35 y 0,38 NTU, para el FA y FB respectivamente, que son prácticamente equivalentes. Es decir que en las condiciones ensayadas de velocidad de filtración y carrera de filtración no se obtienen diferencias significativas entre el filtro de arena y el filtro de arena y antracita.



Figura 38: Células de cianobacterias retenidas en la estructura del floc

Para el caso del ensayo a escala laboratorio, que utiliza sulfato de aluminio como coagulante (ENSAYO 2), se logran valores para el recuento de células de 5,27x103 cel/ml, que corresponde a una remoción del 99,38%, valor que es ligeramente superior a la remoción obtenida con PAC, que fue de 98,77%.

En cuanto a los resultados obtenidos para la turbiedad en el ENSAYO 2, sucede lo mismo que para el ENSAYO 1, en la etapa de sedimentación se logra la turbiedad exigida por el CAA, considerando que aún falta la etapa de filtración; o sea que aunque la turbiedad se ajuste a norma no significa que el recuento de células sea bajo.

Para este ensayo, luego de la filtración se logró reducir el recuento de células a menores a 1,18 cel/ml, que es el límite de detección del método, para ambos filtros FA y FB. En cuanto a la turbiedad se obtuvo idéntico valor final, 0,23 NTU para el FA y el FB. Es decir que en las condiciones ensayadas de velocidad y carrera de filtración no se obtienen diferencias significativas entre el filtro de arena y el filtro de arena y antracita.

No se observa incremento significativo ni en la remoción de turbiedad, ni en la remoción de células de cianobacterias al utilizar polielectrolitos, como coadyuvantes de floculación, en dosis de 1 y 1,5 mg/l.

Es decir que un tratamiento convencional de potabilización es adecuado para la remoción de turbiedad del agua, pero no alcanza para la remoción completa de células de cianobacterias; esto está de acuerdo con lo informado por Di Bernardo, quien recomienda tratamientos avanzados para aguas superficiales que contienen cianobacterias (Di Bernardo *et al.*, 2010).

# 4. Conclusiones

En relación a la remoción de células de cianobacterias se ha observado que la eficiencia del proceso de coagulación, floculación y sedimentación no presenta diferencias estadísticamente significativas al utilizar sulfato de aluminio o PAC, como coagulantes.

Tampoco se han encontrado diferencias estadísticamente significativas, en la remoción de células de cianobacterias, al utilizar un coadyuvante de floculación, en las concentraciones ensayadas que fueron de 1 y 1,5 ppm, con respecto a utilizar solamente el coagulante primario, sulfato de aluminio o PAC.

También se comprobó que la coagulación, floculación y sedimentación produce remociones del orden de dos ciclos logarítmicos, esto quiere decir que si se parte de concentraciones elevadas de cianobacterias, tales como las ensayadas que fueron del orden de  $10^5$  células/ml, se obtendrán luego de la sedimentación valores aún elevados, del orden de  $10^3$  células/ml.

También se puede concluir que la mínima turbiedad obtenida en los ensayos no es criterio suficiente para ajustar el tratamiento para la remoción de cianobacterias, es necesario llevar a cabo un recuento celular como medida para evaluar la eficiencia del proceso en cuanto a la remoción de las mismas.

En cuanto a los ensayos de filtración, en las condiciones estudiadas no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los filtros de arena y los filtros duales de arena y antracita, para la remoción de células de cianobacterias y de turbiedad. Se ha demostrado tanto a nivel de ensayos de laboratorio y a través del análisis de los resultados del monitoreo realizado en la planta que los tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación y filtración son efectivos en la remoción de células de cianobacterias si se optimizan las variables de los procesos.

# 5. Referencias

De León, L., y Chalar, G. (2003). Abundancia y diversidad del fitoplancton en el Embalse de Salto Grande (Argentina - Uruguay). Ciclo estacional y distribución espacial. Limnetica, 22(1–2), 103–113.

Salas, H., y Martino, P. (1990). Metodologías simplificadas para la evaluación de eutroficación en lagos cálidos tropicales. Lima.

Di Bernardo, L., Minillo, A., y Di Bernardo Dantas, A. (2010). Florações de algas e de cianobacterias: suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento. (Ld. Ltda, Ed.) (1a ed.). Sao Carlos.

WHO, Chorus, I., y Bartram, J. (1999). Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management.

Giannuzzi, L., Aguilera, A., Amé, M. V., Andrinolo, D., Bauzá, L., Benitez, R., Wunderlin, D. (2011). Cianobacterias como determinantes ambientales de la salud. (L. Giannuzzi, Ed.) (Primera). Ciudad Autonoma de Buenos Aires.

Quirós, R., y Luchini, L. (1982). Características limnológicas del embalse de Salto Grande, III: Fitoplancton y su relación con parámetros ambientales. Revista de La Asociacion de Ciencias Naturales Del Litoral. <u>https://doi.org/0325-2809</u>.

Haarhoff, J., y Cleasby, J. (1989). Direct filtration of Chlorella with cationic polymer. Environmental Engineering, 115(2), 348–366.

Edzwald, J., y Wingler, B. (1990). Chemical and physical aspects of dissolved air flotation for the removal of algae. Journal Water SRT-Aqua, 39(1), 24–35.

Edzwald, J. (1993). Algae, bubbles, coagulants and dissolved air flotation. Water Science and Technology, 27(10), 67–81.

Kaur, K., Bott, T., Heathcote, G., Keay, G., y Leadbeater, B. (1994). Treatment of algal-laden water: pilot-plant experiences. IWEM, 8, 22–32.

Brandão, C., Lacerda, M., y Abreu, M. (1996). Influência do tempo de floculação na filtração direta de águas com baixa turbidez e teor elevado de algas. In: Anais do VII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Lisboa, Portugal.

O'Farrell, I., Bordet, F., y Chaparro, G. (2012). Bloom forming cyanobacterial complexes cooccurring in a subtropical large reservoir: validation of dominant eco-strategies. Hydrobiologia, 698(1), 175–190. https://doi.org/10.1007/s10750-012-1102-4. AWWA. (2011). Water Quality y Treatment. A Handbook on Drinking Water. (J. K. Edzwald, Ed.) (Sexta). Denver, Colorado: Mc Graw-Hill.

APHA, AWWA, y WPCF. (1992). Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. (M. A. H. Franson, Ed.) (17th ed.). Madrid: Diaz de Santos S.A.

Utermöhl, H. (1958). ZurVervollkommung der quantitativen Phytoplankton Methodik. Mitteilungen Internationale Vereingung Für Theoretische Und Angewandte Limnologie, 9, 1– 38.

# 32TCQA - Inactivación de una peroxidasa comercial por peróxido de hidrógeno.

# Inactivation of a commercial peroxidase by hydrogen peroxide.

Diego Alberto Morales Urrea<sup>1,2</sup>, Edgardo Martín Contreras<sup>1</sup>.

- 1. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA). CCT Mar del Plata CONICET. Av. Juan B. Justo 4302 (7600) Mar del Plata, Argentina.
- Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP). Av. Juan B. Justo 4302 (7600) Mar del Plata, Argentina.

edgardo.contreras@fi.mdp.edu.ar

# Resumen

El objetivo del presente trabajo fue evaluar la estabilidad de una peroxidasa comercial (HRP) en condiciones de reacción. Espectrofotométricamente se pudieron identificar tres estados de la enzima. En ausencia de peróxido (P), la enzima está en su estado basal (E<sub>0</sub>). Aunque la literatura indica que en presencia de P el estado basal E<sub>0</sub> se oxida a un estado E<sub>1</sub> perdiendo dos electrones, solo se observó el estado intermedio E<sub>2</sub>, el cual está un electrón debajo de E<sub>0</sub>. En presencia altas concentraciones de P se identificó una tercera especie E<sub>3</sub>, la cual decae a E<sub>0</sub>. Además, la HRP pudo catalizar la descomposición del peróxido, evidenciando la actividad catalásica de la HRP. El decaimiento de E<sub>3</sub> también generó una especie Ex, la cual resultó catalíticamente inactiva. Asimismo, la formación de la especie inactiva se correlacionó con la pérdida de actividad peroxidasa. Experimentos similares en presencia de OII como sustrato reductor externo, empleando bajas concentraciones la formación de E<sub>3</sub> es despreciable, los resultados sugieren una ruta alternativa de inactivación, independiente de la formación de E<sub>3</sub>. Por lo tanto, se concluye que en las condiciones estudiadas la pérdida de actividad enzitiva de inactivación.

Palabras clave: Peroxidasa, Inactivación, Peróxido de Hidrógeno, Orange II.

# Abstract

The objective of the present work was to evaluate the stability of a commercial peroxidase (HRP) under reaction conditions. Three states of the enzyme could be identified spectrophotometrically. In the absence of peroxide (P), the enzyme is under its basal state (E<sub>0</sub>). Although the literature indicates that the ground state E<sub>0</sub> can be readily oxidized by P to a state E<sub>1</sub> losing two electrons, only the intermediate state E<sub>2</sub> was observed, which is one electron below E<sub>0</sub>. In the presence of high concentrations of P, a third species E<sub>3</sub> was identified, which slowly decays to E<sub>0</sub>. Furthermore, HRP was able to catalyze the decomposition of peroxide, demonatrating the catalasic activity of HRP. The decay of E<sub>3</sub> also generated a species Ex, which was catalytically inactive. Likewise, the formation of the inactive species was correlated with the loss of peroxidase activity. Experiments in the presence of OII as an external reducing substrate, using low concentrations of E<sub>3</sub> is negligible, results suggest an alternative inactivation pathway, independent of the formation of E<sub>3</sub>. Therefore, it is concluded that in the studied conditions the loss of enzymatic activity is an intrinsic characteristic of the studied HRP.

Keywords: Peroxidase, Inactivation, Hydrogen Peroxide, Orange II.

### 1. Introducción

En los últimos años, la biocatálisis se ha convertido en una tecnología estándar en varios procesos industriales (Straathof *et al.*, 2002). Además del clásico uso de oxidasas para degradar colorantes (Darwesh *et al.*, 2016; Morales *et al.*, 2018a) y en la polimerización de compuestos fenólicos (Agarwal *et al.*, 2016; Morales *et al.*, 2018b), estas enzimas se han empleado en la biosíntesis de varios fármacos, como antibióticos policétidos (Julsing *et al.*, 2008), en la degradación de lignina para la producción de biocombustible (Hoyos *et al.*, 2017), en oxidaciones asimétricas de aminoácidos (Wohlgemuth, 2011) y para preparar conjugados anticuerpo-enzima para kits de ELISA (Supriya *et al.*, 2016).

Diversos estudios sugieren que el ciclo catalítico de las peroxidasas involucra varias especies enzimáticas (Valderrama, 2010; Morales *et al.*, 2018a). El ciclo comienza con la oxidación del estado basal de la enzima ( $E_0$ ) por el peróxido de hidrógeno (P), formando la especie  $E_1$ :

$$\mathbf{E}_0 + \mathbf{H}_2 \mathbf{O}_2 \to \mathbf{E}_1 \tag{1}$$

La reacción (1) sería muy rápida y completamente desplazada hacia  $E_1$  (Tanaka *et al.*, 2003). La especie  $E_1$  está dos equivalentes por encima de  $E_0$ . En presencia de un sustrato reductor adecuado (S), se produce una secuencia de dos transferencias de a un electrón:

$$\mathbf{E}_1 + \mathbf{S} \to \mathbf{E}_2 + \mathbf{S}^* \tag{2}$$

$$E_2 + S \to E_0 + S^* \tag{3}$$

La reacción (2) produce el estado  $E_2$ , el cual está un equivalente por encima de  $E_0$ , mientras que la (3) restaura el estado basal  $E_0$ . En ambas reacciones se genera un radical S\*, el cual puede seguir reaccionando. Varios autores (Arnao *et al.*, 1990; Hiner *et al.*, 2001; Hernández-Ruiz *et al.*, 2003) informan que las peroxidasas también pueden catalizar la conversión de peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, en el llamado ciclo catalásico (por analogía con la catalasa) de las peroxidasas:

$$E_1 + H_2 O_2 \to E_2 + HO_2^*$$
 (4)

$$\mathbf{E}_2 + \mathbf{H}_2 \mathbf{O}_2 \to \mathbf{E}_3 \tag{5}$$

$$\mathbf{E}_3 \to \mathbf{E}_0 + \mathbf{HO}_2^* \tag{6}$$

Los radicales hidroperoxilo restituyen parte del peróxido consumido en las reacciones anteriores,

liberando, además, oxígeno molecular (Hiner et al., 2001):

$$HO_2^* + HO_2^* \to H_2O_2 + O_2$$
 (7)

Varios autores informan que la especie  $E_3$  puede decaer lentamente formando una especie catalíticamente inactiva  $E_X$  (Grey *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2017):

$$E_3 \rightarrow E_X$$
 (8)

De hecho, debido a la reacción (8), los usos comerciales de las peroxidasas se ven limitados por la baja estabilidad de la enzima en presencia de peróxido de hidrógeno. En este sentido, es necesario un conocimiento más profundo del proceso de desactivación de las peroxidasas para desarrollar procesos biocatalíticos más robustos. Por ello, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la estabilidad de una peroxidasa comercial (HRP) en condiciones de reacción.

#### 2. Materiales y métodos

Se estudió una peroxidasa de rábano picante (HRP, Tipo I, RZ = 1,1) de Sigma-Aldrich. De acuerdo a las especificaciones del fabricante, la actividad específica era 146 unidades/mg de polvo liofilizado (una unidad corresponde a la cantidad de enzima que forma 1 mg de purpurogalina de pirogalol en 20 s a pH 6 y 20 °C). Para evaluar la actividad peroxidasa se empleó un peróxido de hidrógeno (P, 30 %) y una sal sódica de Orange II (OII) de grado analítico (> 98 %) de Sigma-Aldrich. Las demás sales empleadas en el presente estudio fueron adquiridas a Anedra (San Fernando, Argentina).

Para obtener los espectros UV/Vis de las especies  $E_0, E_1, y E_2$ , se disolvieron 50 mg de enzima en 100 mL de buffer fosfato (BF, 100 mM, pH 9). Se colocaron 3 mL de la solución en una cubeta de cuarzo y se obtuvo el espectro correspondiente al estado basal de la enzima. Luego, se realizaron adiciones sucesivas de 20 µL de peróxido de hidrógeno (1 mM). En cada caso, se registraron los espectros en un equipo Shimadzu UV-1800 empleando un ancho de banda espectral de 1 nm y una velocidad de barrido de 1200 nm/min. El espectro UV/Vis correspondiente a la especie E<sub>3</sub> se obtuvo de forma similar, pero haciendo agregados de 20 µL de peróxido 260 mM (Valderrama, 2010). Finalmente, luego de 6 hs de reacción, se obtuvo el espectro correspondiente a la especie  $E_X$  (Grey et al., 2007).

La cinética de inactivación de HRP por P se realizó como sigue. Se disolvieron de 2,5 a 12,5 mg de

enzima en 25 mL de BF, se registró el espectro UV/Vis, y se inició la reacción mediante la adición de 15  $\mu$ L de P (9,8 M). A diferentes tiempos se tomaron muestras para medir la concentración de P, actividad peroxidasa y el espectro UV/Vis de la mezcla de reacción. La concentración de P se midió por el método de Trinder. La actividad peroxidasa (AP) se evaluó mediante la reacción de decoloración del OII. Se mezclaron 200  $\mu$ L de la mezcla de reacción, 2 mL de BF, 100  $\mu$ L de OII (2 mM), y la reacción se inició con la adición de 100  $\mu$ L de P (9,8 mM). El progreso de la reacción en función del tiempo se siguió a 485 nm (Morales *et al.*, 2018a).

Para estudiar la inactivación de HRP por el peróxido, pero en presencia de OII, se preparó una solución de 75 mg/L de HRP en BF (100 mM, pH 9). Se colocaron 2 mL de esta solución en una cubeta de cuarzo, se agregaron 0,05 mL de OII (2 mM) y se inició la reacción con 0,1 mL de P (2 mM). El progreso de la reacción en función del tiempo se siguió a 485 nm. En las condiciones del ensayo, la absorbancia que aportaba tanto el peróxido como la enzima era despreciable respecto al aporte del colorante (Morales et al., 2018a). Una vez finalizada la reacción, se agregaron pulsos sucesivos de 0.05 mL de OII (2 mM) y 0.1 mL de P (2 mM), v se continuó midiendo la absorbancia 485 nm para monitorear la reacción. Ensayos control con 75 mg/L de enzima disuelta en BF (100 mM, pH 9) indicaron que no se observa una pérdida significativa de actividad peroxidasa durante al menos 4 hs.

# 3. Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra el espectro correspondiente al estado basal  $(E_0)$  de la peroxidasa estudiada. Además de la banda de Soret a 403 nm (Figura 1a), se pueden observar otras dos bandas a 498 v 640 nm (Figura 1b) características de la especie  $E_0$ (Arnao et al., 1990; Ortiz de Montellano, 2010). El espectro correspondiente a E2 se obtuvo mediante agregados sucesivos de P sobre la misma muestra. Durante las primeras adiciones, los espectros observados fueron inestables y luego de unos segundos se obtenía el espectro correspondiente a E<sub>0</sub>. Sin embargo, luego de varias adiciones de P, el espectro correspondiente a E<sub>2</sub> se volvió estable durante al menos unos 10 minutos. La Figura 1a muestra que el máximo de la banda de Soret correspondiente a E2 se desplazó a 420 nm. Además, se observan dos bandas características de E<sub>2</sub> a 527 y 555 nm (Figura 1b). Para obtener E<sub>3</sub>, la enzima se puso en contacto con un exceso de peróxido de hidrógeno (Valderrama, 2010). Debe notarse que, en este caso, el peróxido agregado fue más de 200 veces la cantidad de peróxido de hidrógeno requerida para obtener E2. La Figura 1a muestra que el máximo de la banda de Soret pasó de 403 a 417 nm. Además, aparecieron otras dos nuevas bandas a 544 y 580 nm (Figura 1b). Se observó que el espectro correspondiente a  $E_3$ (Figura 1) cambiaba lentamente en función del tiempo. Este nuevo espectro corresponde la forma inactiva de la enzima ( $E_x$ ) (Grey *et al.*, 2007; Valderrama, 2010). La Figura 1a muestra que la banda de Soret está casi ausente en el espectro de la mezcla de reacción obtenida después de 6 horas. Sin embargo, el espectro contenía una nueva banda a 670 nm (Figura 1b) debido a la acumulación de biliverdina, resultado de la descomposición del grupo hemo de la peroxidasa (Grey *et al.*, 2007).

Aunque se estudiaron diferentes condiciones experimentales (p.e., diferentes relaciones peróxido de hidrógeno a enzima y tiempos de contacto), no se pudo demostrar la formación de E<sub>1</sub>. Según Ortiz de Montellano (2010), E<sub>1</sub> presenta una banda de absorción a 400 nm y otras bandas tres menores a 577, 622 y 651 nm. Aunque el máximo de la banda de Soret asociada con E1 estaba cerca de la correspondiente a E<sub>0</sub>, las bandas a 577, 622 y 651 nm propias de E1, estaban ausentes en todos los espectros obtenidos (Figura 1). En este sentido, varios trabajos demuestran que por regla general las reacciones (2) y (4) son más rápidas que las reacciones (3) v (5) (Kummer et al., 1996; Adediran, 1996). Por consiguiente, se puede esperar que la concentración de E1 sea mucho menor a  $E_2$  y, por lo tanto, la especie  $E_1$  sea difícil de detectar en la mezcla de reacción.



#### Figura 1. Banda de Soret (a) y detalle del espectro visible (b) correspondiente a las especies $E_0$ (negro), $E_2$ (rojo), $E_3$ (verde), y $E_X$ (azul). Las líneas punteadas indican las bandas características de cada especie.

En la Figura 2 se muestran los cambios en el espectro UV/Vis en función del tiempo correspondiente a la mezcla de reacción como respuesta a pulsos repetidos de peróxido. En cada pulso, la relación peróxido/enzima era de 1,3 mol/mol, es decir que había un ligero exceso de peróxido, suficiente como para asegurar la formación de E<sub>1</sub> (reacción 1). Luego del primer pulso (Figura 2p1) se observó una ligera modificación del espectro, el cual retomó rápidamente su forma original. De los pulsos 2 a 5 (Figuras 2p2-p5) los espectros exhibieron al menos tres puntos isosbésticos (es decir, longitudes de onda tal que no cambia la absorbancia durante el transcurso de la reacción) a 412, 453 y 524 nm. Rodriguez-Lopez et al. (1997) informaron que los espectros correspondientes a E<sub>0</sub> y E<sub>2</sub> tienen un punto isosbéstico a 412 nm. Aunque esos autores también informan un isosbéstico a 395 nm, correspondiente a la transformación  $E_1$  a  $E_2$ , este isosbéstico estaba ausente en todos los espectros obtenidos, lo que confirma que la formación de  $E_1$ era despreciable en las condiciones estudiadas.



Figura 2. Cambios en el espectro de la mezcla de reacción en función del tiempo luego de pulsos repetidos de 20 uL de peróxido de hidrógeno (1 mM) a 3 mL de HRP (500 mg/L en BF 100 mM, pH 9). Las líneas punteadas indican los puntos isosbésticos.

A partir de los espectros correspondientes a las especies enzimáticas identificadas (Figura 1) y empleando los espectros mostrados en la Figura 2, para cada pulso de peróxido se calculó la concentración de cada especie enzimática en función del tiempo. La Figura 3 muestra que a medida que luego de un pulso de P, se generaba predominantemente la especie  $E_2$ , la cual decaía para regenerar  $E_0$  a medida que se consumía el peróxido. Sin embargo, el tiempo que tardaba en regenerarse  $E_0$  aumentaba en función del número de pulso, sugiriendo una pérdida de actividad de la enzima. Además, se observó que la suma de las especies  $E_0$ ,  $E_2$ , y  $E_3$  disminuía en cada pulso, lo que también sugería una pérdida de las especies activas de la enzima.

Con el objeto de verificar si los cambios observados en los espectros eran el resultado de la descomposición del peróxido por parte de la enzima, se estudió el efecto de la concentración de enzima y de peróxido en la reacción. En estos experimentos, la reacción fue monitoreada a través de la absorbancia a 420 nm (A420), la cual corresponde al máximo del espectro de la especie  $E_2$ . A esta longitud de onda, la absorbancia de  $E_0$ es aproximadamente la mitad que la correspondiente a  $E_2$  (Figura 1a).



Figura 3. Concentración de las especies  $E_0$  (negro),  $E_2$  (rojo),  $E_3$  (verde), y suma de las especies activas (amarillo) en función del tiempo luego de pulsos repetidos de 20 uL de peróxido de hidrógeno (1 mM) a 3 mL de HRP (500 mg/L en BF 100 mM, pH 9).

La Figura 4 muestra que, para todas las condiciones ensayadas, el agregado de peróxido producía un incremento de A420, consistente con la transición de la especie  $E_0$  a  $E_2$ . Una vez que se formaba  $E_2$ , la A420 decaía levemente, y a partir de un cierto tiempo crítico (t<sub>C</sub>), retornaba al valor inicial. De acuerdo a lo mostrado en la Figura 4, el valor de t<sub>C</sub> aumentaba con el incremento de la

concentración inicial de peróxido (Figura 4a), y disminuía cuando se aumentaba la enzima (Figura 4b). Estos resultados confirman que los cambios observados en los espectros son el resultado del cambio en la concentración de peróxido debido a la actividad catalásica de la HRP estudiada.

realizaron ensavos con Se una mayor concentración inicial de peróxido (5,9 mM) en relación a los experimentos de pulso (~ 6,5 µM), con el objeto de verificar la pérdida de actividad catalásica de la HRP mostrados en las Figuras 2 y 3. Debido a que la relación entre la concentración inicial de peróxido y la de enzima era de 980 mol/mol, la especie dominante en la mezcla de reacción era E<sub>3</sub> (Figura 5a). Se observó además que a medida que se agotaba el peróxido (Figura 5b), la especie E3 desaparecía y se incrementaba la concentración de E<sub>2</sub>. Asimismo, en todo momento estuvo prácticamente ausente la forma basal de la resultados enzima  $(E_0).$ Los claramente demuestran la actividad catalásica de la enzima estudiada. Sin embargo, la Figura 5a muestra que la suma de las especies catalíticamente activas (E<sub>0</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>) disminuía en función del tiempo. Es importante observar que cuando se agotó el peróxido, también disminuvó la velocidad de decaimiento de las especies activas (Figura 5a), la cual además, era similar a la pérdida de actividad peroxidasa (Figura 5b), confirmando que las altas concentraciones de peróxido favorecen 1a degradación de la enzima.



Figura 4. a) Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno (P<sub>0</sub>), y b) de enzima, en la

absorbancia de la mezcla de reacción a 420 nm. Condiciones experimentales (a): HRP = 5  $\mu$ M; P<sub>0</sub> ( $\mu$ M) = 13 (negro), 19 (rojo), 26 (verde). Condiciones experimentales (b): HRP ( $\mu$ M) = 5 (negro), 4,2 (rojo), 3,3 (verde), 2,5 (amarillo), 1,7 (azul); P<sub>0</sub> = 26  $\mu$ M.

Diversos autores sugieren que la presencia de un sustrato reductor exógeno (S) previene la inactivación de la enzima por el peróxido (Valderrama, 2010; Ortiz de Montellano, 2010; Sahare et al., 2016). Esto se debería a que el sustrato reductor prevendría la formación de E<sub>3</sub> (reacción 5) al favorecer la reducción de  $E_2$  a  $E_0$ mediante las reacciones (2) y (3). En este sentido, debe destacarse que los experimentos de inactivación previamente descriptos (Figuras 2 a 5) fueron realizados en ausencia de un sustrato externo. Por lo tanto, se realizaron experimentos para estudiar la inactivación de la actividad peroxidasa de HRP por el peróxido, pero en presencia de Orange II (OII) como sustrato reductor exógeno. La Figura 6 muestra que la enzima seguía siendo activa aún después de seis pulsos sucesivos de peróxido, la actividad peroxidasa disminuyó aproximadamente un 30 % respecto del valor inicial (Figura 7). Debe destacarse que en ensayos control (enzima en BF) no se observó una pérdida significativa de actividad durante al menos 4 horas. De esta forma, aún en los ensayos realizados en presencia de un sustrato reductor (OII), con bajas concentraciones iniciales de peróxido (~ 90 µM) y durante cortos tiempos (el tiempo total del ensayo no superaba los estudiada 30 min). la enzima pierde paulatinamente actividad.



Figura 5. a) Concentración de las especies  $E_0$ (negro),  $E_2$  (rojo),  $E_3$  (verde), y suma de las especies activas (amarillo) en función del tiempo. b) Concentración de peróxido (negro) y actividad peroxidasa (rojo). La línea punteada indica un segundo pulso de peróxido.



Figura 6. Pulsos sucesivos (p1 - p6) de Orange II (45  $\mu$ M) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (90  $\mu$ M). Concentración de HRP = 75 mg/L en BF (100 mM, pH 9). La pendiente de las líneas corresponde a la velocidad inicial de decoloración.



Figura 7. Actividad peroxidasa en función del número de pulsos sucesivos de Orange II (45 uM) y  $H_2O_2$  (90  $\mu$ M). Concentración de HRP = 75 mg/L en BF (100 mM, pH 9). Las barras indican el desvío estándar.

Teniendo en cuenta que en estas condiciones experimentales la formación de  $E_3$  es despreciable (Figuras 2 y 3), los resultados sugieren la existencia de una ruta alternativa de inactivación, la cual debe ser independiente de la formación de  $E_3$  (reacciones 5 y 8). Por lo tanto, se puede concluir que la pérdida de actividad de la peroxidasa estudiada es una característica intrínseca de la misma.

### 4. Conclusiones

En el presente trabajo se estudió la estabilidad catalítica de una peroxidasa comercial (HRP) en condiciones de reacción. Se pudieron identificar tres estados de la enzima: el estado basal (E<sub>0</sub>) en ausencia de peróxido, el estado E2 en presencia de concentraciones bajas del oxidante, y la forma E<sub>3</sub> en con exceso de peróxido. Además, en estas condiciones, decaimiento de E<sub>3</sub> generó una especie Ex. la cual resultó catalíticamente inactiva. La HRP estudiada pudo catalizar la descomposición del peróxido, evidenciando la actividad catalásica de la HRP. Experimentos en presencia de OII como sustrato reductor externo, empleando bajas concentraciones de P y tiempos cortos, muestran también una disminución de la actividad peroxidasa. Los resultados sugieren una ruta alternativa de inactivación, independiente de la formación de E<sub>3</sub>.

#### 5. Referencias

Adediran, S.A. (1996). *Kinetics of the formation of p*-670 and of the decay of Compound III ofhorseradish peroxidase, Arch. Biochem. Biophys. 327, 279-284.

Agarwal, P.; Gupta, R.; Agarwal, N. (2016). *A Review on Enzymatic Treatment of Phenols in Wastewater*, J. Biotechnol. Biomater. 6, 1-12.

Arnao, M.B.; Acosta, M.; del Rio, J.A.; Varón, R.; García-Cánovas, F. (1990). A kinetic study on the suicide inactivation of peroxidase by hydrogen peroxide, Biochim. Biophys. Acta 1041, 43-47.

Darwesh, O.M.; Matter, I.A.; Eida, M.F. (2016). Application of nanotechnology to stabilize peroxidase enzyme and improve it in textile dyes removal from wastewater, 7th International Conference on Water Resources and Arid Environments (ICWRAE7), 465-473, King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia.

Grey, C.E.; Hedstrom, M.; Adlercreutz, P. (2007). A mass spectrometric investigation of nativeand oxidatively inactivated chloroperoxidase, ChemBioChem 8, 1056-1062.

Hernández-Ruiz, J.; Arnao, M.B.; Hiner, A.N.P.; Garcia-Canovas, F.; Acosta, M. (2001). *Catalaselike activity of horseradish peroxidase: relationship to enzyme inactivation by H2O2*, Biochem. J. 354, 107-114.

Hiner, A.N.P.; Hernández-Ruiz, J.; Williams, G.A.; Arnao, M.B.; Garcia-Canovas, F.; Acosta,

M. (2001). Catalase-like oxygen productionby horseradish peroxidase must predominantly be an enzyme-catalyzed reaction, Arch. Biochem. Biophys. 392, 295-302.

Hoyos, P.; Hernáiz, M.J.; Alcántara, A.R. (2017). *Biocatalyzed Production of Fine Chemicals*. Comprehensive Biotechnology (Third Edition). Volume 3, pp. 334-373. ISBN: 978-0-12-809633-8.

Julsing, M.J.; Cornelissen, S.; Bühler, B. Schmid, A. (2008). *Heme-iron oxygenases: powerful industrial biocatalysts?* Curr. Opin. Chem. Biol. 12, 177-186.

Kummer, U.; Valeur, K.R.; Baier, G.; Wegmann, K.; Olsen, L.F. (1996). Oscillations in the peroxidase-oxidase reaction: a comparison of different peroxidases. Biochim. Biophys. Acta 1289, 397-403.

Lee, M.J.Y.; Wang, Y.; Jiang, Y.; Li, X.; Ma, J.; Tan, H.; Turner-Wood, K.; Rahman, M.N.; Chen, G.; Jia, Z. (2017). *Function Coupling Mechanism of PhuS and HemO in Heme Degradation*. Scientific Reports 7, 11273.

Morales Urrea, D.A.; Haure, P.M.; García Einschlag, F.S.; Contreras, E.M. (2018a). Horseradish peroxidase-mediated decolourization of Orange II: modelling hydrogen peroxide utilization efficiency at different pH values. Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 19989-20002.

Morales Urrea, D.A.; Haure, P.M.; Contreras, E.M. (2018b). *Monitoring the enzymatic oxidation of xenobiotics by hydrogen peroxide through oxidation–reduction potential measurements.* Ind. Eng. Chem. Res. 57, 16518-16525.

Ortiz de Montellano, P.R. (2010). *Catalytic Mechanisms of Heme Peroxidases*. En: Biocatalysis Based on Heme Peroxidases (Torres E.; Ayala M.; Eds.) Springer-Verlag, Berlin.

Rodriguez-Lopez, J.N.; Hernandez-Ruiz, J.; Garcia-Canovas, F.; Thorneley, R.N.F.; Acosta, M.; Arnao, M.B. (1997). The Inactivation and Catalytic Pathways of Horseradish Peroxidasewith m-Chloroperoxybenzoic Acid. A spectrophotometric and transient kinetic study. J. Biol. Chem. 272, 5469-5476.

Sahare, P.; Ayala, M.; Vazquez-Duhalt, R.; Pal, U.; Loni, A.; Canham, L.T.; Osorio, I.; Agarwal, V. (2016). Enhancement of peroxidase stability against oxidative self-inactivation by coimmobilization with a redox-active protein in mesoporous silicon and silica microparticles. Nanoscale Res. Lett. 11, 417-427.

Straathof, A.J.; Panke, S.; Schmid, A. (2002). *The* production of fine chemicals by biotransformations. Curr. Opin. Biotechnol. 13, 548-56.

Supriya, B.S.; Nagaraja, P.; Shashikanth, S.; Ningaraju, M.K.; Chamaraja, N.A.; Byrappa, K. (2016). Evaluation of Horseradish Peroxidase Activity Using3-Methyl-2-Benzothiazolinone Hydrazone Hydrochloride Monohydrate and N-(1-Naphthyl) Ethylenediamine Dihydrochloride as Co-Substrates. Application In Vegetable Extracts. J. Chem. Bio. Phy. Sci. 6, 172-183.

Tanaka, M.; Matsuura, K.; Yoshioka, S.; Takahashi, S.; Ishimori, K.; Hori, H.; Morishima, I. (2003). Activation of Hydrogen Peroxide in Horseradish Peroxidase Occurs within ~200 ms Observed by a New Freeze-Quench Device. Biophysical Journal 84, 1998–2004.

Valderrama, B. (2010). *Deactivation of Hemeperoxidases by Hydrogen Peroxide: Focus on Compound III.* En: Biocatalysis Based on Heme Peroxidases (Torres, E.; Ayala, M.; Eds.) Springer-Verlag; Berlin.

Wohlgemuth, R. (2011). *Green Production of Fine Chemicals by Isolated Enzymes (Chapt. 11).* Enn: Biocatalysis for Green Chemistry and Chemical Process Development. (Tao, J.; Kazlauskas R.; Eds.) Wiley Online Library.

# 33TCQA - Soporte de carbón activado diseñado para el transporte de dacarbazina: dependencia de la adsorción con el pH.

# Activated carbon carrier designed for dacarbazine delivery: the adsorption dependence with the pH.

Gabriel Román<sup>1,2</sup>, Gabriela Dodero<sup>1,2</sup>, Emilia Noseda Grau<sup>1,2</sup>, Andrés Díaz Compañy<sup>1,2,3</sup>, Sandra Simonetti<sup>1,2</sup>.

1. Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET. Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB - Bahía Blanca, Argentina. 2. Universidad Tecnológica Nacional (UTN). 11 de Abril 461, B8000LMI - Bahía Blanca, Argentina. 3. Comisión de Investigaciones Científicas (CIC). Calle 526 entre 10 y 11, 1900 La Plata, Argentina. email: ssimonet@uns.edu.ar

# Resumen

En este trabajo estudiamos la adsorción de la molécula dacarbazina en carbón activado, prístino y funcionalizado con el grupo carboxilo, utilizando el programa Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). Por las características atomísticas de la investigación, se destaca la relevancia de los métodos DFT para contribuir al avance en esta área. Se observan interacciones débiles entre el fármaco y la superficie prístina que limitarían considerablemente la eficacia de su administración. Sin embargo, la superficie de carbono funcionalizada tiene un efecto significativo en la adsorción a pH neutro y ácido. A bajo pH, los grupos (–COOH) actúan como centro de atracción del fármaco protonado a través de enlaces hidrógeno e interacciones electrostáticas, lo que resulta en una menor energía de adsorción y una liberación más controlada. A pH=7, podría esperarse un aumento en la velocidad y la cantidad de dacarbazina liberada porque las interacciones electrostáticas entre la molécula neutra y el grupo carboxilo disminuyen. A pH básico, el fármaco desprotonado y el grupo ionizado (-COO<sup>-</sup>) presentan repulsión electrostática fuerte y una energía de adsorción alta, lo que podría aumentar la tasa de liberación. La superficie funcionalizada podría mejorar la administración de dacarbazina adaptándose al requerimiento de la terapia según el pH.

Palabras clave: Liberación de fármacos, adsorbente, DFT.

# Abstract

In this work we study the adsorption of the dacarbazine on activated carbon, pristine and functionalized with the carboxyl group, using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). Due to the research atomistic characteristics, the relevance of DFT methods to contribute to the progress in this area is highlighted. Weak interactions are observed between the drug and the pristine surface that would considerably limit the efficacy of its administration. However, the carboxyl-functionalized surface has a significant effect on dacarbazine adsorption at neutral and acidic pH. At low pH, the groups (–COOH) act as a center of attraction for the protonated drug through hydrogen bonding and electrostatic interactions, which could result in lower adsorption energy and more controlled release. At pH=7, an increase in the rate and amount of dacarbazine released could be expected because the electrostatic interactions between the neutral molecule and the carboxyl group decrease. At basic pH, deprotonated drug and ionized group (-COO-) exhibit stronger electrostatic repulsion and higher adsorption energy, which could increase the rate of drug release. Carboxyl-functionalized carbon surfaces could enhance dacarbazine delivery adapting to the therapy requirement based on pH.

Keywords: Drug delivery, adsorbent, DFT.

# 1. Introducción

La dacarbazina [5- (3,3-dimetiltriazeno) imidazol-4carboxamida] un derivado es de imidazolcarboxamida, estructuralmente correlacionado con las purinas. Fue sintetizado por primera vez en 1959 en el Instituto de Investigación del Sur de Birmingham, Alabama (D'incan v Souteyrand, 2001). En 1970, después de numerosos estudios in vivo e in vitro, la dacarbazina fue aprobada en Estados Unidos y Francia para el tratamiento de variados tumores, sarcoma y linfomas (Legha y Semin, 1989; Tarhini y Agarwala, 2006; Kumar et al., 2006). Es un miembro de la clase de agentes alquilantes, que destruyen las células cancerosas al agregar un grupo alquilo ( $C_nH_{2n+1}$ ) a su ADN. La dacarbazina pertenece a la familia de los compuestos triazenos y el sitio activo de estos compuestos está representado por el grupo triazenilo, es decir, tres átomos de nitrógeno advacentes son responsables de las propiedades químicas, físicas y antitumorales de la molécula (Marchesi et al., 2007). Después de la activación metabólica, la dacarbazina ataca el ADN y alquila las bases, evitando así la multiplicación de las células tumorales de rápido crecimiento (Sanada et al., 2004).

Debido a los efectos secundarios tóxicos de la mayoría de los fármacos terapéuticos, existen algunas restricciones en su uso. En consecuencia, es crucial desarrollar desde la ingeniería de los materiales, transportadores de fármacos dirigidos a las células, con un amplio índice terapéutico. Los medicamentos administrados en la quimioterapia tradicional afectan a todo el organismo y también destruyen las células sanas, mientras que los medicamentos administrados a través de la terapia dirigida se liberan solo después de haber llegado al tumor. Otra ventaja de este método es la posibilidad de utilizar la dosis cuidadosamente ajustada del fármaco para destruir el tumor y no provocar los efectos no deseados citados.

Los materiales de carbono son requeridos para un número creciente de aplicaciones. La función se establece por su textura y química superficial (Rodriguez-Reinoso, 1998). En particular, la textura de los carbonos activados puede ajustarse a su aplicación mediante la selección del método de activación, donde es práctico obtenerlos con diferentes fracciones de tamaño de poros (Wigmans, 1986). La porosidad del tamaño del carbón activado y la superficie resultante hacen que este material sea útil para la adsorción de una amplia variedad de moléculas. Por ejemplo, se eligieron carbonos comerciales a base de cáscara de coco y madera para estudiar los mecanismos de adsorción de los fármacos carbamazepina y sulfametoxazol (Nielsen et al., 2014). Se encontró que la porosidad y la química de la superficie juegan un papel importante en el proceso de adsorción. Los resultados muestran que durante la adsorción tienen lugar reacciones superficiales generalizadas y los adsorbatos sufren transformaciones notables en los poros (Nielsen *et al.*, 2014).

Por lo tanto, una estrategia propuesta para modular los efectos no deseados de un fármaco y crear nuevos portadores con perfiles farmacológicos prometedores y mejorados es mediante la modificación de la química de la superficie del carbono. El esqueleto de carbono podría desempeñar el papel fundamental de un portador con una eficacia terapéutica mejorada principalmente a través de la funcionalización de su superficie (Zhi y Liu, 2016). Al hacer esto, proponemos una superficie de carbón activado como portador del fármaco dacarbazina que potencialmente puede representar un candidato promisorio en un futuro desarrollo farmacéutico. Consideramos que una mejor comprensión de las propiedades de adsorción de este adsorbente conducirá a una mejora en las aplicaciones de administración de fármacos. Los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) pueden aportar aspectos importantes al proporcionar detalles atomísticos de la dacarbazina adsorbida en la superficie del carbono a través del modelado molecular. En este trabajo, se analizan la capacidad de las superficies de carbón activado prístina y funcionalizada con el grupo carboxilo (-COOH) para adsorber al fármaco dacarbazina. Se calculan las diferentes geometrías (relajadas) para la molécula de dacarbazina neutra adsorbida en carbón activado prístino. Para la configuración óptima, se calcula la energía para las especies de dacarbazina protonada y desprotonada. Luego, se funcionaliza la superficie con el grupo carboxilo y se evalúa el comportamiento de adsorción de las distintas especies a diferentes pH.

# 2. Materiales y Métodos

Los cálculos de DFT se realizaron con el programa Viena Ab initio Simulation Package (VASP), que utiliza una base de ondas planas y un método de supercelda periódica (https://www.vasp.at/; Kresse y Hafner, 1993; Kresse y Hafner, 1994; Kresse y Furthmuler, 1996a; Krasse y Furthmuler, 1996b). Las interacciones de van der Waals se consideraron mediante el método DFT-D2 de Grimme, (Grimme, 2006). Se empleó el método de PAW (Projectoraugmented wave) para las interacciones iónicas (Kresse y Joubert, 1999), mientras que los efectos de intercambio y correlación fueron calculados con la aproximación del gradiente generalizado (GGA), utilizando el funcional desarrollado por Perdew -Burke – Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996; Perdew et al., 1997). Se obtuvieron optimizaciones de la geometría minimizando la energía total de la celda, utilizando un algoritmo de gradiente conjugado para relajar los iones (Press et al., 1986). Las cargas electrónicas en los átomos se calcularon utilizando el análisis de Bader (Tang *et al.*, 2009).

Como base para la discusión de la estructura del carbón activado, es apropiado considerar la estructura del grafito ideal en el sentido de que se aproxima mucho a la unidad estructural básica tanto del carbón activado como del carbón negro (Wolff, 1959; Heckman, 1964; Walker, 1962). La estructura del grafito ideal puede observarse en la Fig.1. Esta estructura está compuesta por un sistema de infinitas



Figura 1. Estructura del carbón activado.

capas de hexágonos fusionados. Dentro de cada capa, la distancia del enlace carbono-carbono es 1.415 Å, lo que indica un tercio de carácter de doble enlace. Tres de los cuatro electrones del carbono forman enlaces covalentes regulares con átomos vecinos y están localizados, mientras que el cuarto resuena entre varias estructuras de enlaces de valencia, dando a cada enlace carbono-carbono un carácter de enlace doble de un tercio. Las fuerzas de van der Waals relativamente débiles actúan entre las capas paralelas para mantener la distancia de separación en aproximadamente 3.35 Å. Las capas de carbono forman una secuencia de apilamiento a-b-a-b en la que la mitad de los átomos de carbono en cualquier plano se encuentran por encima del centro de los hexágonos en la capa inmediatamente debajo de ella. Los átomos de carbono se superponen directamente en capas alternas. La disposición de los átomos de carbono en los espectros de difracción de cristal de grafito obtenidos para la mayoría de los grafitos naturales indica que esta configuración estructural es de hecho predominante (Walker, 1962). Hemos modelado la superficie con una celda de cinco capas de espesor. El espacio de vacío entre dos celdas repetidas es de 11 Å. Se utilizó un conjunto de puntos k de Monkhorst-Pack 3x3x1 para la Zona Brillouin. Durante la optimización, se permitió que la especie adsorbida y las tres primeras capas superficiales se relajaran. Se utilizó un límite de energía cinética de 400 eV para todos los cálculos y convergencia de la energía total a 1 meV/átomo.

### 3. Resultados y Discusión

Se calcularon las diferentes geometrías (relajadas) para la molécula de dacarbazina neutra adsorbida en la superficie del carbón activado. Las configuraciones óptimas se muestran en la Fig. 2. La geometría más estable corresponde a una energía de -0.77 eV (Fig. 2 (a)). La molécula se adsorbe de forma cuasiplanar en la superficie del carbono, con el átomo de oxígeno apuntando hacia la superficie. Otra configuración corresponde a una energía mínima  $\Delta E = -0.28 \text{ eV}$ (Fig. 2 (b)) donde el fármaco se adsorbe verticalmente con los grupos -C=O y -NH2 apuntando hacia la superficie; finalmente, la tercera geometría (Fig. 2 (c)) presenta una energía de -0.43 eV, donde la molécula se adsorbe casi plana con los átomos de nitrógeno apuntando hacia la superficie. Las moléculas están unidas a la superficie del carbono por fuerzas de atracción de van der Waals. Estas fuerzas intermoleculares son débiles y disminuyen al aumentar la distancia entre la superficie y la molécula. En general, las fuerzas de interacción débiles dependen radicalmente de la distancia; la fuerza de interacción disminuve a medida que aumenta la distancia del fármaco a la superficie mientras se produce la adsorción física (Koehlert, 2017). Por lo tanto, las interacciones débiles generadas entre la dacarbazina y la superficie de carbono prístino limitan considerablemente la eficacia del tratamiento medicinal.



Figura 2. Geometrías optimizadas del fármaco dacarbazina adsorbido en la superficie de carbón activado prístina. Por simplicidad se muestra una sola capa del material (arriba). Confórmeros distintivos del fármaco dacarbazina (abajo).

Se sabe que, dependiendo del pH, se espera que los confórmeros o tautómeros distintivos de un fármaco tengan diferente actividad biológica (Balsamo *et al.*, 1979). Los cálculos DFT ofrecen un enfoque adecuado para responder a la caracterización energética y estructural de los confórmeros de fármacos. Entonces, nuestro primer objetivo es investigar la estabilidad de los posibles confórmeros del fármaco dacarbazina. Las geometrías iniciales utilizadas para la optimización de las estructuras se

obtuvieron de los datos de difracción de rayos X. La diferencia entre los distintos confórmeros está relacionada con la ubicación del segundo hidrógeno en el anillo de imidazol. En la primera especie, el nitrógeno protonado del anillo de imidazol es adyacente al grupo triazeno, mientras que en la otra especie es adyacente al grupo carboxamida.

Los cálculos VASP nos permiten explicar en detalle la adsorción de los confórmeros de la dacarbazina (Fig. 3). La pequeña energía relativa de ambos confórmeros apunta a la posibilidad de coexistencia de estas estructuras, por lo que su interconversión estructural podría esperarse ( $\Delta E = -1.11 \text{ eV vs} -1.03$ eV). La presencia de las diferentes especies moleculares de dacarbazina depende del pH de la solución. Así, al disminuir el valor de pH de la solución predomina la especie protonada, mientras que después de aumentar el valor de pH, la especie desprotonada se vuelve predominante (Chi<sub>s</sub>s *et al.*, 2016).



Figura 3. Geometrías optimizadas de las especies de la dacarbazina (a) protonada y (b) desprotonada, adsorbidas en la superficie de carbón activado prístina.

La incorporación de dacarbazina en la estructura del carbón activado funcionalizado con el grupo carboxilo (-COOH) podría permitir futuras aplicaciones en la industria farmacéutica. La dacarbazina es una especie anfótera debido a la presencia de sitios tanto ácidos como básicos en la molécula; por otro lado, el grupo funcional en la superficie se puede protonar/desprotonar con los cambios de pH del medio. La presencia de grupos carbonilo/amina activos en la molécula y grupos carboxilo en la superficie pueden contribuir a la formación de interacciones fármaco-superficie más favorables.

Las aplicaciones potenciales del material funcionalizado resultante para la adsorción del fármaco se estudiaron calculando las distancias de enlace, la energía de adsorción y prediciendo el comportamiento de liberación de las especies protonada, neutra y desprotonada en un rango de condiciones de pH: ácido, neutro y básico, respectivamente.

A pH ácido, la dacarbazina tiene carga positiva debido a la protonación que experimenta la molécula. La superficie funcionalizada con carboxilo (-COOH) actúa como centro de atracción para la molécula protonada a través de enlaces hidrógeno e interacciones electrostáticas, que dan como resultado una menor energía de adsorción ( $\Delta E = -2.91$ eV) con la cual podría esperarse una liberación más controlada (Fig. 4 (a)).

A pH neutro, la molécula se encuentra neutra (Fig. 4 (b)). El proceso de adsorción se produce con un aumento de la energía del sistema ( $\Delta E = -2.06 \text{eV}$ ). Entonces, es de esperar un aumento en la tasa y la cantidad de fármaco liberado atribuido a la disminución de las interacciones electrostáticas entre la dacarbazina neutra y los grupos -COOH en la superficie. A pH básico, la dacarbazina tiene una mayor carga negativa debido a la desprotonación que experimenta la molécula (Fig. 4 (c)). Además, dado que los grupos carboxílicos se ionizan (-COO<sup>-</sup>) a un pH alto, se produce una repulsión electrostática más fuerte entre la molécula desprotonada y el grupo -COO<sup>-</sup> en la superficie; en consecuencia, es de esperar que la velocidad de liberación del fármaco aumente. En consecuencia, este proceso presenta la energía de adsorción más alta ( $\Delta E = -0.97 eV$ ).

Nuestra atención se centra en la dacarbazina neutra y sus dos posibles conformadores, en su estabilidad y energía cuando son absorbidos sobre la superficie funcionalizada. En consecuencia, seleccionamos las geometrías optimizadas correspondientes para realizar los cálculos de la estructura electrónica (ver Tabla 1; la referencia para los átomos se puede ver en la Fig. 4). Los cálculos muestran que el principal reordenamiento electrónico en la especie protonada ocurre principalmente en los átomos C4. C5. C6 v N10. Cuando la molécula dacarbazina se adsorbe en la superficie, estos átomos aumentan su carga; mientras que los átomos C1, N7, N9 y O13 de la dacarbazina disminuyen su carga electrónica a medida que el fármaco se adsorbe en la superficie funcionalizada.

A pH neutro, podemos observar un aumento importante de la carga en los átomos C1, C3, C5, C6, N8, N10 y O13, y una disminución en la carga de los átomos C2 N9 y N11 de la dacarbazina. A pH básico, hay principalmente un aumento de carga en los átomos C1, N9, N11 y N12, y una pérdida de carga electrónica en el átomo N7 de la dacarbazina desprotonada (ver Tabla 1). Se presenta un mayor intercambio de carga cuando se adsorben las especies protonada y neutra sobre la superficie funcionalizada. Esto está de acuerdo con las energías de adsorción más bajas encontradas para estas especies. También hay cambios importantes en los átomos de hidrógeno de la dacarbazina: H15, H18 y H20 en el fármaco protonado; H14, H21 y H22 en la especie neutra; y H14, H18 y H19 en la molécula desprotonada. Estos átomos modifican su carga después de la adsorción contribuyendo principalmente a la estabilización de la dacarbazina en la superficie de carbono funcionalizada.



Figura 4. Especies de dacarbazina encontradas a diferentes pH: (a) protonada, (b) neutra, (c) desprotonada, adsorbidas sobre la superficie de carbón activado funcionalizada. Las interacciones puente hidrógeno y la longitud de los enlaces se indican en (a) y (b).

Los átomos de oxígeno del grupo funcional carboxilo (O26 y O27) aumentan su carga electrónica una vez que el fármaco ha sido adsorbido, mientras que el átomo de carbono (C25) disminuye su carga cuando se adsorbe, tanto en la especie protonada como en la neutra (ver Tabla 1). Por otro lado, se evidencia pocos cambios en el grupo carboxilo cuando la especie desprotonada se absorbe en la superficie funcionalizada.

Los mayores cambios se observan cuando la dacarbazina protonada y neutra se adsorben, de acuerdo con las mejores energías de enlace obtenidas para estos sistemas. Los resultados muestran que no solo la carga del fármaco debe considerarse como parámetro importante que gobierna su capacidad de adsorción en el carbón activado. Dependiendo de la afinidad química entre la especie farmacéutica y la superficie, se produce una diferencia importante en la adsorción. Por otro lado, este hecho se debe principalmente al grupo oxígeno incorporado a la matriz de carbono. El oxígeno, además de atraer moléculas polares, también puede reaccionar con grupos funcionales de la molécula, especialmente con carbonilos y aminas, dando lugar a fuertes fuerzas de adsorción. Los grupos funcionales -COOH en la superficie del carbono, que contienen oxígeno, actúan

como sitios activos y alteran el equilibrio de electrones de la superficie del carbono. La basicidad y acidez de la superficie del carbono juega un papel importante en las propiedades de sorción. Se sabe que la basicidad alta se correlaciona con una alta absorción de gases ácidos (por ej., HCl, SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> gaseosos), aniones inorgánicos (por ej., perclorato) y compuestos orgánicos aromáticos (por ej., benceno y tolueno) (Shafeeyan *et al.*, 2010; Mangun *et al.*, 2001; Wibowo *et al.*, 2007). El origen de la basicidad/acidez en las superficies de carbono es un tema de investigación en curso (Tascon, 2012).

El carbón activado se presenta como un material prometedor para la adsorción y liberación de la dacarbazina (y fármacos de polaridad similar). El carbono funcionalizado es adecuado como portador de liberación controlada para las especies, neutra y cargadas del fármaco, debido a la presencia de interacciones electrostáticas de enlace hidrógeno entre la superficie funcionalizada con carboxilo y los grupos carbonil | amina / imina de la molécula. Las propiedades químicas y físicas de la superficie de carbono cambian mediante la funcionalización; por otro lado, los grupos amina se convierten en especie imina, y viceversa, y pueden actuar como grupo anfótero, según el pH del medio.

Átomos de dacarbazina	Proto aisl	onada ada	Protona sobre l	da adsorbida la superficie	Neut aisla	tra da	Neutra absorbida sobre la superficie	Desprotonada aislada	Desprotonada adsorbida sobre la superficie
C1	0.73	344	C	).8081	1.35	57	0.7593	1.5923	1.4912
C2	2.5	185	2	2.4604	2.19	35	2.7568	2.6626	2.6415
C3	2.43	357	2	2.3708	2.66	51	2.5066	2.6499	2.6983
C4	0.7	531	C	).6567	0.69	45	0.6730	0.6234	0.6271
C5	0.73	300	C	).6151	0.65	18	0.5283	0.5743	0.5224
C6	2.78	873	2	2.1916	2.83	16	2.4249	2.8073	2.7548
N7	-1.8	097	-*	1.7394	-1.44	21	-1.3803	-1.4030	-1.3250
N8	-0.1	506	-(	0.1312	-0.04	83	-0.1676	-0.0626	-0.0736
N9	-1.5	840	-*	1.4034	-1.43	64	-1.3191	-1.2666	-1.4124
N10	-3.0	695	-:	3.1542	-3.00	82	-3.1044	-2.9891	-2.9768
N11	-2.8	988	-2	2.8613	-2.99	76	-2.8341	-2.8984	-2.9387
N12	-2.9	226	-2	2.9708	-2.93	575	-2.9881	-2.9678	-3.0422
O13	-1.9	165	-*	1.8534	-1.85	97	-1.9502	-1.8310	-1.8453
H14	0.9	992	C	).9991	0.99	93	0.1822	0.1092	0.0474
H15	0.10	643	C	).2316		-			
H16	0.0	271	C	0.02		45	0.0191	0.0419	0.0259
H17	0.04	445	C	0.0666 0.017		72	0.0374	0.0741	0.0533
H18	0.0	527	C	).1051	0.05	21	0.0735	0.0744	0.1265
H19	0.0	384	C	0.0626		52	0.0785	0.0274	0.0888
H20	-0.0	171	C	).0397	0.05	57	0.0521	0.0374	0.0453
H21	0.0	843	C	).0835	0.06	04	0.1459	0.1454	0.1525
H22	0.99	995	C	).9994	0.05	40	0.9994	0.9995	0.9992
H23	0.99	999	C	).9999	0.99	94	0.9995	0.9996	0.9994
H24	0.99	997	1	1.0000	0.99	98	1.0000		
Átomos de carboxilo Carbo		Carbo	xilo aislado	Largo de adsorber la molécula protonada		Li	argo de adsorber la molécula neutra	lon hidroxilo aislado	Largo de adsorber la molécula deprotonada
C25		2	5166	2.5667			2.5466	2.5033	2.5029
O26		-1	1.8111	-1.9999			-2.0230	-2.0017	-2.0146
027			1.9271	-2.0228			-1.9915	-2.0121	-2.0079
H28		0	.9999	1.0000			1.0000		

# Tabla 1. Carga parcial en los átomos de la molécula dacarbazina protonada, neutra y desprotonada en la superficie del carbono funcionalizada con carboxilo.

# 4. Conclusiones

Las interacciones débiles entre el fármaco dacarbazina y la superficie prístina de carbono limitan considerablemente la eficacia del tratamiento. Por el contrario, la presencia del grupo funcional carboxilo en la superficie del carbono tiene un efecto significativo en la adsorción del fármaco a pH neutro y ácido. Cuando se funcionaliza la superficie, la molécula se adsorbe más fuertemente en comparación con la adsorción en la superficie de carbono prístina. El cambio en el pH puede causar una desprotonación / protonación de los grupos funcionales amina en la molécula y en el grupo funcional -COOH de la superficie, que conduce a un cambio en la carga de estos grupos. De acuerdo con esto, a pH ácido, la droga dacarbazina protonada es atraída por los grupos carboxílicos (-COOH) de la superficie a través de enlaces puente hidrógeno e interacciones electrostáticas, que resultan en la energía de adsorción más baja. A pH neutro, las interacciones electrostáticas disminuidas entre la molécula neutra y el grupo -COOH causan una disminución en la energía de adsorción. Finalmente, a un pH básico, la fuerte repulsión electrostática entre el fármaco desprotonado y el grupo ionizado (–COO<sup>-</sup>) en la superficie da como resultado la mayor energía de adsorción para la droga dacarbazina en la superficie de carbono funcionalizada.

# 5. Referencias

Balsamo, A., Crotti, P., Lapucci, A., Macchia, B., Macchia, F., Del Tacca, M., Mazzanti, L., & Ceserani, R. (1979). Conformational effects on the activity of drugs. 7. Synthesis and pharmacological properties of 2-(p*nitrophenyl)-substituted morpholines*. Journal of medicinal chemistry, 22(6), 738–741.

Chis M., Baia M., Cainap C., Chis V., Studia UBB Physica, 61 (LXI), issue No. 1 (2016)

D'incan, M., & Souteyrand, P. (2001). *La dacarbazine (Déticène) [Dacarbazine]*. Annales de dermatologie et de venereologie, 128(4), 517–525..

Freeman H. C., Hutchinson D. (1979). *The* crystal structure of the anti-tumor agent 5-(3,3-dimethyl-1-triazenyl)imidazole-4-carboxamide (NSC-45388). Acta Crystallogr. B 35:2051.

Grimme, S. (2006). *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*. J. Comput. Chem., 27: 1787-1799.

Heckman F. A. (1964). *Microstructure of Carbon Black*. Rubber Chemistry and Technology 1 November 1964; 37 (5): 1245–1298.

Universität Wien. (2018). Vienna Ab initio Simulation Package. <u>Url:https://www.vasp.at/</u>

Koehlert K. (2017). Activated Carbon Fundamentals and New Applications, Chemical Engineering.

Kresse, G. & Furthmüller, Jürgen. (1996). Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. Physical Review B. 54.

Kresse, G., & Hafner, J. (1993). *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Physical review. B, Condensed matter, 47(1), 558–561.

Kresse, G., & Hafner, J. (1994). *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium*. Physical review. B, Condensed matter, 49(20), 14251–14269.

Kresse, G. & Joubert, Daniel. (1999). From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. Phys. Rev. B. 59. 1758.

Kumar, S. G., Narayana, K., Bairy, K. L., D'Souza, U. J. A., Samuel, V. P., & Gopalakrishna, K. (2006). *Dacarbazine induces* genotoxic and cytotoxic germ cell damage with concomitant decrease in testosterone and *increase in lactate dehydrogenase concentration in the testis.* Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 607(2), 240-252.

Legha S. S. (1989). *Current therapy for malignant melanoma*. Seminars in oncology, 16(1 Suppl 1), 34–44.

Mangun C. L., Benak K. R., Economy J., Foster K. L., Carbon. 39 (2001) 1809.

Marchesi, F., Turriziani, M., Tortorelli, G., Avvisati, G., Torino, F., & De Vecchis, L. (2007). *Triazene compounds: mechanism of action and related DNA repair systems*. Pharmacological research, 56(4), 275–287.

Nielsen, L., Biggs, M. J., Skinner, W., & Bandosz, T. J. (2014). *The effects of activated carbon surface features on the reactive adsorption of carbamazepine and sulfamethoxazole*. Carbon, 80, 419-432.

Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical review letters, 77(18), 3865– 3868.

Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Phys.Rev. Lett. 78 (1997) 1396.

Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Numerical Recipies, Cambridge University Press, New York, 1986.

Rodríguez-Reinoso F. (1998) *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*, Carbon, 36, 159-164.

Sanada M., Takagi Y., Ito R., Sekiguchi M., DNA Repair 3 (2004) 413.

hafeeyan, Mohammad Saleh & Daud, Wan & Houshmand, Amirhossein & Shamiri, Ahmad. (2010). *A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 89. 143-151..

Tang, W., Sanville, E., & Henkelman, G. (2009). *A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. Journal of physics*. Condensed matter : an Institute of Physics journal, 21(8), 084204.

Tarhini, A. A., & Agarwala, S. S. (2006). *Cutaneous melanoma: available therapy for*  *metastatic disease*. Dermatologic therapy, 19(1), 19–25.

Tascon J. M. D., Novel Carbon Adsorbents, Elsevier, Oxford, 2012.

Walker P. L. jr., Am. Sci. 50 (1962) 259.

Wibowo, N., Setyadhi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., & Ismadji, S. (2007). Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated

forms: influence of surface chemistry on adsorption. Journal of hazardous materials, 146(1-2), 237–242.

Wigmans T., in Carbon and Coal Gasifcation, editedby Figueiredo J. L.andMoulijn J. A. (Martinus Nijhof Publishers, Dordrecht, The Netherlands) (1986), pp. 559.

Wolff W. F., J. Phys. Chem 63 (1959) 653.

Zhi Y., Liu J., Chemosphere 144 (2016) 1224.

# 34TCQA - Síntesis, caracterización y evaluación de la remoción de Arsénico en matrices de quitosano con hierro

# Synthesis, characterization and evaluation of Arsenic removal on chitosan matrices with iron

Cintia C. Lobo<sup>1</sup>, Josefina Castellari<sup>1</sup>, Jorge E. Colman Lerner<sup>2</sup>, Nora C. Bertola<sup>1</sup>, Noemi E. Zaritzky<sup>1,3</sup>

1.Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA-UNLP-CONICET-CIC), 2.Centro de Investigaciones en Ciencias Aplicadas (CINDECA-UNLP-CONICET-CIC), 3.Facultad de Ingeniería, UNLP. Calle 47 y 116 s/n CP1900 La Plata, Bs As Argentina. zaritzkynoemi@gmail.com

# Resumen

La contaminación con Arsénico (As) en aguas subterráneas de la llanura Chaco-Pampeana constituye un riesgo potencial por ingesta para 4 millones de personas. Debido a los graves efectos del As sobre la salud la Organización Mundial de la Salud ha recomendado un límite máximo permitido de 0.01 mg/L de As. En el presente trabajo se sintetizaron matrices de quitosano conteniendo iones férrico en concentraciones 0.7 y 11.2 % p/p de Fe<sup>+3</sup> por gelificación ionotrópica (matrices Q-Fe) y por liofilización (matrices LQ-Fe). Estas matrices presentaron diferencias en su microestructura y el espectro FTIR obtenido post adsorción de As indicó la posible interacción electroestática entre los grupos amino de matrices Q-Fe y LQ-Fe con As. Las matrices sintetizadas fueron efectivas en la remoción de 0.3 mgAs/L obteniéndose valores finales inferiores a la norma establecida por la OMS. Cuando se analizó la capacidad de adsorción se observó un leve incremento para la matriz liofilizada con 11.2 % p/p de Fe<sup>+3</sup> en la matriz. Finalmente, estas matrices pueden constituir un material adsorbente emergente y sustentable para la remoción de As.

Palabras clave: Matrices, Adsorción Quitosano, Arsénico.

# Abstract

Contamination with Arsenic (As) in groundwater of the Chaco-Pampeana plain constitutes a potential risk for ingestion for 4 million people. Due to the serious effects of As on health, the World Health Organization (WHO) has recommended a maximum limit of 0.01 mg/L of As. In the present work, chitosan matrix containing ferric ions (Fe<sup>+3</sup>) in concentrations 0.7 and 11.2% w/w were synthesized, by ionotropic gelation (Q-Fe matrices) and by lyophilization (LQ-Fe matrices). These matrices showed differences in their microstructure and the FTIR spectrum obtained after the adsorption of As, indicated the possibility of electrostatic interactions between the amino groups of Q-Fe and LQ-Fe matrices with As. The synthesized matrices were effective in the removal of 0.3 mgAs/L obtaining final values lower than the limits established by the WHO. When the adsorption capacity was analyzed, the lyophilized matrix with 11.2% w/w Fe<sup>+3</sup> in the matrix showed higher values. Finally, these matrices could constitute an emerging and sustainable adsorbent material for the removal of As.

Keywords: Guide for Authors, Format, MS-Word Template, Styles.

# 1. Introducción

La contaminación con Arsénico (As) ocurre por la liberación de As a suelos y acuíferos debido a procesos naturales como fenómenos volcánicos y desintegración de rocas. A su vez, las actividades humanas como la minería, los procesos industriales. la fundición de metales, la producción de pesticidas y de preservadores de madera aportan una contaminación adicional en suelos y acuíferos (Nicolli, et al. 2012). La presencia de As en aguas subterráneas empleadas para consumo es un tema de gran preocupación en varios países tales como: Argentina, Estados Unidos, China, Chile, Taiwán, México, Argentina, Polonia, Canadá, Hungría, Nueva Zelanda, Japón e India ((Paoloni, et al. 2009). En Argentina el As se encuentra presente en aguas subterráneas en alrededor de un millón de km<sup>2</sup> de diferentes áreas de la Puna y la Llanura Chaco-Pampeana (Nicolli, et al. 2008). Por lo tanto, en esta región se estima que 4 millones de personas están expuestas a altas concentraciones de As. La presencia de As ha ocasionado la existencia del hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), enfermedad que se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas, evolucionando hacia patologías graves como cáncer. Por ello, la Organización Mundial de la Salud ha recomendado un límite máximo permitido de 0.010mg/L de As en agua apta para consumo humano (OMS, 2011). Los métodos de remoción de As incluyen: precipitación, oxidación-coagulación, membranas de intercambio iónico y adsorción (Kowalski, 2014). Actualmente, el empleo de biopolímeros como adsorbentes está ganando más atención como un medio simple, eficaz y económico. La (poli-β-(1,4)-N-acetil-D-glucosamina), quitina segundo polisacárido natural en abundancia, se encuentra en paredes celulares de hongos y exoesqueleto de crustáceos e insectos. Mediante la desacetilación de quitina se obtiene quitosano (poli-β-(1,4)-D-glucosamina-N-acetil-D-

glucosamina), un polielectrolito catiónico que exhibe características fisicoquímicas de notable interés. El quitosano puede considerarse un material de bajo costo dado que puede obtenerse como subproducto de la industria pesquera. Este biopolímero puede ser moldeado en varias formas tales como: membranas, micro-esferas, perlas de gel, películas, y matrices porosas, es capaz de proporcionar una superficie de relación área/masa que maximiza la capacidad de adsorción. Si bien, el quitosano puede utilizarse como adsorbente para la eliminación de As de agua, presenta baja capacidad de adsorción (Kwok, et al. 2014). La combinación de quitosano con óxidos de hierro (Fe<sup>+3</sup>) tales como óxido férrico hidratado amorfo y cristalino ha sido propuesta para incrementar la efectividad de remoción de As (Ravenscroft, et al.

2011). Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo fue sintetizar matrices de quitosano con iones férrico mediante gelificación ionotrópica y liofilización, caracterizar su estructura y evaluar la remoción de As en aguas.

# 2. Materiales y métodos

Síntesis de matrices no porosas de quitosano con iones férrico (O-Fe) esféricas. El quitosano empleado fue disuelto en la solución de Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O y ácido acético a 50°C bajo agitación constante. Se realizaron dos soluciones diferentes de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O 0.1 y 1,6% p/v para formar hidrogeles de quitosano con hierro que contenían 0,7 y 11,2% p/p de Fe<sup>+3</sup>. Las matrices esféricas (Q-Fe) se formaron por medio de goteo en Na(OH) 0.5 M y se mantuvieron en agitación en la solución de NaOH 2 h para lograr la estabilización de la matriz, luego fueron lavadas con agua destilada varias veces hasta pH=7. Finalmente, se secaron en estufa convectiva (Drying Oven Modelo DHG-9123A) a 40°C hasta peso constante (Lobo, et al. 2020). Estas matrices Q-Fe se denominaron 0.7 Q-Fe y 11.2 Q-Fe, de acuerdo al contenido de Fe<sup>+3</sup> en la matriz.

Síntesis de matrices porosas de quitosano con iones férrico (LQ-Fe). El hidrogel con 0,7 y 11,2% p/p de Fe<sup>+3</sup> se obtuvo mediante el procedimiento descripto para matrices no porosas Q-Fe. Una vez obtenido cada hidrogel se colocó en moldes de forma cilíndrica y se mantuvieron 24 h a -18°C. Luego, se colocaron en un liofilizador (Rificor Modelo L-A-B3), por 48 h una vez obtenidas las matrices porosas secas se neutralizaron en Na(OH) 0.5 M por 2 h, por último fueron lavadas varias veces con agua destilada hasta pH=7. Las matrices porosas obtenidas por liofilización (LQ-Fe) se denominaron 0.7 LQ-Fe y 11.2 LQ-Fe, de acuerdo al contenido de Fe<sup>+3</sup> en la matriz.

Caracterización de las matrices no porosas Q-Fe y porosas LQ-Fe. La microestructura y composición de matrices Q-Fe y LQ-Fe fue analizada en Microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM, Feiquanta 200) filamento de tungsteno en modo alto vacío con detector de electrones secundarios. Este equipo cuenta con un detector de rayos X dispersivo en energía (EDS, Energy Dispersive Spectrometer Edax Apolo 40). El espectro fluorescente de rayos X se obtuvo a partir de la dispersión de energía de rayos X (EDX) a un voltaje de 20.0 kV. Las muestras fueron recubiertas en oro. Además, las matrices Q-Fe y LQ-Fe, pre y post adsorción de As fueron analizadas por espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR Nicolet). El rango de número de onda analizado fue 500 - 4000  $cm^{-1}$  por medio de 32 escaneos con una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup>.

Remoción de Arsénico empleando matrices no porosas Q-Fe y porosas LQ-Fe. Se analizó la adsorción de As(V) 0.3 mg/L de As inicial, con una concentración de matrices 0.7 y 11.2 Q-Fe de 1 g/L, 0.7 LQ-Fe de 1.3 g/L y 11.2 LQ-Fe de 1 g/L; pH 5.10 y temperatura 25°C. Los ensayos fueron realizados en un incubador shaker (Barnstead MaxQ4000) a 25°C y 200 rpm. Se determinó el porcentaje de remoción como:

$$\% Remoción = \frac{C_i - C_t}{C_i} *$$
100 (1)

donde Ci y Ct son las concentraciones de As (mg/L) iniciales y en el tiempo t (24h). La cantidad de As(V) (mg) adsorbido por unidad de masa de matriz (g) fue determinado como:

$$= \frac{C_i - C_t}{m} * V \tag{2}$$

donde q corresponde a la capacidad de adsorción de As(V) a 24 h (mgAs/(gmatriz), Ci y Ct mantienen las definiciones anteriores, m la masa seca del adsorbente adicionado (g) y V (L) el volumen de la solución. La concentración de As fue determinada mediante un espectrómetro de absorción atómica (Shimadzu AA-7000) equipado con una lámpara de cátodo hueco para medir las concentraciones de As. La generación del hidruro se obtuvo tratando la muestra que contenía As con una solución de borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) en medio ácido (HCl 6 N). La curva de calibración (2, 10, 20 y 50 µg/L) se realizó a partir de una solución stock estándar de As 1000 mg/L (Accustandard).

#### 3. Resultados y Discusión

Síntesis y características estructurales de matrices Q-Fe y L-QFe. La disolución de quitosano en 0.7 y 11.2% p/p de Fe<sup>+3</sup> permitió obtener hidrogeles homogéneos con una intensidad de color que se incrementó en función de la concentración de hierro. A partir de los hidrogeles obtenidos, se sintetizaron matrices O-Fe (0.7 y 11.2 Q-Fe) mediante gelificación ionótropica. En esta técnica, el polisacárido de quitosano se disuelve en una solución ácida acuosa para obtener el catión de quitosano. A continuación, el quitosano solubilizado se añade en forma de gota a gota a una solución de Na(OH) bajo agitación continua. Debido a la formación de complejos entre especies con carga opuesta, el quitosano sufre una solidificación y precipita en forma partículas esféricas. Las matrices Q-Fe sintetizadas fueron esféricas con un diámetro aproximado para de 1,3 mm. En la Figura 1 (a,b) se observa que las matrices Q-Fe hidratadas mostraron una forma aproximadamente esférica con incremento de intensidad de color en función de la concentración de hierro en la matriz de manera similar a la observada en el hidrogel. Se analizó la morfología de la superficie de las matrices secas con distinta proporción de hierro mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Como se muestra en la Figura 1 (d-e) las matrices Q-Fe presentaron una estructura externa uniforme y no porosa. Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido acoplada a un detector de rayos X de dispersión de energía se obtuvo el espectro SEM-EDS de hierro v As en las matrices de 0.7 v 11.2 O-Fe post adsorción de una solución de 0,3 mg/L de As. En el espectro EDS de la matriz 0.7 Q-Fe se obtuvo un pico correspondiente al hierro (Figura 2a), como puede observarse en la Figura 2b la intensidad del pico para hierro incrementó su altura debido a la mayor concentración de hierro en la matriz 11.2 Q-Fe. Además, en ambas muestras se observó la presencia de As como resultado del proceso de adsorción de As en las matrices Q-Fe analizadas.



Figura 1. Análisis de microestructura matrices no porosas Q-Fe post adsorción de As. a) y b), Micrografía de estereomicroscopio; d) y e), Micrografía SEM de la superficie. Matrices: 0.7 Q-Fe (a, c), y 11.2 Q-Fe, (b, d).





Las matrices porosas de quitosano con hierro (LQ-Fe) se sintetizaron por medio de la técnica de liofilización. En este método la estructura porosa se formó mediante el proceso de congelación del hidrogel quitosano con distintas proporciones de hierro (0.7 y 11.2 LQ-Fe) y la posterior sublimación del agua bajo condiciones de vacío (liofilización) (Dragan y Dinu, 2020). Las matrices 0.7 y 11.2 LQ-Fe liofilizadas obtenidas se colocaron en una solución de NaOH 0.5 M por 2 h esto permitió neutralizar el pH 2.5 empleado en la disolución del hidrogel quitosano con hierro. En la Figura 3a,b se observa que las matrices LQ-Fe tuvieron una forma cilíndrica debido a molde empleado en su síntesis y un incremento de intensidad de color en función de la concentración de hierro en la matriz de manera similar las matrices Q-Fe. Las matrices LQ-Fe presentaron un diámetro de 0.9 mm y la altura 10 mm, aproximadamente. En la Figura 3d,e se puede observar una estructura de tipo porosa y similar para ambas matrices LQ-Fe. En la Figura 4a,b se encuentran los espectros SEM-EDS de matrices 0.7, y 11.2 LQ-Fe post adsorción de una solución de 0,3 mg/L de As. Al igual que en matrices Q-Fe, se obtuvo un pico correspondiente al hierro con una intensidad creciente en función de la concentración de hierro en la matriz LQ-Fe analizada. Además en muestras 0.7 LQ-Fe y 11.2 LQ-Fe analizadas post adsorción de As se observó la presencia de As como resultado del proceso de adsorción.

Por otro lado, se analizaron los cambios en los grupos funcionales de matrices Q-Fe y LQ-Fe pre y post adsorción de As. En las Figura 5 se encuentra el espectro obtenido mediante FTIR para quitosano, matrices Q-Fe y matrices porosas LQ-Fe pre y post adsorción de As. El análisis de las bandas se centró en el intervalo de número de onda entre 1800-1200 cm<sup>-1</sup>. En el espectro FTIR de quitosano, la banda en 1651 cm<sup>-1</sup> se asigna a la flexión del grupo NH<sub>2</sub> ; la banda a 1563 cm<sup>-1</sup> corresponde al grupo NH<sup>2</sup> de la amida II y a 1420

cm<sup>-1</sup> a la flexión OH corresponde al grupo alcohol primario. Asimismo, la absorción a 1374 cm<sup>-1</sup> se corresponde a la flexión O-H y a 1149 cm<sup>-1</sup> al estiramiento C-N (Wang, Xu et al. 2014, Pérez-Calderón, Santos et al. 2018).



Figura 3. Análisis de microestructura, SEM de matrices porosas LQ-Fe post adsorción de As. a) y b), Micrografía de estereomicroscopio; d) y e), Micrografía SEM de la superficie. Matrices: 0.7 LQ-Fe (a, c), y 11.2 LQ-Fe, (b, d).



Figura 4. Espectro de microanálisis por EDS. a) Matrices 0.7 Q-Fe y b) Matrices 11.2 LQ-Fe.

Estos máximos descriptos son característicos del espectro FTIR para quitosano. Como puede observar en la Figura 5a la presencia de estas bandas características del biopolímero quitosano permanecieron prácticamente sin cambios en las matrices 0.7Q-Fe y 11.2 Q-Fe tanto en muestras sin contacto con As como en matrices Q-Fe post adsorción de As. Sin embargo, en ambas matrices Q-Fe después de la adsorción de As se puede observar que la intensidad de la banda a 1563 cm<sup>-1</sup> disminuyó. Esto pudo deberse a la interacción electrostática entre los grupos de As y NH<sub>2</sub>. Cho, et al. 2012, observaron una disminución en la intensidad de las amidas y las bandas de amina, después de la adsorción de As en un adsorbente formado por quitosano/arcilla/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

En el espectro de las matrices 0.7 y 11.2 LQ-Fe (Figura 5b) se observan varias modificaciones respecto del espectro de quitosano tales como un leve desplazamiento del pico de 1651 cm<sup>-1</sup> del doblez de tijera del grupo amino a 1637 cm<sup>-1</sup> en el espectro de la matriz 0.7 LQ-Fe y a 1628 cm<sup>-1</sup> en el espectro de la matriz 11.2 LQ-Fe. Asimismo, el pico correspondiente al grupo Amida II presente en Q a 1563 cm<sup>-1</sup> presenta un leve desplazamiento a 1151 y 1528cm<sup>-1</sup> para la matriz 0.7 y para 11.2 LQ-Fe, respectivamente. Los picos correspondientes a amida I (-NH<sub>2</sub>) con flexión simétrica "tijera" de amida I en 1375 y 1420 cm<sup>-1</sup>, presentaron cambios de intensidad en la matriz 11.2 LQ-Fe. Además, como puede observarse los espectros FTIR de matrices LQ-Fe presentaron marcadas modificaciones post adsorción de As. En la matriz 0.7 LQ-Fe se observó un desplazamiento del pico de 1563 cm<sup>-1</sup> del doblez de tijera del grupo amino a 1560 cm<sup>-1</sup> y una disminución de intensidad. Esta variación también se observó en el espectro de la matriz 11.2 LQ-Fe y puede atribuirse a una interacción electroestática entre arseniato y el grupo amino del quitosano. Además en ambas matrices LQ-Fe post adsorción de As se evidenció una disminución en las bandas a 1420, 1375 cm<sup>-1</sup> correspondientes a amida I (-NH2) con flexión simétrica "tijera" de amida I. Los cambios observados en las bandas correspondientes a grupo amino en las matrices Q-Fe y LQ-Fe post adsorción de As pueden corresponder а interacciones electroestáticas entre el ión arseniato y el grupo amino presente en la matriz favorecidas por el pH empleado (pH 5.10).





Figura 5. Espectros FTIR de matrices no porosas Q-Fe y matrices porosas LQ-Fe. a) Matrices Q-Fe, en el espectro I. Quitosano, II. 0.7Q-Fe, III. 0.7 Q-Fe post adsorción de As, IV. 11.2 Q-Fe, V. 11.2 LQ-Fe post adsorción de As. b) Matrices LQ-Fe, en el espectro I. Quitosano, II. 0.7 LQ-Fe, III. 0.7 LQ-Fe post adsorción de As, IV.11.2 LQ-Fe, V. 11.2 LQ-Fe post adsorción de As.

Remoción de Arsénico empleando matrices no porosas Q-Fe y porosas LQ-F. Se evaluó la remoción de 0.3 mg/L de As empleando las matrices sintetizadas. En todas las matrices Q-Fe y LQ-Fe con distinta proporción de hierro, se obtuvieron concentraciones finales de As inferiores al límite establecido por la OMS de 0.01mg/L. En la Figura 6 se encuentran los porcentajes de remoción (Figura 6a) y la capacidad de adsorción (q, Figura 6b) para matrices Q-Fe y LQ-Fe. Como puede observarse el porcentaje de remoción obtenido fue similar: 97.9±0.16 y 94.2±0.19 para matrices no porosas 0.7 Q-Fe y porosas 0.7 LQ-Fe, respectivamente. La capacidad de adsorción (q) calculada fue levemente superior para matrices 0.7 Q-Fe 0.29± 0.003 mgAs/g matriz seca respecto de las matrices 0.7 LO-Fe (0.22±0.0004 mgAs/g matriz seca). En cambio, la remoción de As en matrices no porosas 11.2 Q-Fe y porosas 11.2 LQ-Fe fue superior a la obtenida con matrices de menor proporción de hierro. En ambos casos el porcentaje de remoción fue superior a 98%. Además, cuando la concentración de hierro fue mayor la matriz liofilizada se obtuvo un leve incremento de la capacidad de adsorción; q fue de 0.28±0.003 mgAs/g matriz seca y 0.30±0.003 mgAs/g matriz seca, para matrices 11.2 Q-Fe y 11.2 LQ-Fe, respectivamente.



#### Figura 6. a) Porcentaje de remoción de remoción de 0.3 mgAs/L en matrices Q-Fe y LQ-Fe. b) Capacidad de adsorción (q; mgAs/g<sub>matrizseca</sub>) para matrices Q-Fe y LQ-Fe.

#### 4. Conclusiones

Se sinterizaron matrices de quitosano con distinta proporción de iones férrico mediante gelificación inotrópica (matriz Q-Fe) y liofilización (matriz LQ-Fe). Estas matrices presentaron diferencias en su microestructura, observándose en las matrices liofilizadas una estructura de tipo porosa. En ambas matrices la estructura no se vio modificada por un incremento de la concentración de hierro en la matriz. El espectro FTIR en todas matrices fue similar conservando los picos y bandas características del biopolímero quitosano. En cambio, el espectro FTIR obtenido post adsorción de As en matrices Q-Fe y LQ-Fe presentó variaciones en la intensidad de los picos correspondientes al grupo amino, indicando la posible interacción electroestática entre los grupos amino de matrices Q-Fe y LQ-Fe con As. Finalmente, las matrices sintetizadas fueron efectivas en la remoción de 0.3 mg/L de As obteniéndose valores de As finales debajo de la norma establecida por la OMS. Se observó que el incremento de hierro y la formación de una estructura de tipo porosa incrementan levemente la capacidad de adsorción de la matriz. Finalmente, las matrices sintetizadas constituyen un material emergente para el desarrollo de sistemas de remoción de As en aguas subterráneas.

### 5. Referencias

Cho, D.-W., B.-H. Jeon, C.-M. Chon, Y. Kim, F. W. Schwartz, E.-S. Lee and H. Song (2012). "A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu (II) and As (V)." Chemical Engineering Journal 200: 654-662.

Dragan, E. S. and M. V. Dinu (2020). "Advances in porous chitosan-based composite hydrogels: Synthesis and applications." Reactive and Functional Polymers 146: 104372.

Kowalski, K. P. (2014). *Advanced arsenic removal technologies review*. Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water, Elsevier: 285-337.

Kwok, K. C., L. F. Koong, G. Chen and G. McKay (2014). "*Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan*." Journal of colloid and interface science 416: 1-10.

Lobo, C., J. Castellari, J. Colman Lerner, N. Bertola and N. Zaritzky (2020). "Functional iron chitosan microspheres synthesized by ionotropic gelation for the removal of arsenic (V) from water." International Journal of Biological Macromolecules 164: 1575-1583.

Nicolli, H. B., J. Bundschuh, M. d. C. Blanco, O. C. Tujchneider, H. O. Panarello, C. Dapena and J. E. Rusansky (2012). "Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: results from 100 years of research." Science of The Total Environment 429: 36-56.

Nicolli, H., O. Tujchneider, M. Paris, M. Blanco and A. Barros (2008). *Sources and mobility of arsenic in groudwater from centre-north plain of Santa Fe Province, Argentina.* Proceedings of the 2nd. International Congress: Arsenic in the environment:"Arsenic from Nature to Humans.

OMS, Organizaciòn Mundial de la Ssalud (2011). "*Guidelines for Drinking-Water Quality*."\_World Health Organization 4.

Paoloni, J. D., M. E. Sequeira, M. E. Espósito, C. E. Fiorentino and M. d. C. Blanco (2009). "Arsenic in Water Resources of the Southern Pampa Plains, Argentina." Journal of Environmental and Public Health 2009: 216470.

Pérez-Calderón, J., M. V. Santos and N. Zaritzky (2018). "Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms." Journal of Environmental Chemical Engineering 6(5): 6749-6760.

Ravenscroft, P., H. Brammer and K. Richards (2011). *Arsenic pollution: a global synthesis*, John Wiley & Sons.

Wang, J., W. Xu, L. Chen, X. Huang and J. Liu (2014). "Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for

*arsenic removal from water*." Chemical Engineering Journal 251: 25-34.

# 35TCQA - Colorimetría mediante imágenes digitales para el monitoreo en campo de la eficiencia de la etapa floculación-filtración de una planta de remoción de arsénico

# Determination of the efficiency of arsenic removal plant flocculationfiltration stage using a mobile phone as detector

Eliana Berardozzi<sup>1</sup>, Paula Etcheverry<sup>1</sup>, Bernardo Mackinson<sup>1</sup>, Romina Dorado<sup>2</sup>, Fernando S. García Einschlag<sup>3</sup> y Tatiana Arturi<sup>1</sup>

- Departamento de hidráulica. Facultad de Ingeniería Universidad Nacional de La Plata. Dirección: calle 47 nro 200, La Plata. Correo electrónico de contacto. eliana.berardozzi@gmail.com
- 2. Cooperativa de provisión de electricidad y de otros servicios públicos de Pipinas Itda.
- Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata – CONICET

# Resumen

En la Localidad de Pipinas se ha instalado una planta sencilla, basada en el empleo de la técnica Hierro Cero-Valente que permite obtener hasta 10 m<sup>3</sup>/día de agua de bebida libre de arsénico en forma continua y cuya eficiencia ha sido probada mediante pruebas de campo. Los resultados han sido alentadores en cuanto a la remoción de arsénico pero las pruebas de campo realizadas en algunos casos mostraron dificultades asociadas a la etapa de filtración final, resultando en concentraciones de hierro más elevadas que las requeridas.

En este trabajo se realizaron pruebas de jarra para evaluar distintos tipos de floculantes para incrementar la remoción de hierro. Se obtuvo mejor remoción con floculantes catiónicos que aniónicos, alcanzando un porcentaje de remoción para la muestra filtrada de 88,5% con un floculante a base de poliacrilamida catiónica. Por otro lado, se evaluó un método sencillo y de bajo costo de inversión de colorimetría mediante imágenes digitales para la determinación en campo de la eficiencia del proceso para la remoción de hierro. Las concentraciones determinadas con esta metodología mostraron que la precisión del método en campo resulto aceptable para este caso.

Palabras clave: hierro, arsénico, floculación, colorimetría digital

# Abstract

A small plant has been installed in the town of Pipinas, based on the Zero-Valent Iron technique, this allows obtaining up to 10 m<sup>3</sup> / day of drinking water free of arsenic continuously and the efficiency has been proven through field tests. The results have been encouraging but the field tests carried out showed some difficulties mainly associated with the final filtration stage, resulting in higher iron concentrations than those required.

In this work, jar tests were performed to evaluate different types of flocculants to increase iron removal. Better removal was obtained with cationic than anionic flocculants, reaching a removal efficacy of 88.5% for the filtered sample, with a cationic polyacrylamide-based flocculant. On the other hand, a simple and low-cost method consisting of digital images colorimetry was evaluated for the field determination of process efficiency in iron removal showing that the concentrations determined with this methodology was acceptable.

Keywords: iron, arsenic, flocculation, digital colorimetry

# 1. Introducción

El arsénico (As) es uno de los elementos que por su elevada toxicidad, ejerce una significativa limitación sobre la potabilidad del agua. La mayor parte del As incorporado a los acuíferos utilizados para abastecimiento en nuestro país tiene origen natural y provino de la disolución de minerales vinculados a erupciones volcánicas y actividad hidrotermal (Matschullat, 2020). Elevadas concentraciones (>10 µg/l, límite OMS) afectan a 140 millones de personas en 70 países a lo largo del mundo. La llanura Chaco-Pampeana es una región reconocida a nivel mundial por su elevado contenido de As en agua subterránea, ya que el área involucrada abarca 10 millones de km<sup>2</sup> de nuestro país y afecta a 4 millones de habitantes. En la Provincia de Buenos Aires 87 % del territorio se ve afectado y se han identificado zonas con niveles de As >100µg/l, principalmente en la zona sur y noroeste (GRUPO AD-HOC RSA, 2018).

La ingesta prolongada de agua con tenores elevados de As causa daños al organismo, dando lugar a una enfermedad conocida como hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE). Produce cáncer de riñón, hígado, pulmón entre otros, además de otros efectos. Se acumula en huesos, músculos y piel. Se fija en pelos y uñas produciendo hipo/hiper pigmentación, queratosis y cáncer de piel (Litter *et al.*, 2019).

Actualmente la difusión de tecnologías económicas y sencillas que puedan dar respuesta a los problemas de calidad de agua debido al exceso de arsénico y puedan ser aplicadas en pequeñas poblaciones es escasa. Por ello es fundamental buscar soluciones técnicas eficaces y de bajo costo para poder obtener agua libre arsénico y dar una respuesta a este problema (GRUPO AD-HOC RSA, 2018).

En ese contexto, en el Departamento de Hidráulica de la FI-UNLP, se ha desarrollado una planta sencilla, basada en el empleo de la técnica "Hierro Cero-Valente" (ZVI), compuesta de columnas reactivas, etapas de oxidación y filtración, que permite obtener hasta 10 m<sup>3</sup>/día de agua de bebida libre de arsénico en forma continua y cuya eficiencia ha sido probada mediante pruebas de campo (Berardozzi *et al.*, 2017). Esta tecnología tiene sus principios en la utilización de hierro metálico y sus productos de corrosión para la remoción de arsénico.

Los resultados previos han sido alentadores pero las pruebas de campo realizadas con esta planta a lo largo del año 2019 mostraron algunas dificultades asociadas a la etapa de filtración final, resultando en concentraciones de hierro en el agua tratada levemente más elevadas que las requeridas por el Código Alimentario Argentino (Art. 982). Actualmente la planta se encuentra instalada en la cooperativa de provisión de agua de Localidad de Pipinas y se han realizado algunas adaptaciones (Figura 1).

Con el objetivo de resolver este problema se realizaron ciertas modificaciones al diseño original para optimizar las etapas de filtración e incrementar la eficiencia en la remoción del hierro. Se añadió una etapa de floculación para favorecer el crecimiento de partículas fácilmente filtrables, y una etapa de decantación previa a la filtración. El objetivo de este trabajo fue, en primer lugar, realizar pruebas de jarra preliminares en el laboratorio para evaluar la eficiencia de distintos tipos de floculantes previo a su utilización en campo. En segundo lugar se decidió probar e implementar un método sencillo y de bajo costo de inversión para la realización de determinaciones colorimétricas mediante imágenes digitales y cuantificar en campo el contenido de hierro en muestras acuosas para evaluar la eficiencia del proceso de remoción de este compuesto.



Figura 1. Planta instalada en la localidad de Pipinas.

# 2. Materiales y métodos

Se realizaron diferentes ensayos de laboratorio del tipo "prueba de jarras" para la evaluación de distintos tipos de floculantes. Como solución de trabajo se utilizó agua obtenida de la salida de las columnas reactivas de la planta ubicada en la localidad de Pipina. Se probaron los siguientes floculantes:

Floc A: Poliacrilamida aniónica. Floc B: Poliamina anionica Floc C: Poliamina catiónica Floc D: Poliacrilamida catiónica

Los ensayos consistieron en el agregado de una dosis de floculante (para obtener una concentración final de 10 mg/L) a una velocidad de agitación de 50 seg<sup>-1</sup>, una etapa de decantación de 1 hora y el filtrado de las muestras del sobrenadante. Las muestras se filtraron con una columna de arena a baja velocidad simulando, de manera aproximada, las condiciones de filtración en la planta a escala real. La eficiencia de remoción

## Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas CLICAP 2022- San Rafael, Mendoza- Argentina

fue evaluada mediante la determinación de la concentración de Fe(III) en muestras de sobrenadante y filtradas. Cabe desatacar que para las condiciones de operación (pH cercano a la neutralidad y en presencia de oxígeno disuelto) todo el hierro presente en la suspensión se encuentra como Fe(III).

Para la cuantificación del contenido de Fe(III) se utilizó la técnica colorimétrica de complejación con tiocianato de potasio. El ión férrico reacciona con el tiocianato formando distintos complejos solubles, de color rojo intenso, por lo que la cuantificación de este complejo es una de las técnicas más utilizadas para la determinación de concentraciones de hierro. El complejo que predomina en solución depende tanto de la concentración del tiocianato como del pH. Al aumentar la concentración de tiocianato, aumenta la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción. Dependiendo de la concentración de tiocianato empleada predominará un complejo diferente: en soluciones diluidas el complejo Fe(SCN)<sup>2+</sup> prevalece mientras que para soluciones concentradas (>0,15 M) predomina el complejo Fe(SCN)<sup>2+</sup> (Lewin y Wagner, 1953 ;De Berg et al., 2016). Para la aplicación de esta técnica es importante la presencia de ácidos fuertes (ácido clorhídrico o nítrico) para evitar la hidrólisis del ion férrico. En este trabajo se utilizó KSCN 3 M acidificado con HCl 1 % P/V. Para la cuantificación del contenido de Fe (III) en laboratorio se determinó la absorbancia con espectrofotómetro a 480 nm. A partir de los valores de absorbancia obtenidos de la curva de calibración se obtuvo un coeficiente de extinción molar a 480 nm de 10517 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

Para la determinación en campo con fotografía digital se prepararon patrones de Fe(III) y se tomaron fotografías de todas las disoluciones con una cámara de un dispositivo móvil. La solución se colocó en una cubeta plástica de 1 cm de camino óptico y el teléfono móvil se situó de manera horizontal y paralelo a la celda a 10 cm de distancia de esta. Se trabajó con baja exposición a la radiación solar en un dispositivo tipo cajón armado para tal fin y se utilizó la aplicación *Color Grab* para la captura y reconocimiento de colores instantáneamente apuntando con la cámara. Como fuente de iluminación se utilizaron luces leds de color blanco ubicadas en el interior del cajón (Figura 2).



Figura 2. Dispositivo para la toma de imágenes digitales.

Se realizó una curva de calibración con concentraciones conocidas de Fe(III) tomando con la aplicación una imagen y registrando las 3 medidas de intensidad reportadas por la aplicación: una correspondiente al color rojo, una al azul y otra al verde. Con los datos obtenidos se realizaron distintos cálculos, se analizaron los resultados obtenidos y se realizó una curva de calibración.

Para el monitoreo de la planta utilizando esta metodología se tomaron muestras en distintas etapas del proceso. Se determinaron las concentraciones a lo largo de distintos días al ingreso del decantador y a la salida de la planta. De los mismos puntos de muestreo se reservaron muestras y se llevaron al laboratorio para realizar las determinaciones utilizando la misma técnica colorimétrica pero mediante medidas de absorbancia utilizando el espectrofotómetro. Por último se compararon los resultados obtenidos en campo con las determinaciones realizadas en el laboratorio.

#### 3. Resultados y Discusión

#### Evaluación de floculante

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para la remoción de hierro con los distintos floculantes ensayados. Se presenta las concentraciones de Fe(III) obtenidas en el sobrenadante, luego de la decantación de 1 hora posterior al agregado de los floculantes, y la concentración de Fe(III) en agua luego de la filtración con filtro de arena de la muestra floculada.

	Conc. Fe(III) (ppm)		
	Decantación	Filtración	
Muestra cruda	6.288	0.443	
Floc A	6.879	0.530	
Floc B	4.690	0.383	
Floc C	4.996	0.055	
Floc D	2.333	0.051	

#### Tabla 1. Prueba con distintos tipos de floculante

Los resultados muestran que tanto para el caso del Floc C como para el Floc D el contenido de Fe(III) en las muestras filtradas se encuentra por debajo del máximo permitido en agua de consumo por el CAA (0.3 ppm). Se puede observar que se obtuvo un mejor resultado para la remoción de Fe(III) con floculante catiónico que aniónico, obteniéndose porcentajes de remoción para la muestra filtrada de 87,6% para la poliamida catiónica y 88,5% para la poliacrilamida catiónica frente a 13,5% de para la poliamina aniónica. No se observó remoción de Fe(III) con la poliacrilamida aniónica. Por otro lado, se obtuvo un mayor porcentaje de remoción con la poliacrilamida catiónica que con la poliamina catiónica. Varios autores han obtenido mejores eficiencias de remoción de arsénico y hierro con polímeros catiónicos que con aniónicos (Han et al, 2002; Baþkan et al, 2010; Safi et al, 2019), especialmente poliacrilamida catiónica (Santander y Valderrama, 2015), aunque en algunos casos hay algunos autores que mencionan no haber encontrado diferencia significativa en floculantes aniónicos y catiónicos (Zouboulis y Katsoyiannis, 2002).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se comenzó a añadir en la planta una concentración de 5 mg/L del floculante catiónico de poliacrilamida.

#### Colorimetrías mediante imágenes digitales

Para evaluar el desempeño del sistema de floculacióndecantación en campo se utilizó la técnica de colorimetría con imágenes digitales antes detallada. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para la construcción de la curva de calibración para concentraciones de Fe(III) de hasta 10 ppm.

Tabla 2. Valores de intensidad obtenidos

Conc. Fe(III) (ppm)	Red (Ir)	Green (Ig)	Blue (lb)
0.0	150	159	126
0.2	150	157	126
1.0	142	139	104
2.0	136	123	77
2.0	138	83	35
10.0	131	42	0

Para el análisis de los datos se determinó el valor de la absorbancia (A) como la fracción que representa la intensidad obtenido para cada color  $(I_n)$  con respecto a la intensidad total  $(I_t)$  según la expresión de la ecuación 1 (Berlín Larque y López Molinero, 2015).

$$A = \frac{I_n}{I_r + I_g + I_b} \qquad (ec.1)$$

Asimismo, también se utilizó la relación logarítmica con respecto a la intensidad para el blanco  $I_o$  (ecuación 2) propuesta por Iqbal y Eriksson (2013) y Perez et al. (2018).

$$A = \frac{l_n}{l_o} \qquad (ec. 2)$$

En las Figuras 3 y 4 se muestran las curvas de calibración obtenidas para cada color utilizando las ecuaciones 1 y 2 respectivamente



Figura 3. Gráfico de datos experimentales de la Tabla 1 según la ecuación 1.



Figura 4. Gráfico de datos experimentales de la Tabla 1 según la ecuación 2

En la Tabla 3 se muestran los coeficientes de determinación R<sup>2</sup> obtenidos para ambas ecuaciones y para los tres colores.

Tabla 3. Valores de R<sup>2</sup> obtenidos

C (ppm)	Ec. 1 (Figura 3)	Ec. 2 (Figura 4)
Blue	0,9988	0,9998
Green	0,9507	0,9976
Rojo	0,7478	0,7189

Como se observa en la Tabla 3 la ecuación 2 arrojó valores más elevados de R<sup>2</sup>, sobre todo para las intensidades verdes y azules. Por lo tanto, se decidió utilizar la curva de calibración correspondiente al color azul obtenida en la Figura 4 (ecuación 2) para las determinaciones.

Se inició una prueba de campo a escala real y se analizaron muestras de diferentes sitios de la planta (a

la salida del decantador y luego del segundo filtro). Se calcularon las concentraciones de Fe(III) con la curva de calibración azul obtenida en la Figura 4 y se tomaron muestras para su análisis en laboratorio y comparación.

En la Figura 5 se muestran algunos ejemplos de resultados de la comparación de determinaciones del contenido de Fe(III) obtenido por colorimetría por fotografía digital y la determinación en laboratorio de la misma muestra. Como se puede ver, a concentraciones más altas el error entre ambas técnicas parece disminuir. Las concentraciones más elevadas mostraron una desviación estándar promedio de  $\pm 0,00235$  mg/L mientras que para concentraciones más bajas se obtuvo una desviación estándar de  $\pm 0,01414$  mg/L. Sin embargo, dado que se quiere comprobar concentraciones menores a 0,3 mg/L la precisión del método en campo resulto aceptable para este caso.



#### Figura 5. Comparación entre muestras medidas en laboratorio y por colorimetría digital

# 4. Conclusiones

Los resultados tanto de laboratorio como de campo mostraron que el agregado de floculante, poliacrilamida catiónica permitió obtener agua libre de arsénico y cumplir con los estándares del código alimentario en cuanto a la concentración de hierro.

Por otro lado la metodología de colorimetría con imágenes digitales permitió el control del proceso en forma rápida y sencilla, dando resultados confiables y sin producir elevados costos de inversión.

A mediano y corto plazo se espera poder continuar con las pruebas de campo de la planta instalada en la localidad de Pipinas para verificar la eficiencia de la configuración planteada y optimizar la dosis de insumos tanto para remover arsénico como hierro por periodos de tiempo considerables. También se espera poder mejorar la precisión de la metodología de colorimetría mediante imágenes digitales a través del análisis y procesamiento de los datos utilizando técnicas de análisis multivariado.

#### 5. Referencias

Baþkan, M. B.y otros dos autores. (2010). Arsenate removal by coagulation using iron salts and organic polymers. Ekoloji, 19(74), 69-76.

Berardozzi, E. y otros tres autores. (2017). *Planta piloto para la remoción de arsénico en agua: prueba de campo*. In IV Jornadas de Investigación, Transferencia y Extensión de la Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de La Plata

Berlín Larqué, M. P.; López Molinero, A. (2015) Imágenes digitales en las determinaciones analíticas: Estudio del iluminante. Universidad de Zaragosa

De Berg, K., Maeder, M.; Clifford, S. (2016). A new approach to the equilibrium study of iron (III) thiocyanates which accounts for the kinetic instability of the complexes particularly observable under high thiocyanate concentrations. Inorganica Chimica Acta, 445, 155-159.

GRUPO AD-HOC RSA. (2018). *Informe final. Arsénico en agua*. Red de Seguridad Alimentaria (RSA-CONICET)., Argentina.

Han, B.y otros tres autores. (2002). Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. Desalination, 145(1-3), 293-298.

Iqbal, Z.; Eriksson, M. (2013). *Classification and quantitative optical analysis of liquid and solid samples using a mobile phone as illumination source and detector*. Sensors and Actuators B: Chemical, 185, 354-362.

Litter, M. I. y otros seis autores. (2019). Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination. Science of the total environment, 676, 756-766.

Lewin, S. A.; Wagner, R. S. (1953). *The nature of iron* (*III*) *thiocyanate in solution*. Journal of Chemical Education, 30(9), 445.

Matschullat, J.. (2000). Arsenic in the geosphere—a review. Science of the Total Environment, 249(1-3), 297-312.

Perez, P. A. C. y otros seis autores. (2018). Colorimetría mediante fotografía digital para la determinación de azul de metileno: fotodegradación catalizada con TiO<sub>2</sub>. ACI Avances en Ciencias e Ingenierías, 10(1).

Safi, S. R.y otros tres autores (2019). *Removal of arsenic using a cationic polymer gel impregnated with iron hydroxide*. J. Vis. Exp.

Santander, M.; Valderrama, L. (2015). *Dissolved Air Flotation of arsenic adsorbent particles*. Ingeniería e Investigación, 35(1), 36-42.

Zouboulis, A.; Katsoyiannis, I. (2002). *Removal of arsenates from contaminated water by coagulation-direct filtration*. Separation Science and Technology, 37(12), 2859-2873.

# 36TCQA - Adsorbente eco-compatible de PVA/quitosano para la remoción de colorantes sintéticos: Estudio del equilibrio, cinética de adsorción y estabilidad

# Eco-compatible PVA/chitosan adsorbent for the removal of synthetic dyes: Study of equilibrium, adsorption kinetics and stability

John Pérez-Calderón<sup>1</sup>, Diego Alejandro Marín-Silva<sup>1</sup>, Noemí Zaritzky<sup>1, 2</sup>, Adriana Pinotti<sup>1, 2</sup>.

1. Centro de I&D en Criotecnología de Alimentos-CONICET-Fac. Cs. Exactas UNLP, CIC-PBA. 2. Departamento de Ingeniería Química- Fac.de Ingeniería-UNLP. lic.john.pecal@gmail.com; jperezcalderon@ext.ing.unlp.edu.ar

# Resumen

El uso de adsorbentes eco-compatibles para la remoción de colorantes es un tema de interés. En este trabajo se utilizaron dos polímeros biodegradables para la formulación de un material adsorbente: alcohol polivinílico (PVA) y quitosano (QS). El PVA permite formular materiales con buenas propiedades estructurales mientras el QS es un polielectrolito-catiónico con capacidad para captar contaminantes. El objetivo consistió en desarrollar una película híbrida PVA/QS con propiedades adsorbentes. Con el propósito de mejorar la estabilidad se sometió el material a un proceso de curado térmico (160°C-1h). Se testeó el material con un efluente real de agua residual logrando una reducción del 59,1% de la DQO. Se estudió la adsorción del azo-colorante Naranja Acido 7 (NA7) a partir de ensayos batch; el pH de máxima adsorción fue 4,0, corroborando que el proceso de reticulación confirió estabilidad física al material al trabajar en condiciones ácidas. Se evaluó la isoterma de adsorción siendo el modelo de Langmuir el que mejor ajustó, con una capacidad máxima de adsorción de 854,6 mg/g. Asimismo, el modelo cinético de MSR-DCK presentó el mejor ajuste a los datos experimentales. El protocolo de curado condujo a la reticulación de la matriz polimérica aumentando su estabilidad. A partir de los ensayos de adsorción se comprobó la eficiencia del material como adsorbente de colorantes.

Palabras clave: Bio-adsorbentes, películas híbridas, quitosano, PVA, colorantes sintéticos

# Abstract

The use of eco-compatible adsorbents for the removal of dyes is a relevant topic. In this work, two biodegradable polymers were used for the formulation of an adsorbent material: polyvinyl alcohol (PVA) and chitosan (QS). PVA allows the formulation of materials with good structural properties, while QS is a cationic polyelectrolyte with the ability to capture pollutants. The objective was to develop a hybrid PVA/QS film with adsorbent properties. In order to improve stability, the material was subjected to a thermal curing process (160°C-1h). The material was tested with real wastewater achieving a reduction by 59.1% in the COD. Acid Orange 7 (NA7) adsorption was studied using batch tests; pH = 4.0 was defined as a condition of maximum adsorption, corroborating that the crosslinking process conferred the material physical stability under acidic conditions. The adsorption isotherm was evaluated, the Langmuir model being the one that best fit, with a maximum adsorption capacity of 854,6 mg/g. Likewise, the MSR-DCK equation was the kinetic model that best fit the experimental data. The curing protocol led to the crosslinking of the polymeric matrix increasing its stability. From the adsorption tests, the efficiency of the material as a dye adsorbent was verified.

Keywords: Bio-adsorbents, hybrid films, chitosan, PVA, synthetic colorants

# 1. Introducción

Una de las causas de la contaminación del agua es la disposición o vertido de colorantes sintéticos. Actualmente, existe una gran variedad de actividades, como la industria textil que los utilizan. Anualmente se producen alrededor de 700.000 t de colorantes en todo el mundo (Almeida y Corso, 2019). El uso

extensivo de estos compuestos genera un gran volumen de efluentes En el caso de la industria textil,se estima que anualmente se vierten alrededor de

280.000 t de colorantes a los cuerpos de agua receptores de efluentes, los cuales se caracterizan por tener un tratamiento de depuración mínimo o nulo (Yaseen y Scholz, 2019).
La presencia de colorantes sintéticos en el agua genera condiciones altamente tóxicas para los organismos acuáticos y los seres humanos. Estos compuestos son recalcitrantes siendo estables en condiciones de temperatura elevada (calor), luz y presencia de microorganismos. Por lo tanto, la mayoría de los colorantes no son biodegradables y sueliminación es difícil (Mijinyawa y col., 2022). La contaminación de los cuerpos de agua debido a la presencia de colorantes sintéticos es un reto para el tratamiento eficiente de estos recursos naturales. Dentro de los colorantes sintéticos se encuentran los azoicos que se caracterizan por poseer grupos azo (- N=N-) que son cromóforos, además de tener en su estructura grupos sulfonatos (-SO<sup>-</sup>), cuya presencia imparte características aniónicas a la molécula.

La adsorción es uno de los métodos más efectivos para el tratamiento de este tipo de efluentes. La actual tendencia es generar materiales adsorbentes alternativos a los habituales. Consecuentemente, la síntesis de materiales a base de polímeros biodegradables (bioadsorbentes) constituye un prometedor campo de investigación en la generaciónde materiales sostenibles y ecocompatibles (Crini,2006).

Los bioadsorbentes pueden ser formulados a partir dela mezcla de más de un polímero biodegradable. En este contexto el uso del quitosano (QS) y el alcohol polivinílico (PVA) permite la generación de matrices híbridas (esponjas, esferas, membranas o películas, entre otras). El QS es un biopolímero natural biodegradable y no tóxico que se prepara por desacetilación de los grupos acetamida de la quitina, la cual se extrae de residuos de crustáceos. La presencia de grupos aminos (NH<sup>+</sup>) le configre un carácter de polielectrolito catiónico natural, característica importante para la remoción de contaminantes aniónicos. Recientemente se ha publicado revisiones denotando que películas de QS son una excelente alternativa para la remoción de colorantes, debido a que estos materiales poseen características fisicoquímicas superiores a las escamas de QS, además de ser su aplicación más práctica (Mijinyawa y col., 2022).

Por otro lado, el PVA es un polímero sintético biodegradable, soluble en agua que permite formular materiales con excelentes propiedades estructurales esenciales en el desarrollo de biosorbentes. Películas formuladas únicamente con QS presentan alto grado de hinchamiento generando materiales con pobre resistencia mecánica en medio acuoso. Por esta razónla mezcla con PVA permite obtener películasadsorbentes con mejores propiedades relacionadas con su hinchamiento y solubilidad en agua. El PVA permite controlar estas propiedades usando reacciones o protocolos físicos de reticulación. Los grupos hidroxilo libres del PVA interactúan con las cadenas del QS y en especial con los grupos aminoy/o hidroxilo generando mayor estabilidad del compuesto (Bispo y col., 2010; Habiba y col., 2017b; Hedayatyanfard y col., 2019). La pérdida de peso por solubilización del material en agua se debe a la fracción de PVA, razón por la cual el principal reto en el desarrollo de bioadsorbentes formulados con PVA consiste en mejorar esta propiedad. Entre las alternativas para superar este inconveniente se encuentran la reticulación química y/o estabilización térmica. Estos tratamientos conllevan a que el hinchamiento y la solubilidad del material disminuyan al mismo tiempo que se mejora la resistencia química y mecánica reforzando la estabilidad de las estructuras (Bolto y col., 2009). Pérez-Calderón y col. (2021) estudiaron el proceso dereticulación física de películas de PVA/QS a partir de diferentes protocolos de curado térmico variando la temperatura y el tiempo; con los resultados obtenidos se puede indicar que la matriz híbrida de PVA/OS sometida a un protocolo de 160°C durante 1 hora resultó la más adecuada para su uso como material adsorbente de colorantes sintéticos. Esta afirmación se sustenta en su comprobada estabilidad mecánica, física y química debido a que no se solubilizó en el medio acuoso logrando altos porcentajes de remoción (>90 %).

Los objetivos del presente trabajo fueron: a) Obtener una película híbrida de PVA/QS usando la técnica de secado por moldeo y someterla a un proceso de reticulación física (curado térmico); b) caracterizar la microestructura del material mediante ATR-FTIR y SEM, c) determinar las propiedades mecánicas (esfuerzo a la tracción y elongación%), hinchamiento%, pérdida de peso%, ángulo de contacto y variación del color; d) testear la película híbrida en un efluente real de la industria textil y evaluar su efectividad para la remoción de cargacontaminante; e) determinar el porcentaje de remoción (Re%) del azocolorante Naranja Ácido 7 (NA7) variando las condiciones del ensayo (dosis y pH); f) evaluar la capacidad adsorbente del material en sistemas con presencia de NA7 y modelar las correspondientes isotermas de adsorción; g) determinar la cinética de adsorción del proceso.

### 2. Materiales y métodos 2.1. Elaboración de películas híbridas

Se formularon películas con la mezcla PVA/QS partiendo de una solución de PVA al 10% (p/v). El PVA con un grado de hidrólisis de 98% y un peso molecular de 78.000 Mw fue suministrado por Elvanol T-25. El QS adquirido a Parafarm Argentinase preparó al 2% (p/v) usando ácido acético al 1 % (v/v). La solución filmogénica consistió en una mezcla PVA/QS 60/40 (p/p) de las soluciones

poliméricas informadas. Las películas se obtuvieron por la técnica de moldeo y posterior secado a 37°C.

# 2.2. Tratamientos de reticulación física (curado térmico)

La reticulación física de la película híbrida PVA/QS (60/40) se llevó a cabo sometiendo el materiales a un proceso de curado térmico en estufa de convección forzada a 160°C durante 1 h, esta condición se estableció en trabajos posteriores (Pérez-Calderón *y col.*, 2021).

### 2.3. Caracterización de los materiales

#### Hinchamiento y pérdida de peso

El efecto del proceso de curado se estudió tomando una muestra de película de 2x2 cm, la cual se sumergió en 50 mL de agua destilada y se mantuvo bajo agitación constante durante 5 horas con control de temperatura  $(25^{\circ}C)$  usando un agitador orbital. Con los resultados obtenidos se determinó el Hinchamiento% (Hc%) y la pérdida de peso % (Wl%) según las ecuaciones 1 y 2, respectivamente, donde m<sub>0</sub> corresponde al peso inicial de la película, m<sub>h</sub> es el peso de la película húmeda después del ensayo y m<sub>s</sub> es el peso de la película seca.

$$Hc\% = \left(\frac{m_h - m_0}{m_0}\right) \times 100 \ (1)$$
$$Wl\% = \left(\frac{m_0 - m_s}{m_0}\right) \times 100 \ (2)$$

#### Caracterización estructural y propiedades mecánicas

La caracterización estructural se llevó a cabo por medio de determinaciones de espectroscopía infrarroja usando un espectrómetro FTIR Thermo Nicolet iS10 (ThermoScientific, Estados Unidos), acoplado a un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) de diamante. La hidrofobicidad superficial de las películas a temperatura ambiente se determinó con un goniómetro Ramé-Hart Modelo 550 (Ramé-Har Instrument Co., Estados Unidos).

La morfología superficial y transversal de las películas se observó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio FEI modelo Quanta 200 (The Netherlands).

Las propiedades mecánicas se establecieron por medio de ensayos de tracción empleando un texturómetro TA.XT2i (Stable Micro Systems, Inglaterra), equipado con un sistema de mordazas para tensión A/TG. Los resultados se analizaron usando el software Texture Expert V.1.22, del cual se obtuvo el esfuerzo a la tracción y la elongación%.

El color de las películas se midió utilizando un colorímetro Minolta CR 400 Series (Minolta Chroma Co, Japón). Se usó la escala CIELab midiendo luminosidad (L\*) y las coordenadas cromáticas a\* y b\*.

Para cada una de las películas antes y después del proceso de curado térmico se calculó el índice de pardeamiento (IP) por medio de la Ec.3.

$$IP = \frac{\left[100\left(\frac{a^{*}+1.75L}{5.645L+a^{*}-3.012\ b^{*}}-0.31\right)\right]}{0.172}$$
(3)

# 2.4. Reducción de la carga contaminante en un efluente real y estabilidad del material

Se testeó la performance de adsorción y estabilidad de la película híbrida en contacto con un efluente real obtenido de la localidad de Lanús (Provincia de Buenos Aires, Argentina). La muestra ensayada consistió en el efluente obtenido posterior a la cámara de muestreo y aforo (post-tratamiento DAF).

Como parámetros de calidad se evaluaron la reducción de:

 Demanda química de oxígeno (DQO%): La DQO se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mgO<sub>2</sub>/L). Es un método analítico en química ambiental para determinar la cantidad de materia orgánica. La DQO se determinó utilizando un espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, EEUU) a 620 nm (Hach Método No.8000). La DQO% se calculó como:

$$DQO\% = \frac{DQO_i - DQO_f}{DQO_i} \times 100$$
(4)

• Absorbancia máxima a una longitud de onda de 513 nm (Abs $_{\lambda 513}$ %), donde el efluentepresentó el pico máximo de absorción en el espectro UV-visible. Para esto se usó lector de placas SYNERGY HT–SIAFRT (Biotek Instruments, USA). Abs $_{\lambda 513}$ % se calculó:

$$Abs_{\lambda 513} \% \frac{Abs_{\lambda 513}i - Abs_{\lambda 513}f}{Abs_{\lambda 513}i} \times 100 (5)$$

Conductividad eléctrica (CE%) y sólido disueltos totales (SDT%). Se usó un conductímetro SevenMulti S47 (Mettler Toledo, Suiza) equipado con un electrodo InlLab 731 (mediciones hechas a 25°C). CE% y SDT% se determinaron usando las ecuaciones 6 y 7, respectivamente.

$$CE\% = \frac{CE_i - CE_f}{CE_i} \times 100 \ (6)$$

$$\text{SDT\%} = \frac{\text{SDT}_i - \text{SDT}_F}{\text{SDT}_i} \times 100 \ (7)$$

En las ecuaciones (4-7) el subíndice i corresponde al efluente industrial antes de estar en contacto con la película de PVA/QS y f corresponde al efluente después de estar en contacto con material adsorbente.

# 2.5. Ensayos de adsorción tipo batch para el colorante NA7

Los experimentos de adsorción fueron llevados acabo en ensayos *batch* evaluando el porcentaje de remoción (Re%) bajo diferentes condiciones experimentales (dosis del adsorbente, valores de pH). El Re% fue determinado por medio de la Ec.8., en lacual Ci es la concentración inicial de la solución(mg/L), C<sub>f</sub> es la concentración final.

$$\operatorname{Re}_{0}^{\text{m}} = \frac{C_{i} - C_{f}}{C_{i}} \times 100 \quad (8)$$

Los experimentos tipo *batch* consistieron en usarcomo adsorbato 10 mL de solución de NA7 con  $C_{i=}25mg/L$  para los estudios de variación de dosis y 45 mg/L para analizar la variación de pH; el pH del medio se ajustó con hidróxido de sodio y ácido clorhídrico 0.1M.

La velocidad de agitación se mantuvo contante durante los ensayos usando un agitador orbital con control de temperatura. La concentración final de colorante fue determinada mediante espectrofotometría UV-visible usando espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, USA) a una longitud de onda de 484 nm.

#### 2.6. Estudio del equilibrio y cinética de adsorción

Para estudiar el equilibrio y la cinética de adsorción se determinó la capacidad de adsorción  $(Q_t)$  del material híbrido PVA/QS.  $Q_t$ , a un tiempo dado de contacto, es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente (mg/g) y fue determinadamediante la Ec.9.

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)}{W} \times V$$
 (9)

donde,  $C_i$  es la concentración inicial de la solución (mg/L),  $C_t$  es la concentración en un tiempo determinado después de iniciar el proceso, V es el volumen de la solución (L) y W es la dosis de película (g) en términos de QS presente en el material. Cuando los tiempos de ensayo son largos y se ha alcanzado el equilibrio  $Q_t$  se denomina  $Q_e$ .

Las isotermas de adsorción en el equilibrio del NA7 en las películas PVA/QS se analizaron usando los

modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson (RP). La cinética de adsorción fue analizada usando los modelos de pseudo-primer orden (Ps1), pseudo-segundo orden (Ps2), Elovich y modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DK). Las condiciones experimentales para determinar la isoterma y la cinética fueron: temperatura del medio=  $25^{\circ}$ C, velocidad de agitación= 150 rev/min y volumen=10 mL; para el caso de la cinética la C<sub>i</sub> fue 45 mg/L.

### 2.7. Análisis estadístico

Los resultados de los diferentes modelos aplicados se evaluaron analizando el coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>), el error porcentual absoluto medio (e%) y el parámetro estadístico chi-cuadrado ( $\chi^2$ ). Además se realizó un análisis de varianza ANOVA para evaluarlas diferencias significativas entre muestras; las medias se compararon mediante una prueba de LSD- Fisher utilizando un nivel de confianza del 95 % (diferencia significativa p<0.05). Los diferentes modelos evaluados y el análisis estadístico se llevó a cabo usando el software Oring Pro 9.0 (Origin Lab. Corporation, USA).

# Resultados y Discusión Caracterización física del material híbrido adsorbente

Se obtuvieron películas de PVA/QS con un espesor de 137,7  $\mu$ m (DE=24,1), las cuales fueron sometidas a tratamiento térmico de curado (160°C durante 1 h) según resultados previos (Pérez-Calderón y col., 2021). En la Tabla 1 se presentan los resultados de diferentes parámetros obtenidos a partir de lacaracterización de las propiedades tanto de las películas PVA/QS control como de las sometidas a tratamiento de curado a 160°C-1h.

Con respecto al Hc% y la W1%, la película control de PVA/QS (película sin tratamiento térmico) se disolvió por completo después de 5 h de ensayo. Por otro lado la película sometida a curado no se solubilizó en el medio acuoso, demostrando que la estructura polimérica de la matriz híbrida se modificó drásticamente por efecto del curado térmico.

Se realizaron ensayos de tensión a las películas de PVA/QS; a partir de los perfiles mecánicos se calculóel esfuerzo a la tracción (E) y el porcentaje de elongación ( $\varepsilon_r$ %) de las muestras. Los resultados se presentan en la Tabla 1. De acuerdo a los resultados, la presencia de PVA en las películas brindó propiedades elásticas al material; para el control (PVA/QS) se obtuvo el mayor valor de  $\varepsilon_r$ % que disminuyó con el tratamiento térmico (p<0,05).

Tabla 1: Ángulo de contacto, hinchamiento% (Hc%), pérdida de peso% (Wl%), esfuerzo a la tracción (E), elongación porcentual (ε<sub>R</sub>%), índice de pardemiento (IP) y ángulo de contacto (AC) de las películas híbridas: control (películas PVA/QS sin tratamiento térmico) y después del curado a 160°C durante 1 h

Película	PVA/QS sin curado	PVA/QS con curado 160°C-1h
Hc%		75,4 (2,1)
Wl%		0,17 (0,08)
E (MPa)	41,9 <sup>a</sup> (3,9)	53, <sup>b</sup> (9,6)
εr‰	114,0 <sup>b</sup> (6,2)	80,6 <sup>a</sup> (8,2)
IP	8,05 <sup>a</sup> (1,43)	107,6 <sup>b</sup> (5,1)
Ángulo contacto	93,2 <sup>b</sup> (4,4)	59,8 <sup>a</sup> (6,6)
Fotografía película		

Valores reportados corresponden al promedio, en paréntesis, desviación estándar. Diferentes letras minúsculas indican diferencias significativas entre los valores de las filas (test de comparación Fisher LSD, p<0,05).

Un comportamiento contrario se obtuvo para el esfuerzo a la tracción E. El tratamiento térmico propició la aparición de mayores interacciones intermoleculares entre: (i) los grupos hidroxilos libres del PVA donde el hidrógeno actúa como aceptor de electrones y (ii) los grupos aminos e hidroxilos del QS, actuando los grupos amino como donadores. Porestas condiciones se establecieron interacciones dipolo-dipolo que explican los procesos de reticulación física que experimentó el material.

Usando los parámetros cromáticos se calculó el IP para las muestras, como se puede ver en la Tabla 1. En la muestra que fue sometida al curado térmico, elIP fue mayor, indicando que el aspecto físico de la película cambió tornándose más oscuro en comparación con la película control PVA/QS. Este cambio se produjo debido a las reacciones de pardeamiento por causa de los compuestos presentesen la matriz biopolimérica y las altas temperaturas. Enla fotografías de la Tabla 1 se evidenciaron los resultados obtenidos.

El ángulo de contacto de las películas (Tabla 1) indicó que el proceso de curado térmico afectó la higroscopicidad superficial de los materiales obtenidos. A medida que aumentó el tiempo de tratamiento y la temperatura el ángulo de contacto el AC disminuyó mostrando que la superficie fue más afín al agua. Esto puede atribuirse a la mayor presencia de grupos hidroxilo del PVA expuestos al medio por causa del proceso de curado, lo que le permitiría una mayor interacción con el agua pormedio de puentes de hidrógeno. La exposición de los grupos debido al proceso de curado térmico se produjo como consecuencia de que a altastemperaturas se generan las condiciones para que se establezca una "hidrólisis" de los grupos vinílicos enlas unidades monoméricas del PVA (Pervez y col., 2020).

# 3.2. Caracterización estructural y morfológica

## ATR-FTIR

Se obtuvieron los espectros ATR-FTIR (Fig.1a) paralas películas híbridas antes y después del proceso de curado térmico. En los espectros se observó a 3252 cm<sup>-1</sup> el pico característico de los puentes de hidrógenoque se establecen entre los grupos hidroxilos de los C2 y C3 del quitosano y los grupos hidroxilos del PVA (Habiba *y col.*, 2017b; Hedayatyanfard *y col.*, 2019).

Para la película control PVA/QS se presentaron señales a 1646 cm<sup>-1</sup> atribuida al estiramiento del grupo carbonilo C=O de la amida-I y las vibraciones de la amida-I, a 1562 cm<sup>-1</sup> la señal asignada a la vibración de flexión del grupo amida-II, la cual se solapa con la flexión del grupo amino a 1549 cm<sup>-1</sup>; estas dos señales se deben a la presencia de QS. A 1414 cm<sup>-1</sup> el espectro exhibió la banda característica de las interacciones entre el PVA y el QS afectando el movimiento vibracional C-H del PVA (Habiba y col., 2017b); por último se observó una banda a 1142cm<sup>-1</sup> debida a los grupos que conforman la estructuracristalina del PVA (Çay y col., 2014).

Los espectros ATR-FTIR de las películas PVA/QS después del proceso de curado térmico presentaron cambios con respecto a la película control. En la Fig.1a se observan las modificaciones señaladas con letras entre paréntesis, las cuales indican: (a) las señales entre 2949-2913 cm<sup>-1</sup> que corresponden a las tensiones vibraciones de las cadenas alifáticas C-H dela mezcla PVA/OS. A causa del tratamiento térmico la señal a 2949 cm<sup>-1</sup> tendió a reducirse mientras que la ubicada a 2913 cm<sup>-1</sup> se mostró más pronunciada.(b)el pico a 1745 cm<sup>-1</sup> experimentó cambios que indicaron la existencia de una reticulación física del PVA (Nataraj y col., 2020). Esta señal característica de los enlaces éster no hidrolizados de la cadena polivinil acetato (estiramiento vibracional C=O experimentaron rupturas durante el proceso decurado. (c) no se observó el pico a 1562 cm<sup>-1</sup> atribuidoa vibración de flexión del grupo amida II del QS; (d)se observaron cambios de los picos a 1424 cm<sup>-1</sup> y 1336 cm<sup>-1</sup> con respecto al control PVA/Q los cuales corresponden al movimiento vibracional C-H(Habiba y col., 2017b) y a la señal característica del -CH2 que enlaza al grupo OH (Habiba y col., 2017a),

respectivamente. (e) Después del tratamiento térmico se definió el pico ubicado a 1147 cm<sup>-1</sup> adscripto al estiramiento de grupos que conforman la estructura cristalina del PVA (Zhang *y col.*, 2013) que se modificaron durante el proceso de curado, la reducción de la intensidad de la señal y ensanchamiento especialmente del pico a 1088 cm<sup>-1</sup> fue debida al entrecruzamiento de la red polimérica del PVA (Kim *y col.*, 1992).



PVA/QS antes y después del curado térmico. Micrografías SEM obtenidas de los cortes transversales de las películas: b) control PVA/QS sintratamiento térmico; c) después del tratamiento térmico de curado

#### Microestructura y morfología transversal

En la Fig.1b-c se muestran las micrografías obtenidasa partir de SEM de los cortes transversales de películas donde se puede observar que el curado afectó la morfología del material. Para el caso de la película que no experimentó tratamiento de curado (Fig.1b), el corte transversal mostró una superficie no uniforme con presencia de pliegues rugosos y suavizados. Cuando las películas fueron sometidas a los tratamientos térmicos (Fig.1c) se observó que la estructura rugosa se pronunció, generando que las cavidades porosas que interconectan con el interior del material permitan que el material tenga un hinchamiento más controlado, siendo esto positivo almomento del desarrollo de un material adsorbente.

#### 3.3. Ensayo con efluente real

Se testeó la eficacia y estabilidad de la película híbrida de PVA/QS reticulada físicamente con un

efluente real con pH=7,0 proveniente de la industria textil. Los resultados alcanzados con respecto a la reducción de: (i) la DQO (DQO%), (ii) máximo de absorbancia a la longitud onda 513 nm (Abs<sub> $\lambda$ 513</sub>%) para el efluente, (iii) conductividad eléctrica (CE%) y (iv) contenido de sólidos disueltos totales (SDT%), se muestran el Fig. 2.

En base a los resultados presentados (Fig.2) se puede evidenciar que la muestra experimentó una reducciónde la DQO. Aunque la DQOb fue >50 % no alcanzó valores mayores debido a la posible presencia de otro tipo de compuestos que aportan carga orgánica al efluente.



#### e. En Tabla resultados obtenidos en la la película híbrida de PVA/QS reticulada físicamente,en ción estándar, n=3

La DQO final obtenida fue de 778 (DE=16) mg/L siendo cercana al límite permitido (700 mg/L) para la disposición de un efluente en colector cloacal (Autoridad del Agua, 2003). Hay que tener en cuenta que la evaluación se realizó con un efluente pre- tratado por la industria (muestreo después de la cámara de muestras y aforo; post-tratamiento DAF), por lo cual el uso del material adsorbente puede llegara mejorar la calidad del efluente en términos de la reducción de la carga orgánica si se mejoraran los pretratamientos efectuados.

Por otro lado se logró una reducción significativa de la intensidad del color ( $Abs_{\lambda 513}$ %) asociada a la presencia del colorante sintético. Es importante mencionar que no se tiene conocimiento sobre el tipode colorante usado en la línea productiva de la industria. Este resultado es positivo porque manifiesta la efectividad de la película híbrida para adsorber moléculas del colorante. Con respecto a la CE% y SDT% se presentó una baja reducción indicando que el material testeado no interaccionó con especies químicas diferentes a las moléculas del colorante, aseverando la selectividad del material. Enlos ensayos realizados (n=3) se determinó la W1%, siendo menor que 0,025% (DE=0,01), por lo cual el material es altamente estable en el efluente real. La pérdida de peso presentada se asocia a los errores

experimentales en la determinación.

#### 3.4. Ensayos de adsorción del colorante NA7

La Fig. 3 muestra los resultados de los ensayos tipo *batch* variando diferentes condiciones de ensayo. Para el caso de la variación de dosis, en los ensayos efectuados se alcanzó Re%> 97 %; sólo para el caso de 0,15 mg/L se presentó una Re% de 85,11 %. Con respecto a la capacidad de adsorción (Q), esta fue más alta para una dosis de 0,09 g/L, siendo por lo tanto la dosis seleccionada.

Para el caso de la variación de pH, se encontró que esta variable juega un rol importante en la adsorción. El pH óptimo para la adsorción estuvo entre 2,5-4,0 debido a que no se observaron diferencias significativas entre ambos (Fig.3b). En estas condiciones ácidas (Ec.10) la mayoría de los grupos amino del QS se encuentran protonados, debido a queel pKa de este biopolímero es 6,55. Esto indica que se generen interacciones electrostáticas fuertes con los grupos sulfonatos (-SO<sup>-</sup>3 del colorante (Ec.11) (Tan y col., 2015). El mecanismo de interacción propuesto para esto es:

 $H_3O^+ + NH_2 - R \rightarrow H_2O + NH_3^+ - R$  (10)

$$SO_3^- - NA7 + NH_3^+ - R \rightarrow R - NH_3^+ \cdots SO_3^- - NA7(11)$$

La reticulación física que experimentó el material después del proceso de curado permitió la mejora en las propiedades de adsorción de las películas; aún en valores de pH altamente ácidos (2,5) la película no se desintegró a causa de la disolución del QS. A pH=2,5el Re% fue alto (Fig 3b) y no presentaron diferencias significativas con el pH=4,0. Este fenómeno es típicode los materiales adsorbentes de QS reticulados (Crini y Badot, 2008). Por otro lado en condiciones alcalinas, el Re% fue bajo, y también la capacidad deadsorción en el equilibrio ( $Q_e$ ); esto se debió a que en esas condiciones los grupos aminos no se encontraban protonados.

Las fotografías de la Fig.3c muestran la película híbrida reticulada físicamente antes y después del ensayo de adsorción con el colorante NA7, mostrando que el material adquirió la tonalidad característica del colorante en solución (Fig.3d), además se corroboró que después del ensayo el material fue estable físicamente, conservó su estructura y no presentó pérdidas de peso.

Los espectros ATR-FTIR del material antes y despuésde la adsorción y del colorante NA7 se muestran en la Fig.4. La descripción de las señales características de la película de PVA/QS después del tratamiento térmico a 160°C-1h se mencionan en la sección 3.2.



Figura 3. Efecto de diferentes condiciones de ensayo para la remoción (Re%) y la capacidad deadsorción (Q) del colorante NA7: a) dosis de película híbrida; b) pH del medio. Diferentes letras en las barras indican diferencias significativas entre las muestras (test de comparación Fisher LSD, p<0,05). Fotografías antes y después del proceso de adsorción: c) películas híbridas reticuladas y d) muestra de solución de NA7

El espectro del colorante NA7 mostró las bandas a a) 3673-3084 cm<sup>-1</sup> (estiramiento grupos –NH, –OH y la estructura aromática resonante =CH), b) 2925-2854 cm<sup>-1</sup> (estiramiento asimétrico del CH alifático), c) 1556 cm<sup>-1</sup> (estiramiento del grupo azo N=N) (Çeliky *col.*, 2012), d) 1453 cm<sup>-1</sup> estiramiento simétricos del -N-C=N-, e) 1627 cm<sup>-1</sup> vibraciones del anillo aromático (Wang *y col.*, 2016), f) 1598 cm<sup>-1</sup> estiramiento del C=N , g) 1506 y 1394 cm<sup>-1</sup> estiramiento vibracional del enlace C-N, h) 1318 cm<sup>-1</sup> (vibraciones del grupo S=O del SO<sub>2</sub>), i) 1032 cm<sup>-1</sup> (estiramiento del -C–OH y/o –CN) y 1180 cm<sup>-1</sup> (vibraciones del grupo -C–OH fenólico), j) 697 cm<sup>-1</sup> estiramiento –S=O (Ghodake *y col.*, 2009).



Figura 4. Espectros ATR- FTIR obtenidos para: Películas de PVA/QS después del curado térmico a 160°C-1h (160°C-1h); películas después de la adsorción del colorante NA7 (160°C-1h +NA7) y el colorante (NA7)

El espectro del material después de la adsorción (NA7+160°C-1h) presentó diferencias en la intensidad de las bandas con respecto al espectro del material antes del proceso atribuidas a la incorporación del colorante a la matriz de PVA/QS.

Las diferencias entre espectros se debieron a la interacción de los grupos amino (-NH +)3 protonados de las películas híbridas y el grupo sulfonato (R-SO ) del colorante, que generaron cambios en los espectros: (i) debilitamiento de las bandas alrededor de 3623-2996 cm<sup>-1</sup> (fuerzas intermoleculares entre las moléculas presentes), además aparición de una señal a 3487 cm<sup>-1</sup> característica del colorante; (ii) al terminar la banda 2913cm<sup>-1</sup> disminuyó la intensidad del hombro a causa de la interacción -NH +---SO - 1(Takayama 3/ col., 1990), (iii) aparición de una pequeña banda en 1486 cm<sup>-1</sup> debido al estiramiento vibracional de C-N indicando un desplazamiento de este radical del colorante que originalmente se ubica en 1506 cm<sup>-1</sup>; esto confirmó que en el proceso de adsorción hay involucrados enlaces de hidrógeno y/o interacciones electrostáticas (Wang y col., 2016).

#### 3.5. Isoterma de adsorción

Se realizaron las regresiones no lineales de diferentes modelos de isotermas de adsorción (Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson (RP)); cada uno de estos posee distintas constantes y parámetros característicos (Tabla 2). La isoterma de Langmuir (Ec.12) describe un proceso de adsorción en monocapa.

De la Ec.12 el parámetro  $Q_m$  (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción, en tanto que la constante  $K_L$  (L/mg) define la afinidad del adsorbato por el adsorbente. La Ec.13 describe el modelo de

Freundlich, en el cual existe heterogeneidad en los sitios activos en la superficie del adsorbente, y por lo tanto los sitios activos de unión tienen distintas afinidades. Los parámetros de este modelo son  $K_F$  (mg/g (mg/L)-1/n) y n que son la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente.

El modelo de RP (Ec.14) incorpora tres parámetros en una ecuación empírica; esta isoterma utilizaelementos de los modelos de Langmuir y Freundlich proponiendo un modelo híbrido donde la adsorción no está dada únicamente en la monocapa (Redlich y Peterson, 1959). La Ec.14 describe esta isoterma donde, K<sub>RP</sub> (L/g) y  $\alpha_{RP}$  (L/mg) son las constantes de la isoterma de RP y  $\beta_{RP}$  es un exponente con valores entre 0 y 1.

#### Tabla 2. Ecuaciones utilizadas para las regresiones no lineales de los distintos modelos de isotermas de adsorción

ausor	
Modelo	Ecuación
Langmuir	$Q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} $ (12)
Freundlich	$Q_e = K_F c_e^{1/n}(13)$
RP	$Q_e = \frac{K_{RP}.C_e}{1 + (\alpha_{RP}.C_e^{\beta_{RP}})} \qquad (14)$

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos de los ajustes; se puede observar que el modelo de Langmuir fue el que mejor ajustó los resultados experimentales. La Fig. 5 muestra la isoterma de adsorción (valores experimentales y predichos por el modelo).

Tabla 3. Parámetros de las isotermas de adsorción, en paréntesis desviación estándar

	Langmuir	Freundlich	RP
	$Q_{m}$ = 854,6 (2,9) $K_{L}$ = 0,06 (0,009)	<b>n</b> = 4,5(0,5) <b>K</b> <sub>F</sub> = 245,2 (29,9)	$β_{RP}=1,01$ (0,009) $α_{RP}=0,05$ (0,004) $K_{RP}=$ 48,4 (1,6)
R <sup>2</sup>	0,99	0,92	0,99
e%	0,84	1,56	6,50
$\chi^2$	19,4	273,2	20,6

Unidades en que se expresan los parámetros:

 $\begin{array}{c} Q_m \,[mg\,.g^{-1}] \;\; K_L \,[L.\,mg^{-1}] \;\; K_F \,[(mg.g^{-1})(mg.L)^{-1/n}] \\ \alpha_{I\!\!RP} [L.mg^{-1}] \;\; K_{RP} \,[\,L.g^{-1}] \alpha_{RP} [(L.mg^{-1})\beta] \end{array}$ 



Figura 5. Isoterma de adsorción de NA7 usando película PVA/QS reticulada físicamente; los valores experimentales mostrados son el promedio de n=3

Según los parámetros determinados  $Q_m$  presentó un valor de 854,6 mg/g<sub>QS</sub>. Este resultado posiciona a las películas de PVA/QS reticuladas físicamente con unade las  $Q_m$  más altas según los datos reportados en bibliografía. Las  $Q_m$  alcanzadas por otros tipos de materiales para la adsorción del NA7 fueron 181,4 mg/g usando matriz nanocompuesta de silica/polipirrol (Sillanpää *y col.*, 2021), 137,0 mg/g usando películas bicapas de hidróxidos (LDHs) (Mersly *y col.*, 2021), 117,7 mg/g usando Goethita mesoporosa (Balarak *y col.*, 2021) y 30,7 mg/g usando bagazo cervecero (Silva *y col.*, 2004).

### 3.6. Cinética de adsorción

Se estudió la cinética de adsorción del NA7; los resultados se analizaron según los modelos de pseudo primer orden (Ps1), pseudo segundo orden (Ps2), Elovich y modelo mixto de difusión y adsorción(MSR-DCK). Las ecuaciones usadas para cada uno de estos casos se presentan en la Tabla 4.

La Ec.15 describe el modelo de Ps1, donde  $K_1$  (h<sup>-1</sup>) esla constante cinética de adsorción de primer orden y  $Q_e$  (mg/g) es la carga de colorante en el equilibrio. El modelo de Ps2 (Ec.16) implica mecanismos de quimisorción, siendo  $K_2$  (h<sup>-1</sup>) la constante cinética de adsorción de segundo orden.

El modelo de Elovich se aplica a procesos de quimisorción donde los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación. En la Ec.17 se describe este modelo donde  $\alpha$  (mg/g.min) es la velocidad inicial de adsorción y  $\beta$ está relacionada con la superficie cubierta y energía de activación de quimi-sorción.

El modelo MSR-DK incluye dos mecanismos que ocurren simultáneamente, una etapa de difusión de moléculas de colorante dentro de la matriz del adsorbente y otra que corresponde a un proceso de adsorción en los sitios activos. La Ec.18 describe este modelo en la cual  $u_{eq}$ =1-(C<sub>e</sub>/C<sub>0</sub>) representa elequilibrio relativo de consumo (0≤ $u_{eq}$ ≤1).

Fabla 4.	Ecuaciones	utilizadas j	para las i	regresionesr	10 lineales
de	los distintos	modelos d	le cinétic	as de adsoro	ción

Modelo	Ecuación
Pseudo primer orden (Ps1)	$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 \cdot t})$ (15)
Pseudo segundo orden(Ps2)	$Q_{t} = \frac{k_{2.}Q_{e}^{2.t}}{1 + k_{2.}Q_{e}.t} $ (16)
Elovich	$Q_{t} = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha. \beta. t)  (17)$
MSR-DCK	$Q_{t} = Q_{e} \frac{e^{\left(a.t+b.t^{\frac{1}{2}}\right)}_{-1}}{u_{eq} \cdot e^{\left(at+b.t^{\frac{1}{2}}\right)}_{-1}}  (18)$

El efecto de la difusión es introducido por el coeficiente b (especialmente por  $\tau$  (min)). En la Ec.18los parámetros a y b son obtenidos a partir de regresiones no lineales, con  $\alpha$ =k.C<sub>0</sub>.(u<sub>eq</sub>-1) (Haerifar y Azizian, 2013) y b=2.k.C<sub>0</sub>. $\tau^{1/2}$ (u<sub>eq</sub>-1)donde  $\tau$  = $r^2/\pi$ .D, r es el radio del sitio de reacción y D es el coeficiente de difusión del adsorbato sobre la superficie del adsorbente en la interface.

La Fig.6 muestra los resultados experimentales obtenidos. Con estos datos se realizaron las regresiones no lineales obteniendo los resultados presentados en la Tabla 5.

Analizando la bondad del ajuste según los parámetros estadísticos determinados, el modelo de MSR-DCK fue el que mejor ajustó los resultados experimentales, por lo tanto el mecanismo es dual, de difusión y de adsorción actuando simultáneamente.

Al finalizar los ensayos de cinética e isoterma de adsorción se estimó la pérdida de peso (Wl%) del material siendo el resultado despreciable (< 0.03 % (DE=0.04)), por lo que se concluye que el material fue altamente estable durante los ensayos de adsorción.



Figura 6. Cinética de adsorción de NA7usando película PVA/QS reticulada físicamente; los valores experimentales mostrados son el promedio de n=3

	Ps1	Ps2	Elovich	MSR-
				DCK
	$Q_e =$ 410,5 (17,4) $k_1 =$ 0,31 (0,04)	$Q_e =$ 462,3 (16,9) $k_2 x 10^{-4} =$ 8,1(1,3)	$\beta_{\text{EX}} 10^{-3} =$ 10,1(5,8) $\alpha_{\text{E}} =$ 301,7 (42,2)	$kx10^{-3} = 8.9 (0,4) \tau$ x10^{-3}=3,0 (0,02)
R <sup>2</sup>	0,93	0,97	0,98	0,98
e%	179,5	198,7	196,1	19,2
χ <sup>2</sup>	104,34	47,09	299.2	53,16

Tabla 5. Parámetros experimentales de los modelos cinéticos en paréntesis desviación estándar

Unidades en que se expresan los parámetros:

 $\begin{array}{l} Q_{e}[mg.g^{-1}] \ k_{1} \ y \ k_{2} \ [h^{-1}] \ \beta_{E} \ [g.mg^{-1}] \ \alpha_{E}[mg.g^{-1}.h^{-1}] \ k \\ [L.mg^{-1}.h^{-1}]\tau \ [h] \end{array}$ 

#### 4. Conclusiones

Se logró generar una matriz biopolimérica híbrida de PVA/QS. A partir un protocolo de curado térmico a 160°C durante 1 hora se obtuvo un material con características estructurales adecuadas para un material adsorbente de contaminantes en fase acuosa. Se mejoraron las propiedades de la película después del proceso de curado debido al fenómeno de reticulación física de la red polimérica, fenómeno quese comprobó a partir de mediciones de ATR-FTIR. La reticulación generó cambios en parámetros como el ángulo de contacto además de la mejora de propiedades de hinchamiento y solubilidad.

La reticulación física afectó drásticamente las propiedades de textura, color y morfología de las películas. El material adsorbente se ensayó estudiando su comportamiento frente a un efluente real obteniéndose una reducción de la DQO y laabsorbancia a 513 nm asociada a la presencia de colorante sintético comprobándose la efectividad del material hacia las moléculas de colorante.

A partir de los ensayos de adsorción para el colorante azoico Naranja Ácido 7 se estableció que la película híbrida desarrollada generó una alta remoción (>90 %) a pH=4,0; además el material presentó estabilidad química y física bajo condiciones altamente ácidas (pH=2,5) debido a la reticulación de la red polimérica del PVA presente en la película. En esta condición se mantuvo un alto Re% de colorante.

Con los resultados experimentales se pudieronmodelar la cinética e isoterma de adsorción siendo losmodelos de MSR-DCK y Langmuir los que mejor ajustaron, respectivamente. A partir del modelo de Langmuir se pudo calcular la capacidad máxima de adsorción  $(Q_m)$  siendo la mayor reportada hasta el momento en la bibliografía.

En todos los ensayos de adsorción se comprobó la estabilidad mecánica, física y química del material debido a que no se presentaron pérdidas de peso en medio acuoso logrando altos porcentajes deremoción. En conclusión, el material reticulado desarrollado permitiría ser usado eficazmente como matriz adsorbente eco-compatible de colorantessintéticos.

#### 5. Referencias

Almeida, E.J.R., Corso, C.R. (2019). *Decolorization and removal of toxicity of textile azo dyes usingfungal biomass pelletized*. International Journal of Environmental Science and Technology. 16, 1319– 1328.

Autoridad del Agua. (2003). Resolución N° 336/2003.http://www.ada.gba.gov.ar/normativa/RES OLUCIONES/RESOL336-2003.pdf.

Azlan, K., y col. (2009). Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption. Journal of Environmental Sciences. 21, 296–302.

Balarak, D., y col. (2021). Ultimate Eradication of Acid Orange 7 from Contaminated Liquid via Synthesized Mesoporous Goethite. Journal of the turkish chemical socoety. 4, 13–26.

Bispo, V.M., y col. (2010). Biocompatibility of nanostructured chitosan/poly(vinyl alcohol) blends chemically crosslinked with genipin for biomedical applications. Journal of Biomedical Nanotechnology 166–175.

Bolto, B., *y col.*, (2009). *Progress in Polymer Science Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes*. Progress in Polymer Science. 34, 969–981.

Çay, A., y col. (2014). Characterization and swelling performance of physically stabilized electrospun poly(vinyl alcohol)/chitosan nanofibres. European Polymer Journal. 61, 253–262.

Çelik, L., y col. (2012). Biodegradation of reactive red 195 azo dye by the bacterium Rhodopseudomonas palustris 51ATA. African Journal of Microbiology Research. 6, 120–126.

Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresour. Technol. 97, 1061–1085.

Crini, G., Badot, P.M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Progress in Polymer Science (Oxford). 33,399–447.

EL Mersly, L., *y col.* (2021). *ZnCr-LDHs with dual adsorption and photocatalysis capability for the removal of acid orange 7 dye in aqueous solution.* Journal of Science: Advanced Materials and Devices. Devices. 6, 118–126.

Ghodake, G.S., *y col.* (2009). *Potential of Brassica juncea in order to treat textile-effluentcontaminatedsites*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices.11, 297–312.

Habiba, U., y col. (2017a). Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr6+, Fe3+ and Ni2+. Journal of Hazardous Materials. 322, 182–194.

Habiba, U., y col. (2017b). Effect of deacetylation on property of electrospun Chitosan/PVA nanofibrous membrane and removal of Methyl orange, Fe (III) and Cr (VI) ions. Carbohydrate Polymers. 177, 32–39.

Hedayatyanfard, K., y col. (2019). Semi-IPN films and electrospun nanofibers based on chitosan/PVA as an antibacterial wound dressing. Iranian Journal of Pharmaceutical Research. 18, 1156–1167.

Haerifar, M., Azizian, S. (2013). *Mixed surface reaction and diffusion-controlled kinetic model for adsorption at the solid/solution interface*. Journal of Physical Chemistry C. 117, 8310–8317.

Kim, J.H., y col. (1992). Properties and swelling characteristics of cross-linked poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membrane. Journal of Applied Polymer Science. 45, 1711–1717.

Mijinyawa, A.H., y col.(2022). Preparation and Application of Chitosan-Based Membrane: Focusingon Dye Removal, en: Muthu, S., Khadir, A. (Eds.), Membrane Based Methods for Dye Containing Wastewater. Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing & Chemistry. Springer, Singapore, pp. 121–179.

Nataraj, D., y col. (2020). Crosslinking electrospun poly (vinyl) alcohol fibers with citric acid to impart aqueous stability for medical applications. European Polymer Journal. 124, 109484.

Pérez-Calderón, J., y col. (2021). Protocolos de reticulación física de películas híbridas a base de PVA/quitosano para su uso como biosorbentes, en: 5to.Encuentro Argentino y Latinoamericano de Ingenieria 2021-CADI. FIUBA, CONDEFI, Buenos Aires, Argentina.

Pervez, N., y col. (2020). Low-temperature synthesis of novel polyvinylalcohol (PVA) nano fibrous membranes for catalytic dye degradation. Journal of Cleaner Production. 262, 121301.

Redlich, O. y Peterson, D.L. (1959). *A useful adsorption isotherm*. J. The Journal of Physical Chemistry. 63, 1024.

Sillanpää, M., y col. (2021). Adsorption of Acid orange 7 dyes from aqueous solution using Polypyrrole/nanosilica composite: Experimental and modelling. International.Journal of Environmental Analytical Chemistry. 1–18.

Silva, J.P., *y col.* (2004). Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. Separation and Purification Technology. 40, 309– 315.

Takayama, K., y col. (1990). Effect of interpolymer complex formation on bioadhesive

property and drug release phenomenon of compressed tablet consisting of chitosan and sodium hyaluronate. Chemical & pharmaceutical bulletin. 38, 1993–1997.

Tan, K.B., y col. (2015). Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. Separation and PurificationTechnology. 150, 229–242.

Wang, W., y col. (2016). All-into-one strategy to synthesize mesoporous hybrid silicate microspheres from naturally rich red palygorskite clay as high- efficient adsorbents. Nuture:Scientific Reports 6.

Yaseen, D.A y Scholz, M. (2019). *Textile dye* wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. International Journal of Environmental Science and Technology. 16, 1193–1226.

Zhang, L., y col. (2013). Preparation and Characterization of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Film as a Potential Coating Material. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 52, 163–167.

# 37TCQA - Evaluación de adsorción del colorante Rojo Reactivo 195 mediante ensayos batch y dinámicos usando matriz biocompuesta de quitosano/pellet de alúmina.

# Evaluation of the Reactive Red 195 dye adsorption by batch and dynamic tests using chitosan/alumina pellet biocomposite.

John Pérez-Calderón<sup>1</sup>; Victoria Santos<sup>2</sup>; Noemí Zaritzy<sup>1-3</sup>

1. CIDCA (Centro de I&D en Criotecnología de Alimentos) CONICET Fac.Cs.Exactas, CIC-PBA, Calle 47 y 116. La Plata-Buenos Aires. 2. IPATEC (Instituto Andino Patagónico de Tecnologías Biológicas y Geoambientales) CONICET-UNCO Quintral 1250, Bariloche, Argentina. 3. Depto. de Ing. Química-Fac. Ing. (UNLP), Calle 1 y 47 La Plata Buenos Aires.

E-mail: lic.john.pecal@gmail.com; jperezcalderon@ext.ing.unlp.edu.ar

### Resumen

Se desarrolló un material biocompuesto para la eliminación del colorante Rojo Reactivo (RR195) mediante ensayos tipo batch y dinámicos en columnas rellenas de lecho fijo. La matriz biocompuesta se sintetizó utilizando partículas cerámicas (75% de alúmina) que se recubrieron con quitosano reticulado con ácido oxálico. El pH óptimo para la adsorción fue pH=2; usando una dosis=0.85g/L se logró un porcentaje de remoción Re%= 80.35 partiendo de una concentración inicial de 150 mg/L. Para los ensayos dinámicos se evaluó el efecto de la longitud del lecho de la columna, el caudal y la concentración de alimentación y se obtuvieron las correspondientes curvas de ruptura. Se compararon los resultados de las isotermas de adsorción para los dos tipos de ensayos, siendo el modelo de Langmuir el que mejor ajustó. Para los ensayos tipo batch la capacidad máxima de adsorción. Utilizando diferentes ecuaciones matemáticas se pudo modelar el comportamiento de la columna, siendo el modelo de Yan el que mejor ajustó a los resultados experimentales. Se puede concluir que la matriz bio-compuesta desarrollada es un excelente material para la remoción de colorantes con implicaciones tecnológicas.

Palabras clave: matriz bio-compuesta, quitosano reticulado, pellets cerámicos, ensayos dinámicos

# Abstract

A biocomposite material was developed for the removal of the Reactive Red (RR195) using batch experiments and dynamic tests in fixed bed packed columns. The biocomposite was synthesized using ceramic particles (75% alumina) that were coated with chitosan crosslinked with oxalic acid. The optimum pH for adsorption was pH=2; using a dose=0.85g/L, a removal percentage Re% = 80.35 was achieved starting from an initial concentration of 150 mg/L. For the dynamic tests, the effect of column bed length, flow rate and feed concentration was evaluated and the corresponding breakthrough curves were obtained. The results of the adsorption isotherms for the different tests were compared, the Langmuir model being the one that best adjusted the experimental results. For batch assays the maximum adsorption capacity was 333.9 mg/g and for dynamic tests it was 331.0 mg/g; this allowed to characterize both adsorption processes. Using different mathematical equations it was possible to model the behavior of the adsorption fixed bed; Yan's model was the best fit to the experimental results. It can be concluded that the developed bio-composite matrix is an excellent material for the removal of dyes with technological implications.

Keywords: biocomposite, crosslinked chitosan, ceramics pellets, dynamic essay

### 1. Introducción

El uso de colorantes sintéticos en una gran variedad de industrias como la textil genera que estos compuestos estén presentes en los efluentes industriales, por lo tanto lograr la remoción de estos compuestos constituye un desafío debido a las implicaciones ecológicas. La presencia de colorantes sintéticos afecta la zona fótica de los sistemas hídricos afectando las actividades fotosintéticas, además se ha registrado su alto impacto en la salud humana debido a los productos tóxicos de degradación que sufren las moléculas en condiciones naturales acuosas (Crini y Badot, 2008). Dentro de los colorantes sintéticos se encuentra el Rojo Reactivo 195 (RR195); este colorante se caracteriza por tener un grupo azo y varios grupos sulfonatos, por lo cual en medio acuoso le confiere características aniónicas. Actualmente existe la tendencia a usar adsorbentes ecocompatibles, tales como matrices compuestas que incorporan bio-polímeros policatiónicos como el quitosano (QS) y soportes minerales. El uso del ácido oxálico (AO) como agente reticulante se ha explorado para la creación de matrices entre el QS y alúmina (Boddu y col., 2003).

Existen dos tipos de ensayos de adsorción, por un lado los procesos discontinuos o ensayos tipo batch que proporcionan los conocimientos sobre la selectividad, capacidad de adsorción y naturaleza del proceso del material adsorbente con respecto al adsorbato. A nivel experimental son sencillos de realizar y proporcionan información que puede ser útil para el diseño de sistemas más complejos. Sin embargo, si se piensa en un escalado industrial, podrían no reflejar una situación real. Los ensayos tipo batch presentan algunas limitaciones a nivel de industrial; entre éstas se pueden mencionar la capacidad de tratar volúmenes reducidos de efluente, la necesidad de algún paso posterior que conlleve a la separación del adsorbato, la dificultad para regenerar el adsorbente debido a que se debe separar del medio líquido para posteriormente someterlo a un proceso de desorción (Pedrosa Xavier y col., 2018).

Otro tipo de ensayos de adsorción son los dinámicos, en los cuales se utilizan columnas de lecho fijo que posibilitan el estudio de los procesos de adsorción en sistemas continuos. Este tipo de ensayos generaran una visión tecnológica que permite el escalado industrial. Para caracterizar el funcionamiento experimental de los procesos de adsorción en una columna de lecho fijo es necesario desarrollar experimentos que permitan representar curvas de ruptura (Worch, 2012).

En este contexto los objetivos del trabajo fueron: (a) sintetizar y caracterizar una matriz biocompuesta (PQO) usando pellets cerámicos de alúmina con QS reticulado con AO; (b) a partir de ensayos tipo batch determinar el porcentaje de remoción (Re%) de la matriz bio-compuesta para la adsorción del colorante RR195 variando condiciones de ensayo; (c) estudiar el equilibrio y cinética de adsorción modelando los correspondientes resultados obtenidos; (d) estudiar el proceso dinámico de remoción usando una columna del lecho fijo para la adsorción del colorante; (e) evaluar diferentes parámetros en el diseño de la columna de adsorción para caracterizar la eficiencia del material adsorbente; (f) determinar la correspondiente isoterma de adsorción en el ensavo dinámico y comparar estos resultados con los obtenidos a partir de los ensayos batch; (g) modelar los resultados tino experimentales de las curvas de ruptura usando diferentes ecuaciones matemáticas.

- 2. Materiales y métodos
- a. Síntesis y caracterización de la matriz bio-compuesta

La matriz bio-compuesta (PQO) consistió en pellets cerámicos (PellC) formulados con: 75% alúmina, 20% de bauxita, 2% caolín y 2 % talco. Los PellC se activaron con una disolución de AO al 10% m.v-1, posteriormente se colocaron en contacto con una disolución filmogénica de QS reticulado con AO. La caracterización de los materiales se realizó usando espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier-reflexión atenuada total (ATR-FTIR) usando un Thermo Nicolet iS10, microscopía electrónica de barrido con detector de rayos-X (SEM-EDS) mediante un microscopio Neo JEOL JCM-6000, análisis termogravimétrico (TGA) usando un analizador Rigaku, difracción de rayos-X (DRX) mediante un difractómetro Philips PW-3710 y potencial-Z (PZ) medido en un Nanoparticle Analyzer SN-100-Z.

La cantidad de biopolímero adherido al pellet cerámico se determinó por medio de pérdida por ignición (calcinación a 750°C durante 10 h); el ensayo se realizó por triplicado y los resultados se expresaron como porcentaje de quitosano reticulado adherido (QR%) el cual se determinó según la Ec. 1.

$$QR\% = \frac{M_{\rm m} - M_{\rm c}}{M_{\rm m}} \times 100 \tag{1}$$

donde:  $M_m$  es la masa de la muestra y  $M_c$  la masa de las cenizas. Este dato es importante para expresar la cantidad de adsorbente en términos del material activo en el proceso de adsorción (QR).

#### b. Ensayos de adsorción tipo batch

Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo evaluando el porcentaje de remoción (Re%) en diferentes condiciones de ensayo (dosis del adsorbente, valores de pH). El Re% fue determinado por medio de la Ec.2., en la cual Ci es la concentración inicial de la solución (mg/L),  $C_f$  es la concentración final.

$$\operatorname{Re\%} = \frac{\operatorname{C}_{i} - \operatorname{C}_{f}}{\operatorname{C}_{i}} \times 100 \tag{2}$$

Los experimentos tipo batch consistieron en usar como adsorbato 50 mL de solución de RR195 con Ci=100 mg/L; el pH del medio se ajustó con hidróxido de sodio y ácido clorhídrico 0.1M, la velocidad de agitación se mantuvo constante durante los ensayos usando un agitador orbital con control de temperatura. La concentración final de colorante fue determinada mediante espectrofotometría UV-visible usando espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, USA) a una longitud de onda de 538 nm.

# c. Estudio del equilibrio y cinética de adsorción

Para estudiar el equilibrio y cinética de adsorción se determinó la capacidad de adsorción  $(Q_t)$  de las EQ.  $Q_t$  a un dado tiempo de contacto es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente (mg/g) y fue determinada mediante la Ec.3.

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)}{W} \times V \tag{3}$$

donde:  $C_i$  es la concentración inicial de la solución (mg/L),  $C_t$  es la concentración en un tiempo determinado después de iniciar el proceso, V es el volumen de la solución (L) y W es la dosis de PQO (g). Cuando los tiempos de ensayo son largos y se ha alcanzado el equilibrio  $Q_t$  se denomina  $Q_e$ .

Las isotermas de adsorción en el equilibrio del RR195 en las PQO se analizaron usando los modelos de Langmuir y Freundlich.

La cinética de adsorción fue analizada usando los modelos de Pseudo-primer orden (Ps1), pseudo-segundo orden (Ps2), Elovich y modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DK). Las condiciones experimentales para determinar la isoterma y la cinética fueron: temperatura del medio=  $25^{\circ}$ C, velocidad de agitación= 125 rev/min y volumen=50 mL; para el caso de la cinética la C<sub>i</sub> fue 100 mg/L.

# d. Ensayos continuos de adsorción en columna de lecho fijo

Se utilizó una columna vidrio de 2.15 cm de diámetro interno y una altura total de 14.29 cm empaquetada con PQO. El caudal se controló con una bomba peristáltica conectada desde la parte inferior de la columna. Se analizaron distintas condiciones para evaluar el funcionamiento: cambios en la concentración de alimentación (C<sub>0</sub>) (10,15, 18, 25 mg/L), altura del empaquetamiento (Z) (1,2.5, 5 cm) y el caudal volumétrico (F) (3, 6, 9 mL/min). Se tomaron muestras en la salida de la columna a distintos tiempos y se determinó la concentración de colorante.

Para evaluar la efectividad de la columna de adsorción se tuvieron en cuenta las curvas de ruptura ( $C_t/C_0$  en función del tiempo (t)) siendo  $C_t$  y  $C_0$  las concentraciones del colorante RR195 en la salida y entrada, respectivamente.

#### e. Análisis estadístico

Los resultados de los diferentes modelos aplicados se evaluaron analizando el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y el error porcentual absoluto medio (%e). A demás se realizó un análisis de varianza ANOVA para evaluar las diferencias significativas entre muestras, las medias se compararon mediante una prueba de LSD-Fisher utilizando un nivel de confianza del 95 % ( diferencia significativa p<0.05)

# Resultados y Discusión Caracterización estructural y morfológica

La Fig.1 muestra los resultados obtenidos para la caracterización de PQO. En la micrografía (Fig.1a) se observa la superficie de la matriz. El espectro FTIR-ATR para PQO (Fig.1b) mostró: a) presencia de reticulación iónica del QS por acción del AO debido al corrimiento de la banda presente en 1698 cm<sup>-1</sup> del grupo carboxílico del AO a 1685 cm<sup>-1</sup>, b) a 659 cm<sup>-1</sup> la flexión Al-O-Al de la alúmina del PelIC, c) a 1723 cm<sup>-1</sup> tensión -C=O del grupo éster que corrobora la activación de la alúmina por acción del AO generando el complejo alúmina (III) oxalato (Boddu *y col.*, 2003).

El análisis TGA (Fig.1c) para PQO se evidenció una pérdida inicial de peso atribuida a la liberación de agua; a 220°C se manifiesta el primer evento térmico característico; debido a la ruptura de la interacción entre el QS y el AO que posibilita la reticulación iónica (Mi *y col.*, 2015). A T=638°C se presentó la pérdida total de peso característica a la descomposición del biopolímero. Además de las anteriores temperaturas se evidenció una pérdida de peso a 458°C que podría atribuirse a la destrucción del complejo alúmina (III) oxalato, que posibilita la interacción quitosano reticulado/AO y con el enlace tipo éster entre el AO y la alúmina del PellC.

Los difractogramas de Rayos X (Fig.1d) para PellC y PQO confirmaron que la fase mayoritaria del material corresponde a la  $\alpha$ -alúmina (Feret *y col.*, 2000). Para la PQO además de los picos del soporte cerámico, se presentaron tres nuevos picos en las posiciones 20 de 14.42°, 24.69° y 30.30°, atribuidos al AO que entrecruza al QS (Mi *y col.*, 2015).



Figura 1. Resultados de la caracterización de PQO. a) Micrografías por estereomicroscopio y SEM; b)

#### Espectros FTIR-ATR; c) perfil termogravimétrico y d) difractograma de Rayos X

#### b. Ensayos tipo batch

La Fig. 2 muestra los resultados de los ensayos tipo batch variando diferentes condiciones de ensayo. Usando una dosis de 0.85 g/L se logró un Re% de 80.35 partiendo de una concentración inicial de 150 ppm de colorante; ésta fue la escogida para los posteriores ensayos (Fig. 2a). El pH óptimo para la adsorción fue pH=2.

En la Fig. 2b se muestra la variación del Re% de colorante en función del pH; además se estudió el cambio de PZ en el material adsorbente antes y después de la remoción, con el objetivo de conocer el punto isoeléctrico ( $pH_{IEP}$ ) del material. Según los resultados obtenidos el  $pH_{IEP}$  se ubicó entre pH 6 y 7, en este rango PQO posee una carga superficial cercana a la neutralidad.



Figura 2. Resultados de los ensayos tipo batch para la remoción de RR195: a) Variación del porcentaje de remoción (Re%) y la capacidad de adsorción (Q) en función de la dosis de PQO; b) Variación de Re% y el potencial-z (PZ) en función del pH del medio

Los PZ de la PQO antes de la adsorción fueron mayores que los de PQO después de la adsorción (Fig.2b); sin embargo el pH<sub>IEP</sub> no sufrió cambios significativos, lo cual implica que el proceso de adsorción entre las moléculas de colorante y el material se debe a interacciones de naturaleza electrostática (Liu *y col.*, 2015).

# c. Equilibrio de adsorción de los ensayos tipo batch

Se realizaron las regresiones no lineales de diferentes modelos de isotermas de adsorción (Langmuir y Freundlich); cada uno de estos posee distintas constantes y parámetros característicos de las ecuaciones que los describen (Tabla 1).

La isoterma de Langmuir (Ec.4) describe un proceso de adsorción en monocapa. De la Ec.4 el parámetro  $Q_m$  (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción, en tanto que la constante  $K_L$  (L/mg) define la afinidad del adsorbato por el adsorbente.

Tabla 1. Ecuaciones utilizadas para las regresiones no lineales de los distintos modelos de isotermas de adsorción

Modelo	Ecuación	
Langmuir	$Q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}$	(4)
Freundlich	$Q_e = K_F c_e^{1/n}$	(5)

La Ec.5 describe el modelo de Freundlich, en este existe heterogeneidad en los sitios activos en la superficie del adsorbente, por lo tanto los sitios activos de unión tienen distintas afinidades. Los parámetros de este modelo son  $K_F$  (mg/g (mg/L)-1/n) y n que son la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente.

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos de los ajustes; se puede observar que el modelo de Langmuir fue el que mejor ajustó los resultados experimentales (los experimentos se llevaron a cabo a pH máximo de adsorción, pH=2.0). La Fig. 3 muestra la isoterma de adsorción (valores experimentales y predichos por el modelo).

Tabla 2. Parámetros de las isotermas de adsorción

	Langmuir	Freundlich
	K <sub>L</sub> (L/mg) 0.079	K <sub>F</sub> (mg/g) 48.5
	Qm(mg/g) 333.9	1/n 0.46
<b>R</b> <sup>2</sup>	0.99	0.97
%e	0.18	4.84



Según los parámetros determinados Q<sub>m</sub> a 298 K fue de 333.9 mg/gor. Esto demuestra el efecto que genera la reticulación iónica del ácido oxálico al OS de la matriz biocompuesta debido a que aumenta la capacidad de adsorción a pH muy ácidos conservando la estructura del material. Además según estos resultados la Q<sub>m</sub> obtenida es la mayor reportada para la remoción del RR195 en ensayos tipo batch en comparación con otros adsorbentes tales como: salvado de trigo (Q<sub>m</sub>=116.6 mg/g) (Çiçek y col., 2007), esferas de quitosano reticuladas con ácido oxálico (Q<sub>m</sub>=110.7 mg/g) (Pérez-Calderón y col., 2020) V nanopartículas de TiO2 (Qm=87 mg/g) (Belessi y col., 2009), entre otros.

# d. Cinética de adsorción de los ensayos tipo batch

Se estudió la cinética de adsorción del RR195 a pH=2; los resultados se analizaron según los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DK), las ecuaciones usadas para cada uno de estos se presenta en la Tabla 3.

La Ec.6 describe el modelo de Ps1, donde  $K_1$  (h<sup>-1</sup>) es la constante cinética de adsorción de primer orden y  $Q_e$  (mg/g) es la carga de colorante en el equilibrio. El modelo de Ps2 (Ec.7) implica mecanismos de quimi-sorción, siendo  $K_2$  (h<sup>-1</sup>) la constante cinética de adsorción de segundo orden.

El modelo de Elovich se aplica a procesos de quimiadsorción donde los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación. En la Ec.8 se describe este modelo donde  $\alpha$  (mg/g.min) es la velocidad inicial de adsorción y  $\beta$  está relacionada con la superficie cubierta y energía de activación de quimi-sorción.

El modelo MSR-DK incluye dos mecanismos que que controlan el proceso: una etapa de difusión de moléculas de colorante dentro de la matriz del 659 adsorbente y el proceso de adsorción en los sitios activos. La Ec.9 describe este modelo en la cual  $u_{eq}$ =1-(C<sub>e</sub>/C<sub>0</sub>) representa el equilibrio relativo de consumo (0 $\leq$ u<sub>eq</sub> $\leq$ 1).

El efecto de la difusión es introducido por el coeficiente b (especialmente por  $\tau$  (min)), en la Ec.10 los parámetros a y b son obtenidos a partir de regresiones no lineales, estos dos valores representan: b=2.k.C<sub>0</sub> $\tau^{1/2}$  (u<sub>eq</sub>-1); en donde  $\tau$  = $r^2/\pi$ .D; r es el radio del sitio de reacción y D es el coeficiente de difusión del adsorbato sobre la superficie del adsorbente en la interface; a=k.C<sub>0</sub>(u<sub>eq</sub>-1) (Haerifar yAzizian, 2013).

La Fig.4 muestra los resultados experimentales obtenidos; con dichos datos se realizaron las regresiones no lineales obteniendo los resultados presentados en la Tabla 4. Analizando la bondad del ajuste según los parámetros estadísticos determinados, el modelo de Ps2 fue el que mejor ajustó los resultados experimentales.

Tabla 3. Ecuaciones utilizadas para las regresiones no lineales de los distintos modelos de cinéticas de adsorción

Modelo	Ecuación
Pseudoprimer orden (Ps1)	$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 \cdot t})$ (6)
Pseudosegundo orden (Ps2)	$Q_{t} = \frac{k_{2}Q_{e}^{2}.t}{1+k_{2}Q_{e}.t}$ (7)
Elovich	$Q_{t} = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha, \beta, t)$ (8)
MSR-DK	$Q_{t} = Q_{e} \frac{e^{\left(at+b.t^{\frac{1}{2}}\right)_{-1}}}{u_{eq}.e^{\left(at+b.t^{\frac{1}{2}}\right)_{-1}}}}$ (9)
120 pH=2; 298 125 rev.m	3 K



Figura 4. Cinética de adsorción de RR195 usando PQO; C<sub>0</sub>=298 K y ajuste del modelo Ps2

Tabla 4. Parámetros experimentales de los modelos cinéticos

	Ps1	Ps2	Elovich	MSR-DK
	$\begin{array}{c} Q_{e}(mg/g) \\ 107 \\ k_{1}(h^{-1}) \\ 5.3 \end{array}$	$\begin{array}{c} Q_{e} \ (mg/g) \\ 111 \\ k_{2} \ (h^{-1}) \\ 0.1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \beta \ (g/mg) \\ 0.16 \\ \alpha \ (mg/g.h) \\ 560 \ x \ 10^5 \end{array}$	k (L/mg.h) 6.9 x10 <sup>-2</sup> $\tau$ (h) 0.013
$\mathbb{R}^2$	0.81	0.98	0.81	0.90
%e	0.28	0.25	0.06	8.13

#### e. Ensayos dinámicos de adsorción

Se realizaron ensayos dinámicos de adsorción por medio de una columna de lecho fijo, el montaje experimental utilizado se muestra en la Fig.5a en el cual se evidencia el empaquetamiento utilizando el PQO.

La Fig.6 muestra las curvas de ruptura  $C_t/C_o$  en función del tiempo de operación de la columna; la zona de transferencia de masa (MTZ) se puede observar fácilmente al tratarse de un colorante adsorbido, esta zona se desplaza a lo largo de la columna a medida que transcurre el tiempo de operación, esta zona se observa en la Fig. 5b; el agotamiento de la columna se alcanza cuando el adsorbente está completamente saturado.



Figura 5. a) Esquema de empaquetamiento de PQO; b) evolución de la zona de transferencia de masa (MZT) en la columna de lecho fijo. Condiciones de ensayo: Z=5 cm, F=3 mL/min;  $C_0=10$  mg/L

Con los resultados obtenidos de las curvas de ruptura se calculó la masa total (J<sub>t</sub>; mg) de colorante adsorbido por el material adsorbente en la columna, J<sub>t</sub> es igual al área bajo la curva de ruptura; este valor se expresa en mg y se determina según la Ec.10 donde  $C_{ad}$  es la concentración de colorante adsorbido en el material y se determina por medio de la diferencia  $C_0$ - $C_t$ , F es el caudal volumétrico (mL/min) y t<sub>total</sub> es el tiempo total del proceso (min).

Se calculó la capacidad de adsorción experimental de la columna  $(q_e)$  la cual corresponde a la masa de colorante adsorbido por unidad de masa de adsorbente utilizado;  $q_e$  se calculó mediante la 660

Ec.11 donde M es la masa total del adsorbente activo. La cantidad total de colorante RR195 que circuló por la columna (W; mg) se calculó mediante la Ec. 12. El porcentaje de remoción (Re<sub>c</sub>%) logrado por la columna de lecho fijo se determinó según la Ec.13. Los resultados de estos parámetros experimentales se muestran en la Tabla 5.

La Fig. 6a muestra la curva de ruptura para la variación de la concentración de alimentación (C<sub>0</sub>); con estos resultados se calcularon los diferentes parámetros experimentales de la Tabla 5. De esta manera se pudo establecer que la variación en la concentración es un factor importante; a medida que aumenta la C<sub>0</sub> la MTZ se hace menor, esto ocurre debido a que los sitios activos del material adsorbente tienden a interaccionar con los grupos sulfonatos del colorante saturándose más rápido.

$$J_{t} = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t \text{ total}} C_{ad} dt$$
(10)

$$q_e = \frac{J_t}{M}$$
(11)

$$W = \frac{C_0 F t_{\text{total}}}{1000}$$
(12)

$$\operatorname{Re}_{c}\% = \frac{\operatorname{Jt}}{\operatorname{W}} \times 100 \tag{13}$$

Al aumentar la  $C_0$  se crea una mayor fuerza impulsora para superar la resistencia a la transferencia de masa en la fase líquida, consecuentemente los sitios activos para el proceso de adsorción se agotan (Patel, 2019). En conclusión al aumentar  $C_0$  el tiempo de ruptura es menor, por esta misma razón el Re<sub>C</sub>% desciende al aumentar la concentración de colorante.





Con respecto a la  $q_e$ , se observó que aumenta a medida que aumenta la concentración de colorante. Casos similares se reportaron para la adsorción de Remazol Amarillo Reactivo y Remazol Negro Reactivo usando carbón activado (Al-Degs *y col.*, 2009), azul de metileno usando polvo de hojas de árbol de fénix (Han *y col.*, 2009) y Azul Directo 71 usando hidrogeles de quitosano reticulados con glutaraldehido (López-Cervantes *y col.*, 2018), concluyendo que este fenómeno se puede atribuir a los sitios activos de adsorción que interactúan con las moléculas en condiciones saturantes de colorante (Han *y col.*, 2009).

Tabla 5. Resultados experimentales obtenidos en los ensayos dinámicos de la columna de adsorción. Efecto de C<sub>o</sub>, F, Z.

C <sub>0</sub>	Z	F	$\mathbf{J}_{\mathbf{t}}$	W	q <sub>e</sub>	Re <sub>c</sub> %
10	1.0	3	46.7	76.8	265.2	60.8
10	2.5	3	79.5	111.2	220.7	71.5
10	5.0	3	147.3	183.6	183.0	80.2
15	5.0	3	198.7	279.3	248.0	71.8
18	5.0	3	211.7	331.0	232.5	64.0
25	5.0	3	269.5	467.4	292.5	57.7
10	5.0	6	158.7	184.3	197.3	86.1
10	5.0	9	116.5	183.9	144.5	63.4

Según los resultados de la Tabla 5 y partiendo de las curvas experimentales de ruptura (Fig.6b) se puede analizar que el incremento de la altura (Z) (proporcionalmente la masa del adsorbente) genera mayores porcentajes de remoción (Re<sub>c</sub>%), esto se debe a que el colorante tiene mayor masa de adsorbente disponible. Al aumentar Z, se produce un incremento de colorante retenido por la columna (J<sub>t</sub>); además aumenta el tiempo de operación logrando que el lecho se sature en mayor tiempo debido al aumento de superficie activa (mayor cantidad de PQO) (Patel, 2019); el uso de mayor masa de adsorbente implica que la capacidad de adsorción de la columna (qe) disminuya de 265.2 a 183 mg/g.

También se evaluó el efecto en la variación del caudal volumétrico (F) en la alimentación de la columna. La Fig.6c muestra las curvas de ruptura obtenidas para los casos ensayados. Según los resultados se puede observar que a medida que aumenta F la columna se satura más rápido, esto se debe a que el tiempo de contacto de la solución de colorante con el adsorbente es menor, por lo tanto no se genera un proceso eficiente de adsorción (Nausheen *y col.*, 2017).

En base a los resultados se evidenció la reducción del Re<sub>C</sub>% al aumentar F. Según la Tabla 5 cuando F=9 mL/min el Re<sub>C</sub>%=21.12, en contraste cuando F=3 $Re_{C}\% = 80.20.$ mL/min el Dicho comportamiento se explica por la velocidad de tranferencia de masa que es directamente proporcional al aumento de F (Patel, 2019). Con F altos el tiempo de contacto con el adsorbente es menor, con bajos tiempos de ruptura y menores porcentajes de remoción porque se satura el adsorbente más rápido (Han y col., 2009; Patel, 2019).

Diferentes trabajos reportan valores de qe para la adsorción de colorantes; este es el caso del colorante aniónico Verde Claro usando cascarilla de trigo  $q_e=22.54 \text{ mg/g}$  (Su y col., 2013), para el colorante Azul Directo 71 empleando hidrogeles de quitosano reticulados con glutaraldehído se alcanzó un qe=63.56 mg/g (López-Cervantes y col., 2018); para la remoción de Azul de metileno por medio de polvo de hojas del árbol de Fénix se reportó un q<sub>e</sub>=134mg/g; en el caso de diferentes azo colorantes de grado alimenticio como el Rojo 40 FD&C, Amarillo 5 FD&C y Amarillo 6 FD&C la q<sub>e</sub> fue de 44.1, 108.7 y 76.9 mg.g<sup>-</sup> <sup>1</sup>,respectivamente usando como material esferas de vidrio recubiertas de quitosano (Vieira y col., 2014). Comparando los anteriores valores de q<sub>e</sub> según los obtenidos para las diferentes condiciones ensayadas en este trabajo, se puede indicar que en los casos evaluados la q<sub>e</sub> fue alta (> 144.5 mg/g , Tabla 5) para la remoción del RR195 usando la matriz biocompuesta desarrollada.

# f. Equilibrio de adsorción de los ensayos dinámicos

La isoterma de adsorción de los ensayos continuos en columna de lecho fijo se analizó de acuerdo a Aksu *y col.*,(2002); para ello se usaron los resultados obtenidos con distintos valores de concentración de alimentación a la columna (Fig. 6a).

A los efectos de obtener los parámetros de la isoterma de adsorción en ensayos dinámicos es necesario determinar la concentración del adsorbato en el equilibrio ( $C_{ec}$ ; mg/L) usando la Ec.14 en la cual W (mg) según Ec. 12 es la masa total de colorante circulado en la columna y  $V_{Total}$  es el volumen final de efluente circulado en todo el ensayo;

$$C_{ec} = \frac{W - J_t}{V_{Total}} \times 1000$$
(14)

La isoterma de adsorción se analizó usando los modelos de Langmuir (Ec.4) y Freundlich (Ec.5); para los ensayos dinámicos el parámetro Ce de dichas ecuaciones corresponde a  $C_{ec}$  (Ec.14). Los parámetros calculados para el modelo de Langmuir y Freundlich se muestran en la Tabla 6. En base a estos resultados se puede destacar que el modelo que mejor representa el equilibrio de adsorción en el ensayo dinámica es el modelo de Langmuir.

Tabla 6. Parámetros de las isotermas de adsorción obtenidos en los ensayos en columna

Langmuir Freundlich

	K <sub>L</sub> (L/mg)	K <sub>F</sub> (mg/g)
	0.55	160
	Q <sub>m</sub> (mg/g)	1/n
	331.0	0.26
<b>R</b> <sup>2</sup>	0.96	0.80
%e	31	272

g. Comparación de las capacidades máximas de adsorción determinadas por los ensayos batch y dinámicos

Para los dos tipos de ensayos realizados (batch y dinámicos) el modelo que mejor represento los resultados experimentales fue el de Langmuir. A partir de la regresión de este modelo se pudo calcular la capacidad máxima de adsorción ( $Q_m$ ) del material adsorbente evaluado (PQO), Tabla 2 y 6. Comparando la  $Q_m$  se pudo observar que este parámetro es mayor en los ensayos tipo batch, esto es esperable debido a que en los procesos de adsorción usando ensayos dinámicos existen diferentes fenómenos que deben tenerse en cuenta como la transferencia de masa y propiedades de flujo del líquido (Hadi *y col.*, 2011).

# h. Modelos de adsorción en columna de lecho fijo

Para describir y predecir el comportamiento de las curvas de ruptura se utilizó el modelo logístico generalizado (LG) y el modelo de Yan. El modelo LG permite relacionar tres modelos diferentes (Bohart-Adams, Thomas y Yoon Nelson) debido a que los parámetros de éstos son equivalentes entre sí (Chu, 2020; Juela, 2021). La Ec.15 representa el modelo LG, en el cual los parámetros a y b se calculan a través de regresiones no lineales.

$$\operatorname{Ln}\left(\frac{c_0}{c_t} - 1\right) = a - bt \tag{15}$$

La Tabla 7 muestra la equivalencia entre los parámetros *a* y b y los modelos de Bohard-Adams (BH), Thomas (TH) y Yoon-Nelson (YN). La Ec.16 (Tabla 7) es la expresión usada para modelar la curva de ruptura según el modelo de BH donde  $k_{BA}$  es el coeficiente de Bohart Adams (mL/min.mg), N<sub>0</sub> es la capacidad dinámica de adsorción del lecho (mg/L), u es la velocidad lineal de flujo (cm.min<sup>-1</sup>) asociada a la sección libre de la columna, C<sub>0</sub> es la concentración de alimentación de la columna (mg/L) y t es el tiempo de proceso (min).

La Ec.17 representa el modelo de Thomas en la cual  $k_T$  es el coeficiente del modelo del (mL/min.mg),  $q_{0T}$  es la capacidad de adsorción de la columna en equilibrio (mg/g), M es la masa del adsorbente, F es el caudal volumétrico (mL/min) y t es el tiempo total del proceso (min). La Ec.18 representa este modelo, en la cual  $\tau_{YN}$  es el tiempo requerido para retener el 50% del colorante que ingresa a la columna (min) y k<sub>YN</sub> es el coeficiente

de adsorción de Yoon-Nelson (1/min).

Tabla 7. Relación entre los parámetros (a y b) de la ecuación del modelo logístico generalizado y los parámetros de los ecuaciones de los modelos Bohart-Adams, Thomas y Yoon-Nelson

		Parámetros modelo logístico generalizado		
Modelo	Ecuación	а	b	
Bohart- Adams	$Ln\left(\frac{C_{0}}{C_{t}}-1\right) = \frac{k_{BA}N_{0}Z}{u} - k_{BA}C_{0}t$ (16)	k <sub>BA</sub> N₀Z/u	kbaCo	
Tomas	$Ln\left(\frac{C_{0}}{C_{t}}-1\right) = \frac{k_{TH}q_{0}M}{F} - k_{TH}C_{0}t$ (17)	k⊤⊦q₀M/F	kтнC₀	
Yoo- Nelson	$Ln\left(\frac{C_{0}}{C_{t}}-1\right) = k_{BA}C_{0}\tau - k_{BA}t$ (18)	k <sub>yn</sub> t	Kyn	

Otro modelo utilizado es el modelo de Yan (Ec.19), en cual minimiza el error resultante en el uso de los otros modelos, especialmente a tiempos tendiendo a cero; en este modelo empírico  $b_Y$  (L) es el volumen máximo de rendimiento en el proceso que produce una respuesta en el proceso de adsorción, y  $a_Y$  es el coeficiente de la ecuación. A partir de  $b_Y$  se calcula la capacidad de adsorción ( $q_{0Y}$ ) por medio de la Ec.20.

$$\frac{C_{t}}{C_{0}} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{F \cdot t}{b_{V}}\right)^{a_{Y}}}$$
(19)

$$q_{0Y} = \frac{b_Y C_0}{M} \tag{20}$$

Para describir los resultados experimentales de las curvas de ruptura (Fig. 6), se utilizó el modelo LG (Ec. 15) y el modelo Yan (Ec. 19 y 20). Con los resultados de los parámetros del modelo LG, se puede calcular cualquier parámetro de los modelos BH, TH y YN según las equivalencias mostradas en la Tabla7.

La Fig.7 muestra las curvas de ruptura predichas por los modelos. Según los parámetros estadísticos el modelo que mejor ajustó los resultados experimentales fue el modelo Yan. La Tabla 8 muestra los resultados de los parámetros determinados con este modelo. Yan *y col.*, (2001) mencionaron que el modelo de BH no suele ajustar satisfactoriamente los datos experimentales para las zonas iniciales y finales de la curva de ruptura. Esto se evidenció en las gráficas de la Fig.7 donde

se comparan los resultados de  $C_t/C_0$  predichos por el modelo y los datos experimentales, obtenidos para las distintas condiciones de ensayo. Por otro lado el modelo de Yan muestra concordancia de los resultados experimentales y predichos.

Según los resultados de la Tabla 8, para el modelo de Yan se encontró que  $a_Y$  aumentó con respecto al aumento de F y Z. Para  $b_Y$  se observó que disminuía con respecto al aumento de C<sub>0</sub> y F; por otro lado  $b_Y$  aumentó cuando se incrementaba Z. Este mismo comportamiento fue reportado por Zhou *y col.*, (2015) para la adsorción de Verde Brillante usando cascara de maní modificada químicamente.



Figura 7. Curvas de ruptura para los diferentes ensayos realizados y modelos matemáticos aplicados. Los valores experimentales están representados con símbolos y las predicciones de los modelos con líneas

Tabla 8. Resultados obtenidos para los parámetros según el modelo de Yan.

C <sub>0</sub>	z	F	qoy	b <sub>Ү</sub> х 10⁴	a <sub>Y</sub>	R <sup>2</sup>	%e
----------------	---	---	-----	-------------------------	----------------	----------------	----

10	1	3	284 (6)	0.49 (0.01)	1.11 (0.04)	0.98	5
10	3	3	(e) 312 (9)	1.12	1.29	0.98	17
10	5	3	(0) 354 (10)	2.85 (0.07)	1.23 (0.04)	0.97	9
15	5	3	272 (7)	1.45 (0. 04)	2.03 (0.11)	0.92	40
18	5	3	288 (5)	1.23 (0.02)	1.83 (0.08)	0.97	7.7
25	5	3	(0) 322 (5)	1.01	2.11	0.96	1.7
10	5	6	189 (3)	1.52 (0.02)	1.76 (0.06)	0.972	12
10	5	9	149 (3)	`1.2´ (0.02)	`2.93 <sup>´</sup> (0.12)	0.984	8.6

### 4. Conclusiones

La matriz bio-compuesta desarrollada es un excelente material para la remoción de colorantes con implicancias tecnológicas, se pudo caracterizar este material demostrando que existe reticulación del quitosano presente en la matiz; este fenómeno aumentó la estabilidad química en un medio altamente ácido.

El pH máximo de adsorción fue 2, estableciéndose una interacción de naturaleza electrostática entre el colorante y el adsorbente; esto se determinó a partir de ensayos tipo batch. Mediante los ensayos de adsorción se pudo comprobar la alta capacidad de remoción del material adsorbente, por lo tanto se procedió al diseño de una columna de lecho fijo. A través de diferentes experimentos se analizó el efecto de las condiciones operativas en el proceso de adsorción tanto en ensayos tipo batch y dinámicos.

El modelo de Langmuir fue el que mejor ajustó a las isotermas de sorción tanto en sistema batch con en columnas de lecho fijo.

En sistema batch el modelo de pseudo segundo orden (Ps2) fue el que mejor ajustó los resultados experimentales de la cinética de adsorción.

En el caso de los ensayos dinámicos, las curvas de ruptura se modelaron matemáticamente utilizando las ecuaciones de los modelos logístico general y Yan y se obtuvieron los diferentes parámetros. El modelo de Yan presentó buena concordancia entre los valores experimentales y predichos. Los ensayos dinámicos empleando columnas de lecho fijo son escalables a casos de nivel industrial proporcionando un conocimiento más profundo del comportamiento de los sistemas de adsorción.

#### 5. Referencias

Aksu, Z.; Gönen, F. (2004). *Biosorption of phenol* by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. Process Biochemistry. 39, 599–613.

Aksu, Z. y otros tres autores (2002). *Biosorption of chromium(VI) ions by Mowital*®*B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: Comparison with granular activated carbon.* Process Biochemistry.38, 175–186.

Al-Degs, Y.S. y otros tres autores (2009). Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. Journal of hazardous materials. 165, 944–949.

Barron-Zambrano, J. y otros cuatro autores (2010). Biosorption of reactive black 5 from aqueous solutions by chitosan: Column studies. Journal Environental Management. 91, 2669–2675.

Belessi, V., y otros cuatro autores (2009). Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of  $TiO_2$  nanoparticles. Journal of Hazardous Materials

Boddu, V.M. y otros (2003). *Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent*. Environmental Science and Technology. 37, 4449–4456.

Çiçek, F., y otros tres autores (2007). *Low cost removal of reactive dyes using wheat bran*. Journal of Hazardous Materials. 146, 408–416.

Chu, K.H. (2020). Rebuttal to comment on "Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: in defense of the centuryold Bohart-Adams model." Chemical Engineering Journal. 398.

Crini, G., Badot, P.M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Progress in Polymer Science (Oxford). Sci. 33, 399–447.

Feret, F.R. y otros (2000). *Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction*. Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy. 55, 1051–1061.

Hadi, M., y otros. (2011). Simplified fixed bed design models for the adsorption of acid dyes on novel pine cone derived activated carbon. Water, Air, Soil Pollutan . 218, 197–212.

Han, R. y otros tres autores (2009). Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. Desalination 245, 284–297.

Juela, D.M. (2021). Comments on "Treatment of malachite green dye containing solution using biodegradable sodium alginate/NaOH treated activated sugarcane baggsse charcoal beads: Batch, optimization using response surface methodology and continuous fixed bed column study" a. Journal of Environmental Management. 281, 2020–2022.

Lin, X. y otros tres autores (2013). *Experimental* and modeling studies on the sorption breakthrough behaviors of butanol from aqueous solution in a fixed-bed of KA-I resin. Biotechnology and Bioprocess Engineering. 18, 223–233.

Liu, Q. y otros tres autores (2015). Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite. International Journal of Biological Macromolecules. 72, 1129– 1135.

López-Cervantes, J. y otros autores (2018). *Study* of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan-glutaraldehyde biosorbent. Adsorption Science & Technology. 36, 215–232.

Mi, F.-L. y otros tres autores (2015). Adsorption of copper(II) ions by a chitosan-oxalate complex biosorbent. International Journal of Biological Macromolecules. 72, 136–144.

Nausheen, S. y otros autores (2017). *Enhanced Removal of Golden XGL Dye by Clay Composites: Batch and Column Studies*. Polish Journal of Environmental Studies. 26, 2113–2123.

Patel, H., 2019. *Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review*. Applied Water Science. 9, 1–17.

Pedrosa Xavier, A.L. y otros tres autores (2018). Modeling adsorption of copper (II), cobalt (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part II: Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption. Journal of Colloid and Interface Science. 516, 431–445.

Pérez-Calderón, J. y otros (2021). *Performance of* oxalic acid-chitosan/alumina ceramic biocomposite for the adsorption of a reactive *anionic azo dye.* Environmental Science and Pollution Research.

Su, Y., y otros cuatro autores (2013). Adsorption behavior of light green anionic dye using cationic surfactant-modified wheat straw in batch and column mode. Environmental Science and Pollution Research. 20, 5558–5568.

Vieira, M.L.G., y otros cuatro autores (2014). *Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 20, 3387–3393.

Worch, E., 2012. Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling. Walter de Gruyter, Belin.

Yan, G., y otros dos autores (2001). *A new model for heavy metal removal in a biosorption column*. Adsorption Science and Technology. 19, 25–43.

Zhou, T. y otros seis autores (2015). *Effective* adsorption of light green anionic dye from solution by CPB modified peanut in column mode Journal of Molecular Liquids. 211, 909–914.

# 38TCQA - Secuestro de Cu<sup>2+</sup> por matrices poliméricas de alginato: propiedades reológicas y estudio de eficacia

# Cu<sup>+2</sup> polymerical uptake by alginate beads: rheological properties and efficacy study

Mariana del V. Barrionuevo<sup>1</sup>, Martín M. Tolay<sup>1</sup>, Fátima C. Mendez<sup>1</sup>, Ana C. Albornoz<sup>1</sup>, Franco N. Gómez<sup>1</sup>, Agustina I. Rodríguez<sup>1</sup>, Azucena Gómez López<sup>2</sup>, Mariela González<sup>1</sup>.

1. Química Orgánica. Dpto. de Ingeniería de Procesos y Gestión Industrial. FACET. UNT. Av. Independencia 1800. San Miguel de Tucumán. 4000. <u>marbarrionuevoo@gmail.com</u>. 2. Laboratorio de Física de Fluidos y Electrorreología. FACET. UNT. Av. Independencia 1800. San Miguel de Tucumán. 4000.

### Resumen

La explotación del cobre a nivel industrial es una actividad económica relevante debido a sus prestaciones como conductor de la electricidad y calor y su elevada resistencia a la corrosión. En este trabajo se probó un método no convencional y económico para la remoción de cobre de aguas residuales. Se produjeron perlas de alginato a distinto tiempo de contacto con la solución *cross-linking* de CaCl<sub>2</sub>. Se conformaron lechos fijos en columnas a escala laboratorio de volúmenes de 1 mL de matrices secas y húmedas para cada tiempo de gelificación. Se evaluó espectrofotométricamente la capacidad de secuestro de ión cúprico como complejo de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 0.01M. Las perlas de mejor *performance*, fueron estudiadas reológicamente en un equipo Anton Paar MCR 301, geometría PP25 (placas paralelas) con separación de 2,00 mm entre placas. En primera instancia las perlas de aspecto de "sólido blando" con 60 minutos de *cross-linking*, fueron las más apropiadas para el secuestro de Cu<sup>+2</sup> 10<sup>-2</sup> M; mientras que para 0.0078 M la captura de iones cúpricos fue superior para la columna de relleno de perlas húmedas de cross-linking de 45 minutos, con un porcentaje de remoción de Cu<sup>+2</sup> de 14,55 %. Debido a la característica de las perlas, sólo se pudo evaluar la viscosidad y el esfuerzo de corte en un rango muy acotado de velocidad de deformación 0,0 a 1,0 s<sup>-1</sup>. Actualmente, se están probando concentraciones menores de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> para contrastar los resultados presentes.

### Palabras clave: Secuestro de Cu<sup>+2</sup>, Perlas de alginato, Propiedades reológicas Abstract

Copper's industry is a relevant economic activity due to its benefits as a conductor of electricity and heat and its high resistance to corrosion. In this work, an economical method for the removal of copper from wastewater was tested. The alginate beads were produced varying the contact time with the *cross-linking* solution. Fixed beds were formed in laboratory-scale columns of 1 mL dry and wet matrices for each gelation time. The copper sequestration's capacity was evaluated in visible spectrum as a Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> complex 0.01M. The pearls with the best performance in capturing copper were rheologically studied in an Anton Paar MCR 301 equipment, PP25 geometry (parallel plates) with a separation of 2.00 mm between plates. The "soft solid" appearance beads with 60 minutes of cross-linking were the most appropriate for the sequestration of Cu<sup>+2</sup> for 10<sup>-2</sup> M cupric solutions; while for 0.0078 M Cu<sup>+2</sup> the ion capture was best using wet beads with 45 minutes of cross-linking (14.55%). Due to the characteristic of the beads, the viscosity and the shear stress could only be evaluated in a very limited range of deformation speed from 0.0 to 1.0 s<sup>-1</sup>. At the moment, lower concentrations of the same complex are being tested in order to be able to contrast the present results.

Keywords: Cu+2 capture, Alginate beads, Rheological properties

#### 1. Introducción

Los metales pesados son elementos de alta prioridad sanitaria (Salomons, 1995). La explotación del cobre a nivel industrial es una actividad económica relevante debido a sus prestaciones como conductor de la electricidad y calor y su elevada resistencia a la corrosión. Por ello, el tratamiento de los efluentes que esta industria genera, resulta un desafío. En este trabajo se probó un método no convencional para la remoción de cobre de aguas residuales, dado que otros procesos presentan alto costo (Odum, 2000; Barakat, 2011). Se ha planteado la utilización de geles de alginato (Avedaño-Romero, 2013) en forma de esferas, en presencia de Ca2+ (Grant et al., 1973), para la remoción de metales pesados de aguas por intercambio iónico, con bajas concentraciones de aquellos (Bajpai y Sharma, 2004; Ouwerx et al., 1998). El objetivo de este trabajo fue evaluar la eficacia de matrices de alginato con distinta superficie específica en el secuestro de Cu<sup>2+</sup> de soluciones diluidas.

#### 2. Materiales y métodos

Para caracterizar el alginato a las condiciones de trabajo, se evaluaron propiedades reológicas de una solución a 4% de concentración (m/v) y pH=7, acidez a la que es más eficiente el secuestro de Cu<sup>+2</sup> (Ayouch *et. al.*, 2020; Bajpai, 2004). Se trabajó con un reómetro Anton Paar MCR 301, geometría PP25 (placas paralelas) con separación de 2,00 mm entre placas, se estudió viscosidad y esfuerzo de corte en función de velocidad de corte en un rango 0-100 1/s. a 25°C, tixotropía y viscoelasticidad.

Se realizó la producción de perlas de alginato a 15, 30, 45, 60 y 75 minutos de contacto con la solución *cross-linking* de CaCl<sub>2</sub> 0.1 M, dosificando la solución de alginato sobre la solución *crosslinking*, desde una altura constante de 6 cm del nivel de líquido. Luego del tiempo de gelificación correspondiente, las perlas fueron lavadas con agua destilada fría 5 veces y almacenadas a 4 °C (Santagapita, 2012).

De cada grupo de perlas, se tomaron 10 gramos y se llevaron a un secadero discontinuo de flujo tangencial de aire (secadero-balanza Brabender) a 40 °C durante 1 hora, para tener muestra húmeda y seca de cada tiempo de *cross-linking*.

Se conformaron lechos fijos en columnas a escala laboratorio de 5 mm de diámetro y 58 mm de altura, a igual volumen de matrices secas y matrices húmedas para cada tiempo de gelificación diferente.

Se comenzó este estudio con dos soluciones del complejo  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  a concentración 0.01M y 0.0078 M, las que se evaluaron en el intervalo en el que el ión complejo es viable (Guspita y Ulianas, 2020).

Se estableció un flujo estacionario de 0,075 ml/s de la solución del complejo  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  a través de

columnas rellenas de perlas húmedas y otras rellenas de perlas secas.

Se evaluó por espectrofotometría visible la absorbancia de las soluciones efluentes de cada columna. Para este fin, se realizó la curva de calibración de absorbancia en función de la concentración de complejo, en un rango de concentraciones entre 0,005 y 0,02 M, la misma puede observarse en la figura 1.



Figura 1. Curva de calibración del complejo  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 

Se calculó la eficiencia de secuestro de Cu<sup>+2</sup>, mediante la diferencia de absorbancia medida en  $\lambda_{max}$ = 631.5 nm antes y post paso de la solución de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> por la columna (Guspita y Ulianas, 2020), expresada porcentual.

Se estudiaron reológicamente las perlas que presentaron mejor eficacia en la captura de Cu<sup>2+</sup>. Se destaca que se completó el estudio para todas las columnas de perlas húmedas y secas para la solución de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 0.01M, mientras que para Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 0.0078 M se realizó el estudio con esferas húmedas y secas, de 45 y 75 minutos de tiempo de *cross-linking*. Resta completar a 15, 30 y 60 minutos de *cross-linking*.

#### 3. Resultados y Discusión

La muestra de alginato presentó comportamiento pseudoplástico. Su viscosidad a velocidades de deformación bajas (< 0,2 s<sup>-1</sup>) fue  $\eta_0 = (56,3 \pm 0,3)$  Pa.s y su viscosidad a la máxima velocidad de deformación evaluada (100 s<sup>-1</sup>) de 5,01 Pa.s. Presentó comportamiento tixotrópico y viscoelástico y comportamiento lineal con la frecuencia angular 1,0 rad/s <  $\omega$  < 30 rad/s.

Se produjeron perlas húmedas y secas según se observa en la Figura 2.



Figura 2. a) Perlas húmedas b) Perlas deshidratadas

Las columnas de perlas húmedas y secas elaboradas mediante distintos tiempos de contacto con la solución *cross-linking* presentaron diferente capacidad en el secuestro del complejo cúprico, según se observa en la Tabla 1.

Tabla 20 Absorbancia	de Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> 0.01 M pre y
post elución	por las columnas

Dadas sanún	Absorbancia			
tiempo (min)	Pre - elución	Post - elución		
Cross-linking		Matriz húmeda	Matriz seca	
15	0.725	0.725	0.725	
30	0.732	0.674	0.711	
45	0.725	0.674	0.724	
60	0.725	0.667	0.724	
75	0.744	0.696	0.743	

La captura de iones cúpricos fue superior para la columna de relleno de perlas húmedas de *cross-linking* de 60 minutos, con un porcentaje de remoción del 8%.

A continuación, se presentan los resultados de la evaluación reológica de las perlas de mejor rendimiento. Estas fueron relativamente esféricas de 2 mm de diámetro aproximadamente, con textura/consistencia semejante a la de un sólido blando. Las perlas no "fluyen" por sí solas.

En la Figura 3 se aprecia la viscosidad de las perlas, en función de la velocidad de corte, a 25 °C.



Figura 3. Viscosidad vs velocidad de corte para una muestra de perlas "60 minutos 0,01 M"

La Figura 4 presenta el esfuerzo de corte vs la velocidad de corte para las perlas de mejor performance en el secuestro cúprico.



Velocidad de corte (1/s)

#### Figura 4. Esfuerzo de corte vs velocidad de corte para una muestra de perlas "60 minutos 0,01 M"

Según se observa en estas dos figuras 3 y 4, la muestra analizada de alginato 4% de concentración (m/v) y pH=7 tiene un comportamiento de fluido pseudoplástico.

En la figura 5 se grafica los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') en función de la deformación ( $\gamma$ ), con una frecuencia angular de  $\omega$ = 5,00 rad/s y temperatura T= 25,00 °C. En la figura 6, ambos módulos en función del esfuerzo de corte ( $\tau$ ), Frecuencia angular de  $\omega$ = 5,00 rad/s y temperatura T= 25,00 °C.



Figura 5. Módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') en función de la deformación de la muestra de alginato analizada.



Figura 6. Módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') del esfuerzo de corte de la muestra de alginato analizada

De ellas se puede observar que la muestra presenta un comportamiento viscoelástico, siendo, para una frecuencia angular de oscilación ( $\omega$ ) de 5 rad/s, la componente asociada con la viscosidad (G'') menor que la componente elástica (G'). De las figuras 5 y 6 puede determinarse además, la zona de linealidad con la variación de la deformación, que resulta ser  $\gamma < 0.3 \%$  y con la variación del esfuerzo de corte:  $\tau < 200$  Pa, siendo en este rango G' = (1.045 ± 0.005).105 Pa y G''= (2.58 ± 0.03).104 Pa.

En la figura 7 también se observa el comportamiento viscoelástico de la muestra de solución de alginato analizada. De los resultados mostrados en dicha figura, G' y G'' en función de  $\omega$ , puede concluirse que, para todo el rango de velocidad angular evaluado, el comportamiento elástico es más importante que el comportamiento viscoso (G' > G''). Se observa además un comportamiento lineal con la frecuencia angular para valores 3,0 rad/s <  $\omega$  < 60 rad/s, aproximadamente.



Figura 7. Módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') en función de frecuencia angular de la muestra de alginato analizada

Condiciones de la medición para la figura 7: deformación  $\gamma = 0,2\%$  y temperatura T= 25,00 °C. En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para la solución de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 0.0078 M, para perlas húmedas y secas.

Tabla 2 Absorbancia de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 0.0078 M pre y post elución por las columnas

De las ser (s	Absorbancia			
tiempo (min)	<b>_</b>	Post - elución		
Cross-linking	Pre - elución	Matriz húmeda	Matriz seca	
45	0.536	0.458	0.490	
75		0.482	0.496	

La captura de iones cúpricos fue superior para la columna de relleno de perlas húmedas de *cross*-

*linking* de 45 minutos con un porcentaje de remoción total de 14.55%.

### 4. Conclusiones

En los ensayos realizados con complejo  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  a una concentración de 0.0078 M, se pudo observar una mejora en la eficiencia de captación con respecto a los realizados a una concentración inicial de complejo de 0.01 M. Las perlas que mostraron mayor eficiencia, entre las evaluadas, fueron las perlas húmedas de 45 minutos de *cross-linking* con un 14.55 % de remoción de Cu<sup>2+</sup>.

Asimismo, se pudo observar una mejora de la eficiencia de captación de iones Cu<sup>2+</sup> en las perlas secadas a 32 °C durante 90 minutos con respecto a las secadas a 40 °C durante 1 hora. Sin embargo, las perlas húmedas de alginato continuaron mostrando un mejor desempeño con respecto a las correspondientes perlas secas.

Debido a la característica de las perlas (60 minutos 0,01 M), sólo se pudo evaluar la viscosidad y el esfuerzo de corte en un rango muy acotado de velocidad de deformación 0,0 a  $1,0 \text{ s}^{-1}$ . Para valores superiores de velocidad de deformación, las perlas, por inercia, comenzaron a "escaparse" (por la recta tangente) de la geometría plato- plato. Por la misma razón, no se pudo evaluar la tixotropía.

En primera instancia las perlas de aspecto de "sólido blando" con 60 minutos de *cross-linking*, fueron las más apropiadas para el secuestro de  $Cu^{+2}$ , cuando se trabajó con soluciones cúpricas del orden  $10^{-2}$  M, mientras que para 0.0078 M la captura de iones cúpricos fue superior para la columna de relleno de perlas húmedas de *cross-linking* de 45 minutos (14.55%).

Actualemente, se están probando concentraciones menores del mismo complejo a los fines de poder contrastar los resultados presentes.

### 5. Referencias

Avendaño-Romero, G., López-Malo, A., & Paolu, E. (2013). *Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos*. Temas selectos de Ingeniería de Alimentos, 7(1), 87-96.

Ayouch, I., Barrak, I., Kassab, Z., El Achaby, M., Barhoun, A., & Draoui, K. (2020). *Impact of the drying process on the efficiency of alginate beads for cadmium removal from water: Kinetic, isotherm and thermodynamic study.* Environmental Technology & Innovation, 20, 101157.

Bajpai, S. K., & Sharma, S. (2004). Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with  $Ca^{2+}$  and Ba2+ ions. Reactive and Functional Polymers, 59(2), 129-140.

Barakat, M. A. (2011). *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater*. Arabian journal of chemistry, 4(4), 361-377.

Ebisike, K., Okoronkwo, A. E., & Alaneme, K. K. (2021). *Nickel Sorption onto Chitosan-Silica Hybrid Aerogel from Aqueous Solution*. Walailak Journal of Science and Technology (WJST), 18(9), 9454-16.

Grant, G. T., Morris, E. R., Rees, D. A., Smith, P. J., & Thom, D. (1973). *Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model.* FEBS letters, 32(1), 195-198.

Guspita, D., & Ulianas, A. (2020, March). Optimization of complex NH3 with Cu2+ ions to determine levels of ammonia by UV-Vis spectrophotometer. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 1481, No. 1, p. 012040). IOP Publishing.

Odum, H. T. (Ed.). (2000). *Heavy metals in the environment: using wetlands for their removal.* CRC Press.

Ouwerx, C., Velings, N., Mestdagh, M. M., & Axelos, M. A. (1998). *Physico-chemical properties and rheology of alginate gel beads formed with various divalent cations*. Polymer Gels and Networks, 6(5), 393-408.

Ratkevicius, N., Correa, J. A., & Moenne, A. (2003). Copper accumulation, synthesis of ascorbate and activation of ascorbate peroxidase in Enteromorpha compressa (L.) Grev. (Chlorophyta) from heavy metal-enriched environments in northern Chile. Plant, Cell & Environment, 26(10), 1599-1608.

Salomons, W. (1995). *Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention.* Journal of Geochemical exploration, 52(1-2), 5-23.

Santagapita, P. R., Mazzobre, M. F., & del Pilar Buera, M. (2012). *Invertase stability in alginate beads: Effect of trehalose and chitosan inclusion and of drying methods*. Food Research International, 47(2), 321-330.

# 39TCQA - Relevancia de la morfología de la superficie de la sílica en la adsorción del fármaco ampyra.

# Relevance of silica morphology on ampyra drug adsorption.

Emilia Noseda Grau<sup>1,2</sup>, Gabriel Román<sup>1,2</sup>, Gabriela Dodero<sup>1,2</sup>, Andrés Díaz Compañy<sup>1,2,3</sup>, Sandra Simonetti<sup>1,2</sup>.

1. Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET. Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB - Bahía Blanca, Argentina. 2. Universidad Tecnológica Nacional (UTN). 11 de Abril 461, B8000LMI - Bahía Blanca, Argentina. 3. Comisión de Investigaciones Científicas (CIC). Calle 526 entre 10 y 11, 1900 La Plata, Argentina. email: ssimonet@uns.edu.ar

# Resumen

En la actualidad, los modelos computacionales tienen un gran poder predictivo ya que los experimentos se pueden hacer en computadora, en colaboración con el laboratorio convencional, lo que ahorra tiempo y dinero. En este trabajo se realizan cálculos teóricos utilizando el programa de simulación Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) para comprender los mecanismos que controlan la adsorción del fármaco ampyra en los diferentes planos cristalográficos de la β-cristobalita: las superficies hidroxiladas (111) y (100). La interacción ampyra-sílica se ve más favorecida en la superficie (100) donde todo el anillo de la molécula interactúa con la superficie mientras que en la cara (111), la interacción involucra menos intercambio de carga y menos átomos no polares participan de la interacción. Los cálculos muestran que las interacciones ocurren principalmente entre la ampyra y los grupos silanol más cercanos, de acuerdo con la formación de las interacciones de enlace hidrógeno, las cuales tienen una influencia importante en la adsorción de la ampyra. En consecuencia, la adsorción en la superficie (100) se observa en mayor medida que en la superficie (111) de acuerdo con la mayor densidad de hidroxilo.

Palabras clave: Liberación de fármacos, adsorbente, DFT.

# Abstract

Today, computational models have such predictive power that experiments can be done on a computer, in collaboration with the conventional laboratory, saving time and money. In this work, theoretical calculations are performed using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) to understand the mechanisms that control the adsorption of the drug ampyra in the different crystallographic planes of  $\beta$ -cristobalite: the (111) and (100) hydroxylated surfaces. The ampyra-silica interaction is more favored on the (100) surface where the entire ring of the molecule interacts with the surface; while on the (111) face, the interaction involves less charge exchange and fewer nonpolar atoms participate in the interactions. The calculations show that the interactions mainly occur between ampyra and the closest silanol groups, according to the formation of hydrogen bondings, which have an important influence on the adsorption of ampyra. Consequently, the adsorption on the (100) surface is observed to a greater extent than on the (111) surface according to the higher hydroxyl density.

Keywords: Drug delivery, adsorbent, DFT.

# 1. Introducción

La dalfampridina-ER (ampyra), también conocida por su nombre químico, 4-aminopiridina o fampridina, fue desarrollada para mantener los niveles plasmáticos de los medicamentos dentro de una ventana terapéutica estrecha y evaluada su capacidad para mejorar la esclerosis múltiple (EM) cuvo síntoma importante es la discapacidad al caminar (Sutliff, 2010; Salter et al., 2010; Dunn, 2010: Pike et al., 2012; Sutliff et al., 2008; Yildiz, 2012). La ampyra funciona como un bloqueador de los canales de potasio, puede restaurar un bloqueo de la conducción nerviosa en las fibras nerviosas desmielinizadas al prolongar la duración del potencial de acción (Ahonen et al., 2011). En algunos ensavos clínicos en pacientes con esclerosis múltiple, se demostraron mejoras transitorias en las funciones visuales, locomotoras motoras después de la administración у intravenosa u oral de ampyra. Por ello, fue aprobado por la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA) para el tratamiento de la EM en 2010 (Ahonen et al., 2011).

A pesar del avance realizado con la introducción de nuevos agentes citotóxicos y el ejercicio profesional de la medicina, es necesario explorar desde la ingeniería de los materiales, el soporte de los medicamentos en matrices portadoras seleccionadas para un diseño y tratamiento farmacológico más efectivo. El tratamiento con medicamentos como la ampyra tiene efectos secundarios nocivos (Cornblath et al., 2012). Por lo tanto, su transporte en los sistemas de entrega puede ayudar a reducir los efectos secundarios y facilitar la administración oral. La administración oral de medicamentos presenta numerosas ventajas, incluida la tolerancia del paciente y los menores costos relacionados con la preparación y dispensación de los medicamentos (Lin et al., 2002). Además, el portador puede permitir que se liberen medicamentos de manera controlada para prevenir la degradación del fármaco (Arias, 2008; Zhu et al., 2010).

Las superficies de sílica tienen un papel clave en muchas aplicaciones que tratan con interacciones moleculares, por ejemplo, en cromatografía, (Nawrocki y Chromatogr, 1997) solo por mencionar la más común. De hecho, la sílica como fase estacionaria para el sistema de cromatografía líquida se usa en la industria farmacéutica, en el análisis de contaminantes, pesticidas, bioanalitos y residuos de medicamentos en bebidas y muestras de alimentos, y en pruebas médicas o ambientales. Los estudios han demostrado que las matrices de sílica podrían mejorar los sistemas de administración de fármacos y la adsorción de otras moléculas (Horcajada *et al.*, 2006; Tao *et al.*, 2010; Parck *et al.*, 2011; Popovici *et al.*, 2011).

Para diseñar el adsorbente de fármacos, es crucial comprender los mecanismos de adsorción. Se observó que las aplicaciones tecnológicas de la sílica dependen de sus propiedades superficiales específicas. La sílica recientemente formada incluirá una distribución de sitios reactivos, que reaccionan rápidamente con la humedad atmosférica, lo que lleva a la formación de grupos silanol (Si-OH) en la superficie. La concentración, distribución y naturaleza de los silanoles determinan principalmente las propiedades tecnológicamente significativas de la superficie de la sílica hidroxilada. El primer paso en la clarificación del mecanismo de reacción implica necesariamente una caracterización detallada de los silanoles superficiales que son los sitios reactivos para la absorción de la molécula. Aunque todavía falta una descripción microscópica completa de la superficie de la sílica hidroxilada, varias técnicas experimentales incluyen RMN, (Chuang y Maciel, 1997; Bronnimann et al., 1988; Kinney et al., 1993) infrarrojo (Chuang y Maciel, 1997; Hoffman y Knözinger, 1987; Morrow y Cody, 1976a; Morrow y Cody, 1976b; Morrow y Cody, 1976c; Bunker et al., 1989a; Bunker et al., 1989b) v la espectroscopía Raman (Brinker et al., 1982; Humbert, 1995) así como las sondas químicas, han proporcionado muchos datos sobre las propiedades de los silanoles superficiales que a menudo se racionalizan modelando la superficie como una alternancia de "parches" de las superficies hidroxiladas (100) y (111) de  $\beta$ cristobalita (Chuang y Maciel, 1997; Legrand, 1998). Esta es la fase cristalina de la sílica con densidad e índice de refracción más cercano a los de la sílica amorfa (Legrand, 1979; Chuang y Maciel, 1997). Dunn (2010) sugirió la existencia de un orden local en superficies de sílica amorfa (Bergna, 1994). Además, las dos caras principales de la  $\beta$ -cristobalita pueden contener los dos tipos de grupos silanol identificados experimentalmente en la superficie de sílica amorfa, a saber, el grupo silanol "aislado" (un único hidroxilo unido a un átomo de Si de la superficie) típico de la superficie (111) y el grupo silanol "geminal" (dos hidroxilos unidos a un mismo átomo de Si de la superficie), que es típico de la superficie (100) (ver Fig. 1).



Figura 1. Grupos silanol identificados experimentalmente en las superficies de sílica amorfa.

La estructura de un sólido, su heterogeneidad energética y las propiedades químicas de la superficie son los principales factores que influyen en el equilibrio de adsorción. Un conocimiento atomístico detallado del mecanismo de adsorción de la ampyra en las superficies hidroxiladas (100) y (111) de la  $\beta$ -cristobalita resulta de suma importancia para el diseño de nuevos portadores de sílica que mejoren el rendimiento, y contribuyan a la optimización del proceso tecnológico. En consecuencia, el estudio computacional de las características fisicoquímicas de la superficie es un elemento para explicar y predecir la fuerza de las interacciones fármaco-sílica aue permitan controlar la adsorción y la liberación de la droga.

## 2. Materiales y métodos.

Se realizaron cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) (Blochl, 1994; Kresse y Furthmüller, 1996) para el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas del sistema empleando el programa de simulación VASP y el método de PAW (Projector-augmented wave) para las interacciones iónicas (Blochl, 1994; Kresse y Joubert, 1999; http://www.vasp.at/). Los efectos de intercambio y correlación fueron calculados con la aproximación del gradiente generalizado (GGA), utilizando el funcional desarrollado por Perdew - Burke - Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996; Perdew et al., 1997). Se aplicó además la corrección de Grimme-D2 (Grimme 2006). La energía de corte de las ondas planas fue fijada en 500 eV. Se utilizó una malla de punto k de acuerdo al esquema propuesto por Monkhorst-Pack (Monkhorst y Pack, 1976) equivalente a 3 x 3 x 1 para la zona de Brillouin, que permite la convergencia de la energía y de las fuerzas.

Los modelos de las superficies  $SiO_2$  (111) y (100) se obtuvieron del bulk de la  $\beta$ -cristobalita, las superficies fueron saturadas con grupos hidroxilo (Si-OH) y optimizadas. El resultado es una superficie de sílica cuya densidad de silanol está cerca del valor experimental para una superficie completamente hidroxilada (Chuang y Maciel, 1997). La superficie se representó con una celda repetida periódicamente que contiene cinco capas de átomos separados en la dirección normal por una región de vacío; mientras que se utilizó una celda de (20 x 20 x 20) Å para obtener la energía de la molécula. La molécula de ampyra se colocó en un lado de la celda de sílica y su geometría se optimizó por completo junto con las tres capas superiores de la superficie. La energía del sistema se encontró como la energía de la molécula ampyra adsorbida en la superficie de sílica ((100) o (111)) menos la suma de la superficie de sílica aislada ((100) o (111)) y la energía de la molécula de ampyra aislada, respectivamente, donde el valor negativo para la energía resultante indica un proceso exotérmico. También se calcularon la Densidad de Estados (DOS) y el intercambio de carga de Bader (Castle et al., 1994; Loboda y Armstrong, 2001; Bader, 1990).

### 3. Resultados y Discusión

Los cálculos muestran que la molécula ampyra se adsorbe casi plana en ambas superficies (ver Fig. 2 y 3). Cuando la ampyra se absorbe en la superficie SiO<sub>2</sub> (100) está más estabilizada que en la superficie  $SiO_2$  (111). La energía de enlace ampyra- SiO<sub>2</sub>(100) es -2.34 eV en comparación con la menor energía de adsorción ampyra-SiO<sub>2</sub>(111) de -0.35 eV. Los grupos hidroxilo superficiales están unidos por enlaces H con la molécula, sirviendo como donante o aceptores de H. Se forman siete interacciones del tipo de enlace H en el sistema ampyra-  $SiO_2(100)$  (ver Tabla 1); las distancias H – O están comprendidas entre 2.80 Å y 3.33 Å (un total de seis interacciones de enlace hidrógeno donde la superficie es aceptor de H) y la distancia de enlace N - H es 2.25 Å (una interacción de enlace hidrógeno donde la superficie es donante de H).



Figura 2. Vistas lateral y superior de la molécula ampyra adsorbida en la superficie SiO<sub>2</sub>(100). Referencia para átomos: silicio (verde), oxígeno (rojo), nitrógeno (azul), carbono (gris) e hidrógeno (blanco).



Figura 3. Vistas lateral y superior de la molécula ampyra adsorbida en la superficie SiO<sub>2</sub>(111). Referencia para átomos: silicio (verde), oxígeno (rojo), nitrógeno (azul), carbono (gris) e hidrógeno (blanco).

Por otro lado, solo se observan dos interacciones de enlace hidrógeno cuando la ampyra se absorbe en la superficie de SiO<sub>2</sub>(111) (ver Tabla 1); las distancias N - H son 3.02 Å y 3.27 Å respectivamente y la superficie se presenta como donante de H. La cara hidroxilada de la βcristobalita (100) tiene una densidad de silanol de 7.9 OH nm<sup>-2</sup>, mientras que la cara (111) hidroxilada tiene una densidad de silanol de 4.5 OH nm<sup>-2</sup>. (Hohenberg y Kohn, 1964). La densidad de hidroxilo superficial tiene una influencia importante en los enlaces hidrógeno formados entre la droga y la superficie. La densidad más baja es compatible con la menor cantidad de enlaces hidrógeno formados y la menor estabilidad del sistema. La energía de adsorción no necesariamente aumenta proporcionalmente con el número de enlaces hidrógeno formados. Un punto adicional a resaltar es que el enlace puente hidrógeno formado resulta una interacción más fuerte si su longitud de enlace es más corta. Por otro lado, no se observa una modificación sustancial de la estructura del fármaco para las configuraciones de adsorción más favorables, ya que la geometría de la molécula adsorbida se parece bastante a la de la molécula aislada.

Tabla 1. Distancias de enlace hidrógeno para la droga ampyra en las superficies  $SiO_2(100)$  y  $SiO_2(111)$ .

Enlaces	Distancias (Å)		
Si	O <sub>2</sub> (100)		
9H-O <sub>sup</sub>	3.19		
9H-O <sub>sup</sub>	3.24		
11H-O <sub>sup</sub>	3.32		
12H-O <sub>sup</sub>	3.33		
13H-O <sub>sup</sub>	2.80		
13H-O <sub>sup</sub>	3.17		
6N-H <sub>sup</sub>	2.25		
SiO <sub>2</sub> (111)			
6N-H <sub>sup</sub>	3.02		
7N-H <sub>sup</sub> 3.27			

Hemos realizado el gráfico de Densidad de Estados (DOS) del sistema cuando la ampyra se absorbe en la superficie hidroxilada  $SiO_2(111)$  (Fig. 4d). Para comparar las densidades de estados, también se

muestran las DOS de la superficie  $SiO_2(111)$ aislada (Fig. 4e) y del fármaco ampyra aislado (Fig. 4c). Hay bandas asociadas con la interacción entre la ampyra y los orbitales de la sílica. La superposición se presenta dentro del rango de energías de -23 a -24 eV, -13 a -14 eV, -9 a -12 eV y -5 a -7 eV. La ampyra presenta nuevos estados principalmente en el rango de energías de -14 a -21 eV y de -2 a -4 eV.



Figura 4. Densidad de estados (DOS) de (a) la ampyra adsorbida en la superficie  $SiO_2(100)$ , (b) la superficie  $SiO_2(100)$  aislada, (c) la ampyra aislada, (d) la ampyra adsorbida en la superficie  $SiO_2(111)$  y (e) la superficie  $SiO_2(111)$  aislada.

En general, cuando un fármaco entra en contacto con la matriz de sílica, se establecen interacciones por fuerzas electrostáticas entre las cargas parciales producidas por el movimiento de los electrones en los átomos. La sílica en condiciones normales tiene cargas electrostáticas negativas con zonas uniformes de gran densidad de electrones. Sin embargo, la molécula del fármaco puede cargarse exclusivamente mediante cargas positivas (con déficit de electrones), negativas (rica en electrones) o, lo más habitual, exhibir zonas de carga parcial positiva o negativa en diferentes partes de la molécula. Se entiende que, si las cargas son de igual signo, se rechazarán. Sin embargo, cuando se establecen fuerzas electrostáticas de diferentes signos entre el huésped y la superficie anfitriona, influirá en la retención del fármaco en la matriz de la sílica.

Los cálculos muestran que el intercambio de carga electrónica ocurre principalmente entre los átomos de la ampyra y los grupos hidroxilos más cercanos a la molécula. Cuando la ampyra se adsorbe en la superficie  $SiO_2(111)$ , la molécula presenta cambios en la carga electrónica, que se muestran en la Tabla 2. Los átomos más involucrados en las

interacciones ampyra-  $SiO_2(111)$  son 2C, 5C y 9H (ver Tabla 2). Este resultado muestra que hay reducidos estados locales de la ampyra involucrados en la interacción con la superficie  $SiO_2(111)$ . Los resultados muestran que hay un reordenamiento de carga menor en los átomos de la ampyra y prácticamente no se observan cambios en la estructura electrónica de la superficie.

Átomo	Ampyra	Ampyra –	Carga
Atomo	aislada	SiO2(111)	neta
1C	2.6247	2.6151	0.0096
2C	3.9169	4.1668	-0.2499
3C	4.0750	4.0677	0.0073
4C	2.6321	2.6188	0.0133
5C	3.0690	2.8649	0.2041
6N	7.8148	7.8223	-0.0075
7N	7.9576	7.9633	-0.0057
8H	0.9466	0.9545	-0.0079
9H	1.0144	09605	0.0539
10H	0.9843	0.9678	0.0165
11H	0.9637	0.9665	-0.0028
12H	0.0002	0.0003	-0.0001
13H	0.0007	0.0004	0.0003

Tabla 2. Carga parcial en los átomos de la ampyra aislada y adsorbida en la superficie SiO<sub>2</sub>(111).

Hemos calculado la Densidad de Estados (DOS) del sistema cuando la ampyra se absorbe en la superficie hidroxilada SiO<sub>2</sub>(100) (Fig. 4a). Para comparar, también se presentan las DOS de la superficie SiO<sub>2</sub>(100) aislada (Fig. 4b) y de la molécula ampyra (Fig. 4c) aislada. La superposición entre la superficie y la molécula se produce dentro del rango de energías de -23 a -24 eV, -10 a -14 eV y -5 a -7 eV. La ampyra exhibe nuevos estados principalmente en el rango de energías de -16 a -22 eV y de -8 a -9 eV. En general, la superposición principal se produce de -5 eV a -14 eV, donde los orbitales p del O de la superficie de la sílica interactúan con los orbitales de los átomos de H de la ampyra y esto está de acuerdo con las interacciones puente hidrógeno formadas.

Los cálculos muestran que el reordenamiento de las cargas electrónicas ocurre principalmente entre el anillo de la molécula de ampyra y los grupos hidroxilos más cercanos a la molécula. Cuando la ampyra se adsorbe en la superficie  $SiO_2(100)$ , la molécula presenta los cambios de carga presentados en la Tabla 3. Los átomos más involucrados en la interacción ampyra-SiO<sub>2</sub>(100) son 2C, 3C, 4C, 5C, 6N, 9H y 10H (ver Tabla 3). Después de la adsorción, se produce una reorganización de la carga electrónica en la molécula; en consecuencia, ocurren cambios en la carga parcial. Este resultado muestra que hay más átomos de la ampyra involucrados en las interacciones y esto contribuye con la energía de adsorción más favorable obtenida para el sistema ampyra- SiO<sub>2</sub>(100). Por otro lado, la estructura

electrónica de los átomos de la sílica superficiales cercanos a la molécula cambia confirmando las interacciones más fuertes entre el fármaco y la superficie (100).

Notablemente el análisis de las cargas de la molécula adsorbida en la superficie  $SiO_2(100)$  confirma una vez más que la interacción moléculasuperficie se fortalece con la adsorción mediante los enlaces hidrógeno. Para la molécula adsorbida en la superficie  $SiO_2(111)$ , el intercambio de carga es menos significativo confirmando una interacción más débil.

	uisiudu y dusorbidu en la supermete bio 2(100).				
Átomo	Ampyra aislada	Ampyra – SiO₂(100)	Carga neta		
1C	2.6247	2.6321	-0.0074		
2C	3.9169	4.0770	-0.1601		
3C	4.0750	3.9044	0.1706		
4C	2.6321	2.8324	-0.2003		
5C	3.0690	2.8575	0.2115		
6N	7.8148	7.8399	-0.0251		
7N	7.9576	7.9512	0.0064		
8H	0.9466	0.9443	0.0023		
9H	1.0144	09610	0.0534		
10H	0.9843	1.0221	-0.0378		
11H	0.9637	0.9476	0.0161		
12H	0.0002	0.0006	-0.0004		
13H	0.0007	0.0001	0.0006		

Tabla 3. Carga parcial en los átomos de la ampyra aislada y adsorbida en la superficie  $SiO_2(100)$ .

Se observa una mejor adsorción de la molécula de ampyra en la cristobalita (100) que en la cara (111), lo que puede justificarse a partir de un mayor número de enlaces hidrógeno, algunas longitudes de enlaces hidrógeno más cortas y una redistribución más notable de la carga en la molécula. La adsorción de la ampyra depende en gran medida de la estructura de la superficie del sustrato. La adsorción está condicionada principalmente por la posibilidad de alcanzar la mayor cantidad de enlaces de puente hidrógeno con la molécula. La superficie de β-cristobalita (100) con una mayor densidad de hidroxilos (geminales) que proporciona una mayor cantidad de sitios activos potenciales para donar o aceptar H, satisface mejor esta condición.

Entre los años 1990–2001, se ha desarrollado una gran cantidad de estudios sobre el efecto de unión de la ampyra en canales Kv nativos o mutados, que revelaron los mecanismos de bloqueo de la ampyra. Por ejemplo, se observó que la ampyra bloquea el canal Kv solo cuando se encuentra en su forma catiónica protonada (ver Fig. 5) (Castle *et al.*, 1994). Además, algunas de las conclusiones se reservan al sitio de unión probable, y cómo la ampyra promueve el bloqueo (Loboda y Armstrong, 2001). El avance real se produjo solo después de que se revelara la estructura del canal Kv, dando conclusiones importantes con respecto

a la unión de la aminopiridina (Nino y Muñoz-Caro, 2001; Muñoz-Caro y Nino, 2002; Nino et al., 2003). Los hallazgos previos donde las aminopiridinas se unen a los canales Kv en una forma catiónica protonada están teóricamente respaldados y explicados. Además, se sugirió que el anillo de piridina desempeña un papel activo en la interacción con el sitio del receptor. Esta interacción con el nitrógeno de piridina protonado puede implicar una interacción catión-p o un enlace de hidrógeno del donante. De hecho, el anillo de piridina se reconoció como un farmacóforo, mientras que un segundo grupo amina, en diferentes posiciones relativas del nitrógeno de piridina, puede formar uno o más enlaces de hidrógeno debido a la simetría C4 de la parte interna del poro en el canal Kv. En consecuencia, debido a su importancia, hemos estudiado la especie protonada de la ampyra adsorbida en la superficie de SiO<sub>2</sub>(100). La Densidad de Estados (DOS) del sistema cuando la ampyra protonada se absorbe en la superficie hidroxilada  $SiO_2(100)$  se puede observar en la Fig. 6. Para comparar la densidad de estados, también se presenta la DOS de la molécula de ampyra protonada aislada. El sistema es termodinámicamente estable. La energía mínima es de -2.56 eV y ligeramente más alta que la de la ampyra en su forma molecular neutra adsorbida en la superficie SiO<sub>2</sub>(100) ( $\Delta E$ = -2.34 eV). Después de la adsorción, todos los átomos de la molécula modificaciones ampyra sufren de carga electrónica. El análisis de cargas de Bader muestra que los cambios más importantes se producen en los átomos 1C y 2C y también se observan cambios significativos en los otros carbonos del anillo de la molécula (ver Tabla 4). Los hidrógenos unidos a los átomos de carbono también presentan cambios notables. La carga se transfiere desde el nitrógeno protonado (6N) y al hidrógeno unido a éste (14H). Los cambios también están presentes en los átomos 9H y 10H. Shojaie y Dehghan (2016) han reportado que el HOMO está casi distribuido en toda la molécula de la ampyra cuando se encuentra en su forma molecular neutra, mientras que el LUMO tiene un carácter anti-enlazante y está fuertemente distribuido a través de la molécula con la excepción del grupo NH2 (Shojaie y Dehghan, 2016) En nuestro trabajo, los cálculos muestran que el grupo NH<sub>2</sub> presenta cambios notables en la carga parcial de 7N (2,4 veces la de 6N) cuando la ampyra protonada se adsorbe en la superficie  $SiO_2(100)$  (ver Tabla 3).



Figura 5. El equilibrio de la ampyra en solución acuosa.



Figura 6. Densidad de Estados (DOS) de la ampyra protonada, aislada (rosa) y adsorbida en la superficie SiO<sub>2</sub>(100) (azul).

#### 4. Conclusiones

En este trabajo estudiamos la interacción entre el fármaco ampyra y las superficies de β-cristobalita hidroxilada (100) y (111) mediante los cálculos realizados con el programa VASP. Estas dos pueden superficies presentar las dos configuraciones superficiales de silanol observadas experimentalmente: silanol geminal y silanol aislado y, por lo tanto, representan superficies características de la sílica para la comprensión general de las interacciones fármacosílica. Nuestros cálculos DFT nos permiten comprender los mecanismos y las características de las interacciones que surgen entre el medicamento ampyra y las dos superficies de sílica: SiO<sub>2</sub>(111) y SiO<sub>2</sub>(100). La adsorción sobre la sílica en los diferentes planos cristalográficos presenta diferencias debido a que la interacción con la ampyra está asociada con la exposición de los grupos silanol de la sílica. Para la interacción ampyra-sílica, se observaron intercambios de carga de la ampyra en ambas superficies, pero las condiciones más favorables para la adsorción se presentan en la superficie (100) donde el anillo completo de la molécula de ampyra está involucrado en la adsorción, mientras que en la superficie (111), se observa un menor intercambio de carga y menos átomos de la ampyra están involucrados en la adsorción. Los cálculos muestran que la estabilización de los estados electrónicos de la molécula de ampyra en la sílica y la transferencia de carga, ocurren principalmente entre la ampyra y los grupos silanol más cercanos, de acuerdo con la formación de las interacciones de enlace hidrógeno. Los resultados indican que los enlaces hidrógeno tienen una influencia importante en la adsorción de la ampyra. En consecuencia, la adsorción en la superficie (100) se observa más favorecida que en la superficie (111) de acuerdo con la mayor densidad de hidroxilos presente en esta superficie.

### 5. Referencias

Ahonen KV, Lahtinen MK, Valkonen AM, Dracínský M, Kolehmainen ET. (2011). *Microwave assisted synthesis and solid-state characterization of lithocholyl amides of isomeric aminopyridines*. Steroids;76(3):261-268.

Arias, J. L. (2008). Novel Strategies to Improve the Anticancer Action of 5-Fluorouracil by Using Drug Delivery Systems. Molecules 13, no. 10: 2340-2369.

Armstrong, Clay & Loboda, Andrey. (2001). A Model for 4-Aminopyridine Action on K Channels: Similarities to Tetraethylammonium Ion Action. Biophysical journal. 81. 895-904.

Bader, R.F.W. (1990) Atoms in Molecules: A *Quantum Theory*. Oxford University Press, Oxford.

Bergna H. E. (1994). *The Colloid Chemistry of Silica*. American Chemical Society, Washington: DC.

Blöchl P. E. (1994). *Projector augmented-wave method*. Physical review. B, Condensed matter, 50(24), 17953–17979.

Brinker C. J., D. R. Tallant, E. P. Roth, C. S. Ashley, J. (1986). *Sol-gel transition in simple silicates: III. Structural studies during densification.* Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 82, Issues 1–3:117-126.

Bronnimann, C.E., Zeigler, R.C., & Maciel, G.E. (1988). *Proton NMR study of dehydration of the silica gel surface*. Journal of the American Chemical Society, 110, 2023-2026.

Bunker B. C., Haaland D. M., Michalske T. A., Smith W. L., (1989). *Kinetics of dissociative chemisorption on strained edge-shared surface defects on dehydroxylated silica*. Surf. Sci. 222:406. Bunker B. C., Haaland D. M., Ward K. J., Michalske T. A., Smith W. L., Binkley J. S., Melius C. F., Balfe C. A.. (1989). *Infrared spectra of edge-shared silicate tetrahedra*. Surface Science, 210(3):406–428.

Castle, N. A., Fadous, S., Logothetis, D. E., & Wang, G. K. (1994). *Aminopyridine block of Kv1.1 potassium channels expressed in mammalian cells and Xenopus oocytes*. Molecular pharmacology, 45(6), 1242–1252.

Chuang I. S., G. E. Maciel, J. (1997). A Detailed Model of Local Structure and Silanol Hydrogen Bonding of Silica Gel Surfaces. Phys. Chem. B 101: 3052-3064.

Cornblath D.R., Bienen E.J., Blight A.R. (2012). *The safety profile of dalfampridine extended release in multiple sclerosis clinical trials*. Clin Ther;34(5):1056-69.

Dunn J. (2010). Impact of mobility impairment on the burden of caregiving in individuals with multiple sclerosis. Expert Review of Pharmacoeconomics & Outcomes Research, 10:4, 433-440

Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. J. Comput. Chem., 27: 1787-1799.

Hoffmann, P., & Knözinger, E. (1987). Novel aspects of mid and far IR Fourier spectroscopy applied to surface and adsorption studies on SiO<sub>2</sub>. Surface Science, 188, 181-198.

Hohenberg P., Kohn W. (1964). *Inhomogeneous Electron Gas.* Phys. Rev. 136:B864.

Horcajada, P., Márquez-Álvarez, C., Ramila, A., Pérez-Pariente, J., & Vallet-Regí, M. (2006). *Controlled release of Ibuprofen from dealuminated faujasites*. Solid State Sciences, 8, 1459-1465.

Humbert, B. (1995). *Estimation of hydroxyl density at the surface of pyrogenic silicas by complementary NMR and raman experiments.* Journal of Non-crystalline Solids, 191, 29-37.

Kinney, D.R., Chuang, I.S., & Maciel, G.E. (1993). Water and the silica surface as studied by variable-temperature high-resolution proton NMR. Journal of the American Chemical Society, 115, 6786-6794.

Kohn, W., & Sham, L.J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 140, 1133-1142.

Kresse, G. & Furthmüller, Jürgen. (1996). *Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set*. Physical Review B. 54.

Kresse, G. & Joubert, Daniel. (1999). From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. Phys. Rev. B. 59. 1758.

Legrand A. P., The Chemistry of Silica, Wiley, NewYork, (1979).

Legrand A. P., *The surface properties of silica*, Wiley: New York, (1998).

Lin, F. H., Lee, Y. H., Jian, C. H., Wong, J. M., Shieh, M. J., & Wang, C. Y. (2002). A study of purified montmorillonite intercalated with 5fluorouracil as drug carrier. Biomaterials, 23(9), 1981–1987.

Mendez, Alberto & Bosch, Elisabeth & Rosés, Martí & Neue, Uwe. (2003). *Comparison of the Acidity of Residual Silanol Groups in Several Liquid Chromatography Columns*. Journal of chromatography. A. 986. 33-44

Monkhorst H. J., J. D. Pack J. D. (1976). *Special points for Brillouin-zone integrations*. Phys. Rev. B: Solid State 13:5188.

Morrow B. A., Cody I. A. (1976). *Infrared studies* of reactions on oxide surfaces. 5. Lewis acid sites on dehydroxylated silica. J. Phys. Chem. 80(18)1995-1998.

Morrow B. A., Cody I. A. (1976). Infrared studies of reactions on oxide surfaces. 7. Mechanism of the adsorption of water and ammonia on dehydroxylated silica. J. Phys. Chem. 80 (25): 2761-2767.

Muñoz-Caro, C., & Niño, A. (2002). The nature of the receptor site for the reversible K+ channel blocking by aminopyridines. Biophysical chemistry, 96(1), 1–14.

Niño, A., & Muñoz-Caro, C. (2001). Theoretical analysis of the molecular determinants responsible for the K(+) channel blocking by aminopyridines. Biophysical chemistry, 91(1), 49–60.

Niño, A., Muñoz-Caro, C., Carbó-Dorca, R., & Gironés, X. (2003). Rational modelling of the

*voltage-dependent K*+ *channel inactivation by aminopyridines.* Biophysical chemistry, 104(2), 417–427.

Park, J. S., Kinsella, J. M., Jandial, D. D., Howell, S. B., & Sailor, M. J. (2011). *Cisplatin-loaded porous Si microparticles capped by electroless deposition of platinum. Small* (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 7(14), 2061–2069.

Perdew J. P., K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.

Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical review letters, 77(18), 3865– 3868.

Pike, J., Jones, E., Rajagopalan, K., Piercy, J., & Anderson, P. (2012). *Social and economic burden of walking and mobility problems in multiple sclerosis.* BMC neurology, 12, 94..

Popovici, R. F., Seftel, E. M., Mihai, G. D., Popovici, E., & Voicu, V. A. (2011). Controlled drug delivery system based on ordered mesoporous silica matrices of captopril as angiotensin-converting enzyme inhibitor drug. Journal of pharmaceutical sciences, 100(2), 704– 714.

Salter, A. R., Cutter, G. R., Tyry, T., Marrie, R. A., & Vollmer, T. (2010). Impact of loss of mobility on instrumental activities of daily living and socioeconomic status in patients with MS. Current medical research and opinion, 26(2), 493–500.

Shojaie, Fahimeh & Dehghan, Maziar. (2016). *Theoretical study of functionalized single-walled carbon nanotube* (5, 5) *with Mitoxantrone drug.* Nanomedicine Journal. 3.

Sutliff M. H. (2010). *Contribution of impaired mobility to patient burden in multiple sclerosis*. Current medical research and opinion, 26(1), 109–119.

Tang, W., Sanville, E., & Henkelman, G. (2009). *A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. Journal of physics*. Condensed matter : an Institute of Physics journal, 21(8), 084204.

Tao, Z., Toms, B., Goodisman, J., & Asefa, T. (2010). *Mesoporous silica microparticles enhance the cytotoxicity of anticancer platinum drugs*. ACS nano, 4(2), 789–794.
Universität Wien. (2018). Vienna Ab initio Simulation Package. Url:https://www.vasp.at/

utliff, Matthew & Naft, Jonathan & Stough, Darlene & Lee, Jar & Arrigain, Susana & Béthoux, François. (2008). *Efficacy and Safety of a Hip Flexion Assist Orthosis in Ambulatory Multiple Sclerosis Patients*. Archives of physical medicine and rehabilitation. 89. 1611-7. Yildiz M. (2012). *The impact of slower walking speed on activities of daily living in patients with multiple sclerosis*. International journal of clinical practice, 66(11), 1088–1094.

Zhu, Y., Ikoma, T., Hanagata, N., & Kaskel, S. (2010). *Rattle-type Fe*(3)*O*(4)@SiO(2) hollow mesoporous spheres as carriers for drug delivery. Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 6(3), 471–478.

## 40TCQA - Síntesis de 5-hidroximetilfurfural a partir de melaza de remolacha sintética mediante tratamiento hidrotermal asistido por microondas

## Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from synthetic beet molasses by microwave-assisted hydrothermal treatment.

Sebastián Rocha<sup>1</sup>, Teresita Marzialetti<sup>2</sup>, Mara Cea<sup>3,4</sup>.

- 1. Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería mención Bioprocesos, Universidad de La Frontera. Francisco Salazar 01145, Temuco, Chile. <u>sebastian.rocha@ufrontera.cl</u>
- 2. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile. Edmundo Larenas 219. <u>tmarzialetti@udec.cl</u>
- 3. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de La Frontera. Francisco Salazar 01145, Temuco, Chile.
- 4. Núcleo Científico y Tecnológico en Biorrecursos BIOREN, Universidad de La Frontera. Francisco Salazar 01145, Temuco, Chile. mara.cea@ufrontera.cl

#### Resumen

El 5-hidroximetilfurfural (HMF) es una molécula plataforma que ha despertado interés por su origen biomásico. Usualmente, la producción de HMF necesita altas temperaturas, disolventes orgánicos, ácidos minerales o catalizadores metálicos. En este trabajo, se utilizó melaza de remolacha sintética (SBM) para estudiar la producción ecológica del HMF. La composición del SBM se basó en la melaza de remolacha industrial, un subproducto de la industria azucarera. El SBM se sometió a cinco condiciones diferentes de agua subcrítica asistida por microondas (MASW) para la deshidratación del azúcar. Se alcanzó un rendimiento de HMF del 22,4 mol% a 170 °C sin catalizadores, superando el rendimiento alcanzado con catalizadores (18,2 mol%). Este trabajo también mostró que la adición de betaína resulta ser contraproducente para la producción de HMF, dado que dificulta la hidrólisis de sacarosa y en consecuencia, el rendimiento de HMF. Estudios posteriores deben incluir la adición de otros componentes de la melaza de remolacha con la finalidad de diseñar un proceso de valorización adecuado para su aplicación en biorrefinerías de la industria azucarera.

Palabras clave: 5-hidroximetilfurfural, síntesis hidrotermal asistida por microondas, melaza de remolacha azucarera.

#### Abstract

5-hydroxymethylfurfural (HMF) is a platform molecule that has attracted interest because of its biomass origin. Usually, the production of HMF needs high temperatures, organic solvents, mineral acids or metal catalysts. In this work, synthetic beet molasses (SBM) was used to study the environmentally friendly production of HMF. The composition of SBM was based on industrial beet molasses, a by-product of the sugar industry. The SBM was subjected to five different microwave-assisted subcritical water (MASW) conditions for sugar dehydration. An HMF yield of 22.4 mol% was achieved at 170 °C without catalysts, exceeding the yield achieved with catalysts (18.2 mol%).

Keywords: 5-hydroxymethylfurfural, microwave-assisted hydrothermal synthesis, sugar beet molasses.

#### 1. Introducción

La industria alimentaria se considera la más importante de la sociedad moderna porque proporciona una amplia gama de bienes para las necesidades industriales y humanas, incluyendo productos como el azúcar, las frutas, las verduras, las carnes v los cereales, entre otros. Esta industria genera muchos tipos de residuos y subproductos, que pueden ser utilizados en la producción de diversos productos de valor añadido, biomoléculas de interés industrial y biocombustibles (Z. Zhang et al., 2016). En particular, la industria azucarera está presente en alrededor de 120 países del mundo, que genera azúcar refinada, principalmente У como subproductos, melaza (líquido) y bagazo (sólidos) (Tomaszewska et al., 2018). Entre estos, la melaza se define como un líquido marrón oscuro y viscoso con un alto contenido en sacáridos (40-50%) como sacarosa, glucosa y fructosa, cuyas concentraciones puede variar dependiendo de la materia prima utilizada en la elaboración del azúcar. La melaza de remolacha azucarera, está constituida por aproximadamente un 50% de sacarosa, un 1% de azúcar invertida (glucosa más fructosa), de un 6-12% de proteínas y de 9-12% de cenizas (Filipčev et al., 2016; Šarić et al., 2016). En Chile, la Industria Azucarera Nacional (IANSA) genera alrededor de 60 mil toneladas al año de melaza, de las cuales, solo un 30% tiene un mercado específico. Por lo tanto, se estima que, cerca de 40 mil toneladas de este subproducto se encuentran sin un uso específico, lo que se traduce en una interesante oportunidad de valorización mediante la producción de compuestos con valor agregado. Teniendo en cuenta la composición de este subproducto y su escaso aprovechamiento, es necesario buscar alternativas para valorizarlo y generar productos de valor añadido.

Entre los posibles tratamientos para obtener productos de valor añadido a partir de biomasa como la melaza, el procesamiento termoquímico representa una interesante alternativa. De hecho, existe una amplia gama de compuestos de base biológica de interés para la industria de los plásticos renovables, así como productos químicos y biocombustibles que pueden producirse mediante el procesamiento termoquímico de la biomasa (Steinbach et al., 2018; Krawielitzki, 2020). Entre los productos químicos derivados de azúcares, destaca el 5hidroximetilfurfural (HMF). El HMF es una molécula de plataforma versátil y está clasificado como uno de los compuestos de base biológica más importantes, dado que su composición química facilita su conversión y derivación en una amplia variedad de productos con alto valor agregado (Guo, Heeres y Yue, 2020). El HMF, hoy en día se genera a través de la conversión térmica de la fructosa, glucosa u otros monosacáridos (Gomes et al., 2015; Antonetti, Melloni, Licursi, Fulignati, Ribechini, Rivas, Parajó, et al., 2017; Muranaka et al., 2020). Para evitar el uso de productos alimenticios como la fructosa y la glucosa, se han realizado estudios sobre la producción catalítica de HMF a partir de mezclas de glucosa y fructosa obtenidas de materiales lignocelulósicos residuales como el bagazo de caña de azúcar (Agustina et al., 2013; Howard et al., 2018), el jugo de remolacha azucarera (Abdilla-Santes et al., 2021) y melaza de caña de azúcar (Howard et al., 2018). La mayoría de estos estudios han implicado el uso de vapor sobrecalentado (Agustina et al., 2013), la deshidratación asistida por microondas (Howard et al., 2018; Li et al., 2020), y la deshidratación en sistemas bifásicos (Ordomsky et al., 2012; Gomes et al., 2015), para evitar reacciones indeseadas de descomposición y/o polimerización del HMF típicamente producidas por tratamientos térmicos catalizados en medio ácido y alcalino.

Entre los métodos para la síntesis de HMF a partir de monosacáridos o mezclas derivadas de residuos, la deshidratación asistida por microondas en agua subcrítica (MASW, por sus siglas en inglés para Microwave-assisted subcritical water) ha ganado atención debido a la mejora de la eficiencia de la transferencia de calor y, por lo tanto, la reducción de los tiempos de reacción con mejores tasas de conversión en comparación con otros tratamientos hidrotermales (Plazl, Leskovšek v Koloini, 1995; Esmaeili et al., 2016). El MASW es un tipo de tratamiento hidrotermal asistido por microondas en el que el agua se mantiene en condiciones subcríticas (Abu Tayeh et al., 2016). En estas condiciones de reacción, el agua mejora su reactividad, aumentando su acidez y su constante dieléctrica, a la vez que disminuye su viscosidad. Por lo tanto, el MASW mejora la disociación del agua a hidronios e hidroxilos. El agua iónica en condiciones subcríticas aumenta la reactividad hasta tres órdenes de magnitud (Abu Tayeh et al., 2016); en estas condiciones, el agua actúa como precursor de catalizadores ácidobase (Agustina et al., 2013). Además, las microondas como fuente de energía permiten ahorrar hasta 85 veces en comparación con una fuente de calor convencional (Dallinger y Kappe, 2007). En este sentido, el dimetilsulfóxido (DMSO) añadido al uso del agua como disolvente puede reducir el costo de producción e impacto ambiental de HMF, y sus derivados, a partir de biomasa (Yemiş y Mazza, 2012). Trabajos anteriores han mostrado que, el DMSO combinado con la radiación de microondas mejoró la conversión de hexosas en HMF, en comparación con el agua pura, debido a la capacidad del DMSO para estabilizar la forma furanosa de la fructosa y evitar la rehidratación del HMF (Ganado, Yu y Franco, 2019; Jia et al., 2019; Wagh y Pawar, 2020). Además, el DMSO se considera un disolvente con una alta capacidad de absorción de microondas (tan  $\delta > 0.5$ ), lo que favorecería las reacciones asistidas por la irradiación de microondas, en comparación con las realizadas en agua pura (tan  $\delta = 0,123$ ).

Por lo tanto, este trabajo tuvo como objetivo evaluar la conversión de melaza de remolacha sintética en HMF, a través de síntesis hidrotermal asistida por microondas en condiciones de agua subcrítica, para estudiar su aplicación en la valorización de residuos agroindustriales con alto contenido de sacarosa.

#### 2. Materiales y métodos

#### Materiales

La sacarosa (Suc), el HMF y la betaína (trimetilglicina) se compraron a Sigma-Aldrich Co. (Saint Louis, Missouri, Estados Unidos), la glucosa (Glc), la fructosa (Frc) y el ácido levulínico (LA) se adquirieron de Merck KGaA (Darmstadt, Alemania). El ácido sulfúrico (97%, Merck Millipore, Alemania), el ácido fórmico (98%, Sigma-Aldrich, Alemania) y el agua de grado HPLC (Merck Millipore, Alemania) se utilizaron directamente del envase. La resina de Dowex ® 50WX8 forma hidrógeno Dowex ® 50WX8, de 200 - 400 mesh, se compró a Sigma-Aldrich Co. Las melazas de remolacha se obtuvieron de Industria Azucarera Nacional SA (IANSA), Los Ángeles, Biobío, Chile. Una vez recibidas, las muestras a granel de melaza de remolacha fueron homogeneizadas y almacenadas a 4 °C hasta su análisis.

#### Preparación de melaza de remolacha sintética (SBM)

Para preparar la solución de SBM (del inglés Synthethic Beet Molasses). se caracterizó previamente la melaza de remolacha en su contenido de sacarosa (53,2 % en peso), agua (13,4 % en peso), fructosa (2,5 % en peso), glucosa (2. 8 % en peso), betaína (7 - 9 % en peso) e iones inorgánicos como K (10,2 % en peso), Ca (1,1 % en peso), S (1,1 % en peso), Cl (0,9 % en peso), Na (0,9 % en peso), Rb (0,1 % en peso), Fe (0.05 % en peso) y P (0.03 % en peso) v un pH de 6.2. A continuación, se preparó la solución de SBM disolviendo sacarosa al 27 % en peso, equivalente al azúcar contenido en una solución de melaza de remolacha al 50 %. El pH de las soluciones de SBM se ajustó con KOH a 6,2.

Por otro lado, el experimento B utilizó  $H_2O:DMSO$ 1:1 como disolvente. Al mismo tiempo, el experimento C se complementó con un 4,5 % en peso de betaína. Las soluciones de SBM se prepararon antes de cada experimento.

Se realizaron cinco experimentos (A, B, C, D y E, resumidos en la Tabla 1) utilizando un reactor de microondas CEM Discover SP para evaluar varias condiciones de funcionamiento para enriquecer el

SBM con HMF. El reactor se ajustó a 300 W y 250 psi, condiciones máximas permitidas por el reactor. Después de completar las reacciones, la solución se enfrió utilizando aire comprimido, luego se filtró a través de un filtro de jeringa hidrofílico de 0,22  $\mu$ m, y se almacenó a 4 °C hasta el análisis por HPLC. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. La Tabla 1 muestra las condiciones de operación para cada corrida experimental.

Tabla 1. Constantes	cinéticas para	la inversión de la
sacarosa, la síntesis	del HMF y la	rehidratación del
HMF en LA.		

Experimento	Temperatura (°C)	Catalizador	Potencia (W)	Presión (psi)
A	150	-	300	250
В	150	-	300	250
С	150	-	300	250
D	150	Dowex 50WX8 2% m/m	300	250
E	170	-	300	250

La conversión de Suc ( $X_{Suc}$ ) y el rendimiento de los productos ( $Y_P$ ): Frc, Glc, HMF y LA, se determinaron mediante las ecuaciones 1 y 2, respectivamente:

 $X_{Suc} \pmod{\%} = (([Suc]_0 - (1)$ 

 $[Suc]_t)/[Suc]_0)*100\%$ 

$$Y_P \pmod{0} = ([P]_t / [Suc]_0) * 100\%$$
 (2)

Donde  $[Suc]_0$  es la concentración de sacarosa en t = 0,  $[Suc]_t$  es la concentración de sacarosa al final de cada experimento, y  $[P]_t$  es la concentración de Frc, Glc, HMF y LA al final de cada experimento.

Se utilizó el software MS Excel para el análisis de los datos, incluido el ajuste de los datos cinéticos mediante mínimos cuadrados con el algoritmo de optimización Solver.

Determinación de contenido de humedad y de inorgánicos en la melaza de remolacha

El contenido de agua de la melaza de remolacha se determinó gravimétricamente tras un secado por convección a 105 °C durante 4 horas. El contenido de iones inorgánicos en la melaza se determinó por fluorescencia de rayos X (XRF) con un espectrómetro Bruker S4 Explorer (Billerica, Massachusetts, Estados Unidos).

Cuantificación de azúcares, ácidos orgánicos y HMF en la melaza de remolacha

Los contenidos de Suc, Glc, Frc, LA y FA se determinaron mediante cromatografía de alta resolución (HPLC) Jasco, Serie LC-4000, con detector de índice de refracción (RID), utilizando una solución de ácido sulfúrico 5 mM como fase móvil a 0,6 mL/min y una columna Bio-Rad Aminex HPX-87H 300 x 7,8 mm a 35 °C. Todas las muestras analizadas se diluyeron al menos diez veces con agua desionizada antes de su análisis cromatográfico.

Por otra parte, el contenido de HMF se determinó mediante el mismo sistema de HPLC (Jasco LC-4000, Japón) mediante un detector de arreglo de diodos (DAD) a 284 nm, utilizando agua acidificada (1% de ácido fórmico) y acetonitrilo en razón 1:1 como fase móvil, a 1 mL/min, y una columna cromatográfica Inertsil ODS-3 C18 (5  $\mu$ m, 250 x 4,6 mm) a 32 °C. Todas las muestras se diluyeron al menos diez veces con agua desionizada antes del análisis.

#### 3. Resultados y Discusión

El noventa por ciento del azúcar contenido en las melazas de remolacha es la sacarosa; por lo tanto, el enriquecimiento de esta materia prima con HMF requiere un procedimiento eficiente para la inversión del azúcar y la posterior deshidratación de los monosacáridos a HMF. Normalmente, la inversión de la sacarosa y la síntesis sucesiva de HMF se catalizan con ácidos de Lewis o de Brønsted en fase homogénea o heterogénea (Ji *et al.*, 2017; Tan-Soetedjo *et al.*, 2017; Howard *et al.*, 2018; Steinbach *et al.*, 2018) y a una temperatura elevada (>150 °C). Sin embargo, en los últimos años se ha llevado a cabo con éxito en condiciones autocatalíticas (Ranoux *et al.*, 2013; Fachri *et al.*, 2015; Ma *et al.*, 2015).

## Síntesis de HMF asistida por microondas a partir de SBM

La Figura 1 ilustra los productos obtenidos tras el SBM, tratamiento de que corresponden principalmente a Frc, Glc, HMF y LA. Además, en los tratamientos mayores a 5 min, se observó un cambio en el color de la mezcla de reacción, de traslúcido a amarillo-marrón. Este fenómeno podría deberse a la formación de un sólido marrón oscuro (huminas) y (o) a subproductos de la caramelización. Según la bibliografía, los subproductos y las huminas se forman por reacciones de condensación de productos e intermediarios (Weingarten et al., 2012; Zhou et al., 2015; Howard et al., 2018); sin embargo, no se cuantificaron en este estudio.



Figura 1. Deshidratación asistida por microondas en agua subcrítica (MASW) de sacarosa para diferentes condiciones de operación; A: Sacarosa 27% (p/v) a 150 °C; B: Sacarosa 27% (p/v) en H<sub>2</sub>O:DMSO 1:1 a 150 °C; C: Sacarosa 27% (p/v) con adición de betaína 4,5% (p/v) a 150 °C; D: Sacarosa 27% (p/v) y Dowex ® 50WX8 2% (p/v) a 150 °C; E: Sacarosa 27% (p/v) a 170 °C.

En casi todos los experimentos (excepto en el B), la hidrólisis de Suc superó el 90%, pero sólo en los experimentos D y E se alcanzó en los primeros 20 minutos de tratamiento. Además, en estos experimentos se alcanzó un rendimiento de HMF de casi 20 mol%, como se muestra en la Figura 1-D y en la Figura 1-E. Como se esperaba, Glc y Frc fueron los primeros productos de reacción de la hidrólisis catalizada por ácido de Suc (Steinbach *et al.*, 2018). Así mismo, los rendimientos de Glc y Frc alcanzaron el 90%, lo que sugiere que la reacción de la niversión de la sacarosa es muy selectiva.

Por el contrario, los experimentos A, B y C mostraron un importante inconveniente en el rendimiento de HMF. El experimento A, Figura 1-A, tuvo una hidrólisis completa de Suc pero un bajo rendimiento de HMF (0,8 mol %). Este bajo rendimiento podría atribuirse a la ausencia de catalizador. Trabajos anteriores han afirmado que la ruptura no catalizada del enlace glicosídico de la sacarosa (0,05 M a 25 °C) podría llevar, incluso, cientos de años (Wolfenden y Yuan, 2008). Wolfenden y Yuan (2008), demostraron que la velocidad de reacción aumentaba exponencialmente con la temperatura, alcanzando una constante de velocidad de reacción para la hidrólisis a 150 °C entre  $\log^{-4} y \log^{-5} s^{-1}$ . En este sentido, la velocidad de hidrólisis de Suc en el experimento A (Figura 1-A), parece ser que es aún insuficiente para alcanzar la concentración crítica de hexosas y producir un rendimiento significativo de HMF. El experimento B, mostrado en la Figura 1-B, muestra la menor conversión de sacarosa alcanzada en este estudio. A pesar de que se ha informado de que el DMSO combinado con la radiación de microondas mejora la conversión de hexosas en HMF, comparado con el agua pura (experimento A), el experimento B mostró una menor conversión de Suc (Figura 1-A y 1-B). La diferencia podría deberse a que el DMSO aumenta la solvatación de  $H^+$  en  $H_3O^+$ , disminuyendo la disponibilidad de protones, afectando negativamente a la inversión de la sacarosa (Mandal, Das v Kundu, 1985). Por lo tanto, el bajo rendimiento de hexosas en el experimento B también implica un bajo rendimiento de HMF (Figura 1-B).

El SBM en el experimento C contenía un 4,5% p/v de betaína emulando su concentración en las melazas de remolacha. Delbecq *et al.* (2017) demostraron que la betaína, combinada con el FA, pueden actuar sinérgicamente como catalizador homogéneo en la conversión de Frc y Glc en HMF, impidiendo su degradación (Delbecq, Wang y Len, 2017). Parece ser que la presencia del FA, un disolvente prótico polar, dona protones para la descomposición de Suc, pero la betaína conduce a una contracción y simetrización de las moléculas reactivas que polarizan los puentes H (Han *et al.*, 2016). A pesar de estos antecedentes, la hidrólisis de la sacarosa en el experimento C no fue tan alta como se esperaba, mostrando una producción marginal de HMF, posiblemente debido a un déficit de protones.

El rendimiento máximo de HMF alcanzado en los experimentos realizados fue de 22,4 mol%, correspondiente al experimento E (Figura 1-E) a los 90 min de tratamiento. Este rendimiento es mayor que el reportado en la literatura para la producción de HMF a partir de una solución acuosa de sacarosa realizada en una ventana de temperatura análoga y en el mismo periodo (Tan-Soetedjo *et al.*, 2017; Howard *et al.*, 2018; Steinbach *et al.*, 2018).

El uso de Dowex ® 50WX8 en el experimento D acelera la formación de HMF entre los experimentos. Sin embargo, un aumento de la temperatura de reacción de 150 (experimento D) a 170 °C en el experimento E (sin catalizador ácido) conduce a una conversión del 100% de Suc y a una mayor cantidad de HMF, pero, a una velocidad de reacción más lenta. Las condiciones de agua subcrítica alcanzadas en el experimento E pueden explicar este comportamiento. El agua subcrítica puede favorecer la generación de protones in situ que reaccionan con el FA generado por la degradación parcial del HMF (Ranoux et al., 2013; Ma et al., 2015). También es fundamental considerar la radiación de microondas, porque proporciona calor instantáneo y homogéneo, que excita las moléculas de agua favoreciendo las colisiones intermoleculares, generando velocidades de reacción más rápidas (Dallinger y Kappe, 2007; Antonetti, Melloni, Licursi, Fulignati, Ribechini, Rivas, Parajó, et al., 2017; Howard et al., 2018; Ji et al., 2018).

Frc, Glc y HMF fueron los intermediarios más abundantes de la conversión de Suc mediante este tratamiento térmico. Como se esperaba, Frc fue más reactiva que Glc (Figuras 1-D y 1-E), estos resultados se encuentran de acuerdo con estudios reportados cinéticos previamente sobre la conversión individual de hexosas (Tan-Soetedjo et al., 2017; Steinbach et al., 2018). La Figura 1-D muestra que la concentración de LA aumenta proporcionalmente a medida que disminuye la concentración de HMF. El rendimiento máximo de LA mostrado en la Figura 1-D fue de 3,9 mol%, lo concuerda con resultados reportados que previamente (0-3,7 mol%) para la producción de LA a partir de hexosas utilizando catalizadores sólidos (Morales et al., 2014). La Figura 1-E muestra un comportamiento similar al del experimento D; sin embargo, la concentración de LA aumentó continuamente durante el tiempo de reacción. Estos resultados confirman que, a un tiempo de reacción prolongado, el HMF se rehidrata y luego se convierte en LA y en otros productos como el FA,

como se ha sugerido en varios estudios cinéticos del HMF (Assary *et al.*, 2011; Tan-Soetedjo *et al.*, 2017; Steinbach *et al.*, 2018; Villanueva y Marzialetti, 2018).

#### Análisis de la cinética de síntesis del HMF asistido por microondas

La Figura 2 muestra una ruta de reacción propuesta, denominada cinética general de reacción (CRG), utilizada para modelar los datos experimentales. La vía de reacción se basó en varios estudios publicados sobre la conversión de Suc, Glc o Frc en HMF y subproductos (Van Putten *et al.*, 2013; Fachri *et al.*, 2015; Tan-Soetedjo *et al.*, 2017; Howard *et al.*, 2018; Villanueva y Marzialetti, 2018).



Figura 2. Cinética general de reacción (CRG) propuesta para la conversión de sacarosa en HMF y LA. Las letras S, F, G, H y L, representan sacarosa, fructosa, glucosa, HMF y LA, respectivamente, bp es para subproductos y 2G para dímeros de glucosa.

El mecanismo de reacción propuesto comienza con la inversión de la sacarosa, como se muestra en la Ecuación 3.

$$C_{11}H_{22}O_{11}+H_2O \rightarrow 2*C_6H_{12}O_6$$
 (3)

La inversión de la sacarosa se representa como una reacción de pseudo primer orden (Ecuación 4):

$$R_{Suc} = k[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O][H^+]$$
(4)  
= k([C\_6H\_{12}O\_6]\_{Frc}[C\_6H\_{12}O\_6]\_{Glc}[H^+])

Asumiendo que las concentraciones de protones y agua en el medio no cambian con el tiempo, la velocidad de reacción se expresa como en la Ecuación 5:

$$R_{Suc} = k[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O][H^+] = -k_{IS}[Suc]$$
(5)

Donde  $k_{1S}$  es la constante aparente de inversión de la Suc, y [*Suc*] es la concentración de Suc.

De forma análoga a la reacción de inversión de la Suc, el modelo propuesto asume que todas las reacciones siguen una reacción de pseudo-primer orden representada matemáticamente por las ecuaciones diferenciales (Ec. 6-9).

$$d[Frc]/dt = k_{IS}[Suc] - k_{IF}[Frc] - k_{2F}[Frc]$$
(6)

$$d[Glc]/dt = k_{IS}[Suc] - k_{IG}[Glc] - k_{2G}[Glc] - (7)$$

 $k_{3G}[Glc]$ 

$$d[HMF]/dt = k_{IF}[Frc] + k_{IG}[Glc] -$$
(8)

 $k_{1H}[HMF] - k_{2H}[HMF]$ 

$$d[LA]/dt = k_{1H}[HMF] \tag{9}$$

Donde  $k_{IF}$ ,  $k_{IG}$  y  $k_{IH}$  son la constante aparente de la deshidratación de Frc, la deshidratación de Glc y la rehidratación del HMF, respectivamente;  $k_{2F}$ ,  $k_{2G}$  y  $k_{2H}$  son la constante aparente de la condensación de Frc, Glc y HMF, respectivamente; y  $k_{3G}$  es la constante aparente de la dimerización de la glucosa. Además, [Frc], [Glc], [HMF] y [LA] son la concentración de Frc, Glc, HMF y LA, respectivamente.

Luego, las condiciones iniciales para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales se representan en las ecuaciones 10 a 14.

$$[Suc]_0 = 0.8 \text{ M} \tag{10}$$

$$[Frc]_0 = 0 \tag{11}$$

$$[Glc]_0 = 0 \tag{12}$$

$$[HMF]_0 = 0 \tag{13}$$

$$[LA]_0 = 0 (14)$$

Asimismo, para la inversión de Suc, este modelo incluye la conversión independiente de Frc y Glc en HMF y subproductos (huminas) (Fachri *et al.*, 2015), la conversión del HMF en LA, FA y productos de condensación (Figura 2).

Se utilizó la rutina Runge-Kutta de cuarto orden para ajustar los datos experimentales a la CRG utilizando el software MS Excel. Como se muestra en la Tabla 2, la CRG describió fácilmente las transformaciones que ocurrieron en el experimento D (Figura 1-D). Los experimentos A, B, C y E, necesitaron ajustes en el mecanismo de la reacción. Estos ajustes incluyeron la eliminación consecutiva de las reacciones menos probables y de la optimización de las constantes cinéticas hasta obtener un modelo que representara mejor cada experimento. Este enfoque permitió obtener dos mecanismos de reacción adicionales, una cinética de reacción corta (CRC, en la Figura 3) y una cinética de reacción autocatalizada (CRA, en la Figura 4). Estos ajustes se realizaron mediante la optimización de las constantes cinéticas minimizando el valor SSE (suma de los errores estimados al cuadrado) del modelo ajustado.

Tabla 2. Constantes cinéticas calculadas para la inversión de sacarosa, síntesis de 5hidroximetilfurfural (HMF), y rehidratación de HMF en ácido levulínico y fórmico.

Contante	Experimento				
cinética	А	В	С	D	Е
k <sub>1s</sub>	0,01382	0,00619	0,01009	1,03538	0,14696
k <sub>1F</sub>	0,00074	0,00058	0,00030	0,02017	0,01268
k <sub>1G</sub>	0,00008	0,00000	0,00000	0,00237	0,00432
<b>k</b> 1H	n.d. Þ	n.d.	n.d.	0,00150	0,00159
k <sub>2F</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	0,02276	n.d.
<b>k</b> 2G	n.d.	n.d.	n.d.	0,00001	n.d.
k <sub>2H</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	0,01809	0,01630
kзн	n.d.	n.d.	n.d.	0,00450	n.d.
R <sup>2</sup> a	0,943	0,980	0,959	0,957	0,956

<sup>a</sup>: Coeficiente de determinación

<sup>c</sup>: no determinado

Los datos de los experimentos A, B y C se ajustaron bien al modelo CRC (Figura 3) en el cual se eliminaron las constantes cinéticas relacionadas con la degradación del HMF (k1H y k2H), la dimerización de la glucosa (k3G) y la formación de subproductos a partir de las hexosas (k<sub>2G</sub> y k<sub>2F</sub>). Este cambio al modelo inicial propuesto (CRG) fue conveniente porque, en los experimentos A, B y C, no se detectó LA. Por lo tanto, dado que la degradación de HMF en LA fue marginal, la concentración de HMF aumentó ligeramente durante los experimentos (Figura 1-A, Figura 1-B y Figura 1-C), y no se observó la formación de subproductos sólidos. Así, el modelo SRM no considera las reacciones asociadas a la rehidratación del HMF ni la producción de subproductos sólidos. Este comportamiento podría explicarse por un exceso de sacarosa sobre los protones disponibles, derivando en una inversión lenta de Suc.



Figura 3. Cinética corta de reacción (CRC) propuesta para la conversión de sacarosa en condiciones no catalíticas a 150 °C. Las letras S, F, G y H representan sacarosa, fructosa, glucosa, HMF, respectivamente.

Las constantes cinéticas resumidas en la Tabla 2 indican que la reacción de inversión de Suc, catalizada por el Dowex 50WX8 (k1S) (experimento D), fue la más rápida, diez veces más rápida que la reacción no catalizada a 170 °C (experimento E), seguida por la conversión del HMF en subproductos (Figura 1-D). La constante cinética para la de Glc conversión en HMF  $(k_{1G})$ fue aproximadamente diez veces menor que la conversión de Frc en HMF (k<sub>1F</sub>) (experimento D). Lamentablemente, la presencia del Dowex 50WX8 propició una rápida conversión de HMF a LA; las constantes cinéticas estimadas muestran que el rendimiento y la selectividad del HMF tienden a disminuir a medida que aumenta el tiempo de reacción (Figura 1-D). A diferencia de los experimentos A, B y C, el experimento D se ajusta adecuadamente a la CRG (Figura 2).

Por otra parte, la constante  $k_{1F}$  en el experimento E fue tres veces menor que  $k_{1G}$ , de acuerdo con publicaciones anteriores, la conversión catalítica de azúcares en HMF no sólo aumenta la reactividad de la Frc sino que también favorece las reacciones de degradación de la Glc en subproductos (Tan-Soetedjo *et al.*, 2017). Además, en la primera aproximación, el experimento E no se ajustaba adecuadamente a la CRG. Al eliminar todas las reacciones de la fructosa y la glucosa ( $k_{2F}$  y  $k_{2G}$ , respectivamente) hacia los subproductos se logró un mejor ajuste ( $R^2 > 0.95$ ). En consecuencia, la Figura 4 muestra la cinética de reacción (CRN) propuesto para la conversión no catalizada de sacarosa en HMF y LA (experimento E)



Figura 4. Cinética de reacción no catalizada (CRG) propuesta para la conversión de sacarosa en HMF y LA en condiciones no catalíticas a 170 °C. Las letras S, F, G, H y L, representan sacarosa, fructosa, glucosa, HMF y LA, respectivamente y bp es para subproductos.

El experimento D muestra una conversión más rápida de la Frc en HMF ( $k_{1F}$ ), pero el experimento E fue mejor en la conversión de la glucosa en HMF y más lento para la reacción de degradación del HMF (Tabla 2).

Los datos experimentales sugieren que la mejor condición de reacción para producir melaza enriquecida con HMF, entre todas las condiciones evaluadas, es el experimento E. La inversión no catalizada de la sacarosa a 170 °C durante 90 minutos, asistida por la tecnología de microondas, es un proceso respetuoso con el medio ambiente y más sostenible debido a que se evita agregar catalizadores a la reacción.

#### 4. Conclusiones

Nuestra investigación analizó la viabilidad de emplear el tratamiento MASW para la síntesis de HMF en melaza de remolacha azucarera empleando SBM. En este sentido, se llevaron a cabo varios tratamientos con MASW en la SBM para sintetizar Los resultados obtenidos de estos HMF. experimentos revelaron que, en muestras que sólo contenían Suc, un tratamiento con MASW a 170°C durante 90 min fue suficiente para obtener el mejor rendimiento de HMF evitando el uso de catalizadores. Este trabajo también mostró que la adición de otros componentes, como betaína, compuesto contenido en la melaza de remolacha azucarera, resulta ser contraproducente para la producción de HMF, dado que dificulta la hidrólisis de Suc.

Estudios posteriores deben incluir la adición de otros componentes de la melaza de remolacha, como ácidos orgánicos y minerales, con la finalidad de diseñar un proceso de valorización adecuado para su aplicación en biorrefinerías de la industria azucarera.

#### 5. Referencias

Abdilla-Santes, R. M. *et al.* (2021) *5-Hydroxy-2-Methylfurfural from Sugar Beet Thick Juice: Kinetic and Modeling Studies*, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 9(7), pp. 2626–2638. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c06579.

Abu Tayeh, H. *et al.* (2016) *Subcritical hydrothermal pretreatment of olive mill solid waste for biofuel production*, Bioresource Technology. Elsevier Ltd, 199, pp. 164–172. doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.138.

Agustina, D. et al. (2013) Production of 5hydroxymethyl Furfural from Sugarcane BagasseUnder Hot Compressed Water, Procedia Earth and Planetary Science. Elsevier B.V., 6, pp. 441–447. doi: 10.1016/j.proeps.2013.01.058.

Antonetti, C., . *et al.* (2017) *Microwave-assisted dehydration of fructose and inulin to HMF catalyzed by niobium and zirconium phosphate catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental. Elsevier B.V., 206, pp. 364–377. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.01.056.

Assary, R. S. et al. (2011) Mechanistic Insights into the Decomposition of Fructose to Hydroxy Methyl Furfural in Neutral and Acidic Environments Using High-Level Quantum Chemical Methods, The Journal of Physical Chemistry B. Royal Society of Chemistry, 115(15), pp. 4341–4349. doi: 10.1021/jp1104278.

Dallinger, D. y Kappe, C. O. (2007) *Microwaveassisted synthesis in water as solvent*, Chemical Reviews, 107(6), pp. 2563–2591. doi: 10.1021/cr0509410.

Delbecq, F., Wang, Y. T. y Len, C. (2017) Various carbohydrate precursors dehydration to 5-HMF in an acidic biphasic system under microwave heating using betaine as a co-catalyst, Molecular Catalysis. Elsevier B.V., 434, pp. 80–85. doi: 10.1016/j.mcat.2017.02.037.

Esmaeili, N. *et al.* (2016) *HMF synthesis in aqueous and organic media under ultrasonication, microwave irradiation and conventional heating,* Korean Journal of Chemical Engineering, 33(6), pp. 1964–1970. doi: 10.1007/s11814-016-0031-8.

Fachri, B. A. *et al.* (2015) "Experimental and modelling studies on the uncatalysed thermal conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid", *Sustainable Chemical Processes.* Springer International Publishing, 3(1), pp. 1–11. doi: 10.1186/s40508-015-0035-4.

Filipčev, B. *et al.* (2016) *Sugar beet molasses as an ingredient to enhance the nutritional and functional properties of gluten-free cookies*, International Journal of Food Sciences and

Nutrition, 67(3), pp. 249–256. doi: 10.3109/09637486.2016.1157140.

Ganado, R. J. J., Yu, D. E. C. y Franco, F. C. (2019) *Microwave-Assisted Conversion of Simple Sugars and Waste Coffee Grounds into 5-Hydroxymethylfurfural in a Highly Aqueous DMSO Solvent System Catalyzed by a Combination of Al(NO3)3 and H2SO4*, Industrial and Engineering Chemistry Research. doi: 10.1021/acs.iecr.9b03000.

Gomes, F. N. D. C. et al. (2015) Production of 5hydroxymethylfurfural (HMF) via fructose dehydration: Effect of solvent and salting-out, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 32(1), pp. 119–126. doi: 10.1590/0104-6632.20150321s00002914.

Guo, W., Heeres, H. J. y Yue, J. (2020) Continuous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using a combination of AlCl3 and HCl as catalyst in a biphasic slug flow capillary microreactor, Chemical Engineering Journal. Elsevier, 381(September 2019), p. 122754. doi: 10.1016/j.cej.2019.122754.

Han, X. et al. (2016) Preparation and application of molasses-based porous carbon spheres for supercapacitor electrodes, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao/Chemical Journal of Chinese Universities, 37(6), pp. 1135–1139. doi: 10.7503/cjcu20150874.

Howard, J. et al. (2018) Conversion of Sugar Cane Molasses to 5-Hydroxymethylfurfural Using Molasses and Bagasse-Derived Catalysts, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 6(4), pp. 4531–4538. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02746.

Ji, T. et al. (2017) Enhancing Energy Efficiency in Saccharide-HMF Conversion with Core/shell Structured Microwave Responsive Catalysts, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 5(5), pp. 4352–4358. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b00414.

Ji, T. et al. (2018) Structurally tuning microwave absorption of core/shell structured CNT/polyaniline catalysts for energy efficient saccharide-HMF conversion, Applied Catalysis B: Environmental. Elsevier, 220(May 2017), pp. 581– 588. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.08.066.

Jia, X. et al. (2019) Functionalized zeolite-solvent catalytic systems for microwave-assisted dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural, Microporous and Mesoporous Materials. Elsevier, 284(April), pp. 43–52. doi: 10.1016/j.micromeso.2019.04.022.

Krawielitzki, S. (2020) AVA Biochem, Pioneer in Industrial Biobased Furan Chemistry, Chimia, 74(10), pp. 776–778. doi: 10.2533/CHIMIA.2020.776. Li, M. et al. (2020) Synthesis of 5-HMF from an ultrasound-ionic liquid pretreated sugarcane bagasse by using a microwave-solid acid/ionic liquid system, Industrial Crops and Products, 149(March). doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112361.

Ma, H. et al. (2015) Autocatalytic Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose-Based Carbohydrates in a Biphasic System and Its Purification, Industrial and Engineering Chemistry Research, 54(10), pp. 2657–2666. doi: 10.1021/ie504791x.

Mandal, U., Das, K. y Kundu, K. K. (1985) *Kinetic* solvent effects on acid-catalyzed hydrolysis of sucrose in aqueous mixtures of some protic, aprotic, and dipolar aprotic solvents, Canadian Journal of Chemistry, 64(8), pp. 1638–1642. doi: 10.1139/v86-270.

Morales, G. et al. (2014) Sulfonic acid heterogeneous catalysts for dehydration of C 6 monosaccharides to 5 - hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide, Chinese Journal of Catalysis. Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, 35(5), pp. 644–655. doi: 10.1016/S1872-2067(14)60020-6.

Muranaka, Y. et al. (2020) 5-Hydroxymethylfurfural Synthesis from Monosaccharides by a Biphasic Reaction-Extraction System Using a Microreactor and

*Extractor*, ACS Omega, 5(16), pp. 9384–9390. doi: 10.1021/acsomega.0c00399.

Ordomsky, V. V. et al. (2012) Fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over solid acid catalysts in a biphasic system, ChemSusChem. Wiley-Blackwell, 5(9), pp. 1812–1819. doi: 10.1002/cssc.201200072.

Plazl, I., Leskovšek, S. y Koloini, T. (1995) *Hydrolysis of sucrose by conventional and microwave heating in stirred tank reactor*, The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal, 59(3), pp. 253– 257. doi: 10.1016/0923-0467(94)02953-9.

Van Putten, R. J. *et al.* (2013) *Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources,* Chemical Reviews, 113(3), pp. 1499–1597. doi: 10.1021/cr300182k.

Ranoux, A. *et al.* (2013) "5-Hydroxymethylfurfural Synthesis From Hexoses Is Autocatalytic", *ACS Catalysis*, 3(4), pp. 760–763. doi: 10.1021/cs400099a.

Šarić, L. Ć. et al. (2016) Sugar beet molasses: properties and applications in osmotic dehydration of fruits and vegetables, Institute of Food Technology, 43(2), pp. 135–144. doi: 10.5937/FFR1602. Steinbach, D. et al. (2018) Sucrose is a promising feedstock for the synthesis of the platform chemical hydroxymethylfurfural, Energies, 11(3). doi: 10.3390/en11030645.

Tan-Soetedjo, J. N. M. et al. (2017) Experimental and Kinetic Modeling Studies on the Conversion of Sucrose to Levulinic Acid and 5-Hydroxymethylfurfural Using Sulfuric Acid in Water, Industrial and Engineering Chemistry Research, 56(45), pp. 13228–13239. doi: 10.1021/acs.iecr.7b01611.

Tomaszewska, J. et al. (2018) Products of sugar beet processing as raw materials for chemicals and biodegradable polymers, RSC Advances, 8(6), pp. 3161–3177. doi: 10.1039/c7ra12782k.

Villanueva, N. I. y Marzialetti, T. G. (2018) Mechanism and kinetic parameters of glucose and fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over solid phosphate catalysts in water, Catalysis Today. Elsevier, 302(May 2017), pp. 100–107. doi: 10.1016/j.cattod.2017.04.049.

Wagh, A. S. y Pawar, H. S. (2020) An Efficient Heterogeneous Acid Catalyst DIC A T-1 for One-Pot Conversion of Sucrose into 5(*Hydroxymethyl*)*furfural*, Energy & Fuels, 34(8), pp. 9643–9653. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c01374.

Weingarten, R. *et al.* (2012) *Kinetics and reaction engineering of levulinic acid production from aqueous glucose solutions*, ChemSusChem, 5(7), pp. 1280–1290. doi: 10.1002/cssc.201100717.

Wolfenden, R. y Yuan, Y. (2008) *Rates of* spontaneous cleavage of glucose, fructose, sucrose, and trehalose in water, and the catalytic proficiencies of invertase and trehalas, Journal of the American Chemical Society, 130(24), pp. 7548–7549. doi: 10.1021/ja802206s.

Yemiş, O. y Mazza, G. (2012) *Optimization of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production from wheat straw by a microwave-assisted process*, Bioresource Technology, 109, pp. 215–223. doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.031.

Zhou, J. et al. (2015) Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in an advanced single-phase reaction system consisting of water and 1,2-dimethoxyethane, RSC Advances. Royal Society of Chemistry, 5(102), pp. 84014–84021. doi: 10.1039/c5ra18824e.

## 41TCQA - Isótopos Estables de Carbono como Proxy de Estrés Hídrico: Tendencias en Vides de Mendoza

# Carbon Stable Isotopes as Water Stress Proxy: Trends in Vineyards from Mendoza

Irene Carbajal Ramos<sup>1</sup>, Armando Dauverné<sup>2</sup>, Gabriel Nahuel<sup>3</sup>, Silvia Clavijo<sup>1</sup>, María Silvina Cabeza<sup>1,4</sup>, Gisela Quiroga<sup>1,2</sup>

- 1. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria. Universidad Nacional de Cuyo. San Rafael (Mza.)
- 2. Laboratorio de Isótopos Estables en Ciencias Ambientales (UTN & CONICET). Av. Urquiza 315, San Rafael (Mza.)
- 3. INTA, Estación Experimental Rama Caída; El Vivero s/N°, San Rafael (Mza.)
- 4. CONICET. Sede Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria. Universidad Nacional de Cuyo. San Rafael (Mza.)

#### Resumen

En la provincia de Mendoza, ante el cambio climático, restricciones de agua y diversas estrategias de riego; es necesario contar con indicadores confiables del estado hídrico de las vides.

Nuestro estudio tiene como objetivo cotejar mediante el uso de isótopos estables el  $\delta$ 13C con potenciales hídrico foliar de pre amanecer ( $\Psi$ pd) y mediodía ( $\Psi$ md). Se trabajó sobre un viñedo Vitis vinífera L.cv Malbec, con riego por goteo 100% ETc. El diseño experimental quedó definido con cinco tratamientos: (TE), Testigo; (NG), antigranizo negra instalación grembiule; (PG), perla instalación grembiule; (NM), negra instalación grembiule modificado y (PM), perla instalación grembiule modificado. Durante la etapa envero-cosecha 2020, se registraron diez mediciones de potencial hídrico pre amanecer y once de mediodía. Se procesaron los datos, y se analizaron a partir de medias por tratamiento. En cosecha, se conformaron muestras de 50 bayas por parcela, se deshidrataron y redujeron el tamaño para procesar 3+/- 0,5µg. Se midió  $\delta$ 13C por parcela con espectrómetro de masas.

A partir del análisis de resultados, no se obtuvo modelo de regresión final en los rangos operativos. La interpretación de los umbrales, determinó que el cultivo había presentado restricción hídrica ausente a leve, por ambas metodologías, conclusiones coherentes con la estrategia de riego.

Palabras clave: estado hídrico, vides, isótopos estables, Mendoza

#### Abstract

In the province of Mendoza, faced with climate change, water restrictions and various irrigation strategies; It is necessary to have reliable indicators of the water status of the vines.

Our study proposes to work with stable isotopes, to compare the  $\delta$ 13C with foliar water potentials of pre-dawn ( $\Psi$ pd) and noon ( $\Psi$ md). We worked on a Vitis vinifera L. cv Malbec vineyard, with drip irrigation 100% ETc. The experimental design was defined with five treatments: (TE), Control; (NG), anti-hail black grembiule installation; (PG), pearl grembiule installation; (NM), black modified grembiule installation and (PM), pearl modified grembiule installation. During the 2020 veraison-harvest stage, ten pre-dawn and eleven midday water potential measurements were recorded. The data were processed and analyzed from means per treatment. At harvest, samples of 50 berries per plot were formed, dehydrated and reduced in size to process 3 +/- 0.5µg.  $\delta$ 13C was measured per plot with mass spectrometer.

From the analysis of the results, no final regression model was obtained in the operating ranges. The interpretation of the thresholds determined that the crop had presented mild or absent water restriction, by both methodologies, conclusions consistent with the irrigation strategy.

Keywords: water stress, vineyards, stable isotopes, Mendoza.

#### 1. Introducción

El cambio climático lleva a nuestra sociedad a la necesidad de desarrollar técnicas para mitigar los problemas que surgen de nuevos escenarios. En la región de Cuyo, el clima es árido, continental y típicamente templado, con un registro promedio de precipitación de 200 mm en Mendoza y 100 mm en San Juan. La actividad agropecuaria depende del sistema de riego, con agua captada de ríos y de acuíferos, cuyos caudales son abastecidos por los deshielos de alta montaña. Durante los últimos 10 años, la región viene sufriendo una disminución paulatina del caudal de sus ríos, fruto del calentamiento global y la reducción nívea, llegando en el caso de Mendoza, según datos del Departamento General de Irrigación (DGI), a la peor situación hídrica de los últimos 33 años, con un 30% menos de agua que el promedio histórico (Galmarini, 2020), que se manifiesta en una disminución de agua para el riego de cultivos. La crisis hídrica con caudales mínimos históricos y con perspectiva de no mejorar en los próximos años, fomenta como medida de mitigación, el desarrollo de técnicas que permitan el ahorro y uso eficiente del agua de riego (Ciancaglini et al., 2015). El déficit hídrico afecta la productividad y origina diversas respuestas en los cultivos, como mecanismos de protección para la preservación de la turgencia y contenido de agua a nivel celular, tales como: ajustes variaciones estomáticos, de conductancia 0 hidráulica, de área foliar y de elasticidad de los tejidos (Vila et al., 2013). Las plantas responden al impacto de las tensiones ambientales. particularmente el calor y la seguía, por cambios en la fotosíntesis y metabolismo, que se reflejan en la composición del isótopo de carbono ( $\delta^{13}$ C) de los tejidos y la estequiometría de metabolitos primarios y secundarios (Spangenberg et al., 2020).

En la provincia de Mendoza, la vitivinicultura es una de las principales actividades económicas (Fruitos et al., 2018). Este proyecto tiene el objeto de explorar herramientas analíticas que faciliten la cuantificación del estado hídrico de los viñedos. Malbec (*Vitis vinífera* L.cv Malbec) es altamente sensible a la deficiencia de agua y también

Nos proponemos evaluar el potencial de la discriminación de isótopos estables como instrumento de medición del estado hídrico de las cepas, y comparar esta metodología con el potencial hídrico foliar de pre amanecer y mediodía; de acuerdo a técnica Schölander. Este método determina las relaciones hídricas de los tejidos vegetales con aplicación en condiciones de campo (Busso, 2008) y es la variable más utilizada para la

es la variedad de uva tinta más importante de la vitivinicultura argentina (González et al., 2019). Ante el cambio climático, por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar marcadores de la tensión temprana del agua en las plantas para optimizar la gestión hídrica y reducir los efectos adversos en el rendimiento de los cultivos. En este contexto, exploramos el potencial de los valores de  $\delta^{13}$ C, como indicador temprano de déficit de agua.

Las variaciones en los valores de  $\delta^{13}$ C de la planta revelan la respuesta de las mismas a las condiciones ambientales globales y locales (Farquhar et al., 1982; Brugnoli et al., 1988; Cernusak et al., 2013). El mecanismo fisiológico que subyace a la hoja  $\delta^{13}$ C en el enriquecimiento en las plantas deficientes en agua se atribuye a la regulación negativa de la conductancia estomática (GS) y el aumento de la eficiencia del uso del agua (WUE) (Farquhar et al., 1982, 1989). Una de las metodologías de evaluación del estatus hídrico vegetal es a través del análisis de la composición isotópica de carbono (C), que se expresa en términos de  $\delta$  13C en unidades de partes por mil o ‰ (Werner et al., 2012). La misma se basa en que cuando las plantas no tienen limitantes hídricas mantienen sus estomas abiertos, por lo cual la tasa de ingreso de CO<sub>2</sub> a la planta será máxima. Bajo estas condiciones, el CO<sub>2</sub> de la cavidad estomática estará enriquecido en <sup>12</sup>C respecto al aire, ya que el isótopo pesado (<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>) presenta una menor velocidad de difusión que el liviano (<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>) (Farquhar et al., 1989). Además, durante la fotosíntesis de plantas C<sub>3</sub> la enzima carboxilante RUBISCO (ribulosa-1.5bisfosfato carboxilasa/oxigenasa) también discrimina en contra del isótopo pesado (13C). En cambio, cuando hay déficit hídrico, los estomas se cierran, cesa el flujo de CO<sub>2</sub> y la enzima RUBISCO utiliza una mayor proporción de <sup>13</sup>C (Brüggemann et al., 2011). Por lo tanto, las plantas tienden a enriquecerse en <sup>13</sup>C a medida que aumenta el nivel de déficit hídrico. Estas relaciones entre el valor de  $\delta^{13}$ C de la planta y su estatus hídrico han sido útiles para revelar los mecanismos que permiten a las distintas especies ajustar su metabolismo para competir mejor y sobrevivir en determinados ambientes (Ehleringer v Cooper, 1988; Ehleringer, 1993).

evaluación del estado del agua en las plantas (Williams y Araujo, 2002; Schultz, 2003).

#### 2. Materiales y métodos

El trabajo consta de dos líneas, por una parte, la medición de potencial hídrico foliar y por otro la medición de los valores de isótopos estables de C y N. Para esto se armó un diseño de muestreo. El ensayo se llevó a cabo en la Estación Experimental

Agropecuaria (EEA) de Rama Caída, San Rafael, Mendoza, Argentina; perteneciente al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) y laboratorio LIECA-UTN Facultad Regional San Rafael. El sitio experimental se encuentra ubicado en calle El Vivero s/N° (San Rafael, Mendoza). Se muestreó vid varietal cv. Malbec sobre pie franco, dispuestos en veinticinco hileras de ciento dos metros de longitud. El sistema de conducción utilizado es espaldero alto con sistema de poda en cordón bilateral pitoneado. El marco de plantación es de 2.5 m entre hileras con orientación norestesuroeste (24° 8' 45.46" de inclinación) v 1.50 m entre plantas. La poda se realiza a ocho pitones con dos vemas por planta. El sistema de riego por goteo. El diseño experimental se definió de acuerdo a la homogeneidad de plantas en el viñedo, basado en el peso de poda. Se estableció trabajar en bloques aleatorios con cinco tratamientos de ensavos, de acuerdo a: Tratamiento 1 (TE), Testigo (sin protección antigranizo); Tratamiento 2 (NG), Malla antigranizo Negra, instalada en sistema grembiule; Tratamiento 3 (PG), Malla antigranizo Perla, instalada en sistema grembiule; Tratamiento 4 (NM), Malla antigranizo Negra, instalada en sistema grembiule modificado y Tratamiento 5 (PM), Malla antigranizo Perla, instalada en sistema grembiule modificado. Cada tratamiento está conformado por cinco unidades experimentales de quince cepas cv. Malbec. Al inicio de envero, se procedió a marcar con cinta las plantas en las cuales se iban a realizar los ensavos de muestreo de baya y hojas. Dentro de cada parcela, se eligieron cinco individuos sanos de las borduras, derecha e izquierda, de forma tal de minimizar los tiempos de recorrido. Se diagramó un recorrido con seis entradas, a fin de reducir tiempos de muestreo, orientación oeste-este. Para la determinación del potencial hídrico, se seleccionó una hoja madura, sana, de la zona media y asoleada por planta, de acuerdo al diagrama de recorrido. Se cortó y trasladó rápidamente en doble bolsa, transparente y negra, al resguardo de la luz

A partir de la aplicación de modelos matemáticos y físicos, se procesaron los registros de potencial hídrico foliar de pre-amanecer y mediodía, con el fin de poder relacionarlos con datos puntuales de  $\delta^{13}$ C de las mismas unidades experimentales.

Por último, se trabajó con softwares informáticos (Excel, Infostat) con el fin de verificar la existencia de correlación entre los datos de potencial hídrico foliar y  $\delta^{13}$ C a partir del cotejo de los valores del coeficiente de Pearson y covarianza de las funciones resultantes. Se analizó la variabilidad de los datos, a partir de gráficos de barras de error, para analizar la precisión de las determinaciones.

#### 3. Resultados y Discusión

asegurando el cierre de los estomas de la hoja. En la mesa de medición, se recortó el pecíolo. Se midió el potencial hídrico foliar de acuerdo a la técnica Schölander, en pre-amanecer, mediodía y curva diaria. El procedimiento se realizó en el período de 1,25 horas desde la primera a la última medición. Los resultados obtenidos, se registraron en una planilla de campo, y posteriormente se cargaron en base de datos Excel.

Para la medición de los isótopos estables se manipuló el material vegetativo con guantes de nitrilo para evitar contaminación cruzada. La muestra se conformó de 50 bayas con pedicelo, seleccionando 10 bayas por planta ubicadas en parte superior, media e inferior del racimo. El material se almacenó en bolsa rotulada con número de parcela en conservadora previo al registro de peso. Luego se unificó el largo del pedicelo. Se colocaron en horno de deshidratación a 55 °C y caudal de aire transversal, 19 Hz, durante 187 horas hasta registrar peso constante y actividad acuosa promedio de 0,28. La molienda de las mismas se realizó en molino de café Moulinex de acero inoxidable, con capacidad de 50 gramos, 180 watts; y se envasaron en bolsas estériles con cierre hermético. La determinación de  $\delta^{13}$ C, se llevó a cabo en el Laboratorio de Isótopos Estables en Ciencias Ambientales (UTN-FRSR & CONICET). Para la medición de isótopos estables, se pesó 3+/- 0,5µg de muestra en balanza analítica Mettler Toledo AT20 10/2 ug sobre microcápsula de estaño 6x4 mm de 97,5% de pureza. La medición se realizó con los valores de  $\delta^{13}$ C, y se calcularon utilizando el estándar V-PDB, mientras que el de  $\delta^{15}$ N se calcula con el estándar AIR (Samec *et al.* 2019). Las mediciones se obtuvieron con un espectrómetro de masas de flujo continuo Thermo Scientific DELTA V acoplado vía ConFlo IV al Analizador Elemental Flash 2000. Para este equipo la precisión analítica es de 0,1‰ para las relaciones isotópicas de carbono (V-PDB).

El nivel de déficit hídrico en las plantas se puede cuantificar utilizando potencial hídrico ( $\Psi$ ), el cual refleja la tensión en la savia del xilema (Dayer et al., 2020). De acuerdo a los registros, los resultados de potencial hídrico foliar medios para pre amanecer (\Ppd) y potencial hídrico foliar mediodía (\Pmd), se determinaron a partir del registro por parcela, de diez v once mediciones respectivamente, durante el período envero-cosecha de la temporada 2020 (Tabla 1). Los valores máximos y mínimos, correspondientes son: (-0.19, -0.28 MPa) \Ppd, (-1.19, -1.34 MPa)  $\Psi$ md y (-26.27, -27.63 ‰)  $\delta^{13}$ C. Es un rango operativo acotado, de acuerdo a trabajos realizados en sistemas de manejo de riego con gradualidad del estrés hídrico a partir de porcentaje variable del ETc, reportados en Gaudillere et al. (2002), De Souza et al. (2003), Des Gachons et al. (2005), Van Leewen et al. (2009), Constantini et al.

(2010), Constantini *et al.* (2013), Herrero-Langreo *et al.* (2013), Santesteban *et al.* (2011), Santesteban *et al.* (2011).

En el caso del pre amanecer, la planta ha reequilibrado su estado hídrico con la reserva de agua de la fracción de suelo utilizable por las raíces funcionales, indicando el estado hídrico real de la planta en un momento dado durante el curso de su ciclo de desarrollo (Deloire et al., 2006). La fracción del agua disponible total que un cultivo puede extraer de la zona radicular sin experimentar estrés hídrico es denominada agua fácilmente aprovechable en el suelo. Cuando la disponibilidad de agua no es un factor limitante, existen otros factores ambientales, como la alta temperatura y la baja humedad relativa (HR), que pueden limitar la apertura estomática (Santesteban et al.,2014). Este factor se ve reflejado en las mediciones de potencial hídrico de mediodía, con una desviación estándar promedio de 0.14, y pre amanecer 0.08. El potencial hídrico foliar al mediodía proporciona una evaluación precisa del estado hídrico de la vid y, por lo tanto, sería útil para validar otras medidas de monitoreo del estado hídrico de la vid o como herramienta en un programa de manejo de riego. (Levin et al., 2020). En los horarios de medición de 12:15 hs a 13:15 hs se registró un aumento de temperatura máximo en las fechas de medición de 3.43°C, media de 1.37°C. Y en horario de 4:30 hs a 5:30, correspondiente a mediciones de pre amanecer, la máxima variación de temperatura fue de 2.13°C, y media de 1.01°C; lo que demuestra la variabilidad del potencial hídrico en idénticas condiciones de riego y cepas correspondientes a los mismos tratamientos. De acuerdo al análisis de medias por tratamiento para pre amanecer (figura 1), se observa que las cepas con sistemas de colocación idénticos, tienen estados hídricos similares. Todos los resultados de las mediciones, se encuentran en umbrales de desarrollo vegetativo normal (Bernard et al., 2004; Deloire et al., 2006; Dayer et al., 2020). Las mediciones del potencial hídrico pre-amanecer presentan la ventaja de ser estables, independientes de las condiciones climáticas, y altamente relacionadas con el estado hídrico del suelo en las vecindades de las raíces (Deloire et al., 2020). En función de las medias de potencial hídrico foliar de mediodía (figura 2), las parcelas con sistema de cobertura negro y perla grembiule, tienen resultados semejantes: al igual que las cepas sin cobertura v protección de color perla con sistema de colocación grembiule modificado. Los umbrales se encuentran en un rango de estrés hídrico moderado (Vila et al., 2014). La medición del potencial hídrico foliar a mediodía no se recomienda como ayuda al soporte para la toma de decisiones en horarios de riego, puesto que es altamente sensible a las fluctuaciones del microclima que rodea a las hojas (Deloire et al., 2020). Conforme al análisis de potencial hídrico

foliar, pre amanecer y mediodía, los resultados fueron similares a los obtenidos por Vallone (1998), a nivel provincial en el mismo varietal.

Como durante las fases de sequía, numerosas variables participan para determinar la respuesta de la vid al estrés hídrico, necesitamos identificar e integrar aquellas que mejor describan la tolerancia a la sequía en cada variedad (Dayer 2020).

Esto garantiza fotosíntesis, crecimiento vegetativo, desarrollo de baya y maduración normales (Carbonneau, 1998; Bernard *et al.*, 2004; Deloire *et al.*, 2006; Dayer *et al.*, 2013).

Los valores de  $\delta^{13}$ C, se analizaron en muestras de baya seca con incertidumbre 0,1‰ (Tabla 1). Al analizar los valores de potencial hídrico foliar medios para las relaciones isotópicas de carbono (V-PDB) de cada parcela, no demostraron relación lineal significativa entre las variables en el rango de valores registrado durante la temporada 2020 (figura 4 y 5). En el reducido rango de medias por tratamiento, en el estudio de potenciales hídrico foliar pre amanecer (de -0.19 a -0.28 MPa), v mediodía (-1.34 a -1.19 MPa); no proporcionan las condiciones óptimas para obtener una relación matemática con el 813C. Sería necesario trabajar con distintos niveles de programas de riego en función de la evapotranspiración del cultivo, ETc; para poder analizar las relaciones lineales entre ambos métodos, como ensayos de Van Leeuwen et al., (2009); Ferreyra et al., (2003) y Santesteban et al., (2015).

La importancia de  $\delta$ 13C no puede relacionarse con su uso para la programación del riego, ya que constituye un parámetro integrador que no brinda información sobre el estado hídrico actual del cultivo. Sin embargo, se ha demostrado que tiene otras aplicaciones prácticas en el modelado (Santesteban et al. 2009), la viticultura de precisión (Van Leeuwen et al. 2009, Costantini et al. 2010, Santesteban et al. 2013) o incluso para extrapolar el estado del agua a una escala de denominación (Martínez-Vergara et al. 2014). Las mediciones del estado del agua en estas disciplinas no suelen ser factibles, ya que se deben considerar grandes conjuntos de datos, pero un parámetro integrador es muy significativo (Santesteban et al., 2015).

Teniendo en cuenta los manejos del recurso hídrico en las vides, escasez de agua y condiciones climáticas, es necesario considerar parámetros de evaluación integradores. Las prácticas de ahorro de agua relacionadas con los métodos de riego, la gestión y programación del riego, la gestión de cultivos, la teledetección, mantos de cobertura y la

#### Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas CLICAP 2022- San Rafael, Mendoza- Argentina

gestión del suelo, son prácticas que generan ahorros de agua de hasta un 20%, lo que a nivel de cuencas hidrográficas puede resultar en volúmenes de agua significativos (FAO56, 2021). La aplicación de δ13C como indicador de estado hídrico en vides en la región de San Rafael, reviste carácter de importancia en la prosecución de sus estudios, frente a la necesidad de optimización para la aplicación de prácticas que involucran una gran cantidad de combinaciones posibles (por ejemplo, área humedecida en microirrigación, espaciado y orientación de hileras, densidad de plantas, diferentes tipos de coberturas, recolección de agua en el campo) y para estrategias como riego deficitario que tienen como objetivo equilibrar la productividad del agua, la economía (FAO56, 2021)

Tabla 1. Resultados de Medias Potencial hídrico foliar pre amanecer (Ψpd), Potencial hídrico foliar mediodía (Ψmd) y δ13C.

ID Parcel a	Tratamient o	Potencial hídrico foliar preamanecer (Ψpd)	Potencial hídrico foliar mediodía (Ψmd)	δ <sup>13</sup> C
1	2.00	-0.207	-1.21	-27.53
2	4.00	-0.25	-1.32	-27.63
3	5.00	-0.254	-1.34	-27.06
4	1.00	-0.281	-1.32	-27.51
5	2.00	-0.207	-1.22	-26.98
6	1.00	-0.267	-1.31	-26.90

Potencial Hídrico Foliar: De acuerdo al análisis de modelos lineales generales y mixtos para los valores de potenciales hídricos foliares de mediodía, presentan medias ajustadas y errores estándares para cada tratamiento



Figura 4. Dispersión potencial hídrico foliar de pre amanecer vs relación isotópica de carbono

_				
7	3.00	-0.241	-1.24	-26.68
8	2.00	-0.211	-1.26	-27.19
9	4.00	-0.243	-1.27	-27.25
10	3.00	-0.213	-1.22	-26.68
11	5.00	-0.24	-1.31	-26.60
12	5.00	-0.255	-1.32	-26.27
13	3.00	-0.202	-1.24	-27.40
14	5.00	-0.228	-1.23	-27.09
15	1.00	-0.238	-1.28	-26.99
16	3.00	-0.197	-1.20	-26.97
17	2.00	-0.192	-1.22	-27.18
18	4.00	-0.24	-1.22	-27.58
19	4.00	-0.244	-1.19	-27.28
20	2.00	-0.189	-1.19	-27.63
21	3.00	-0.225	-1.19	-27.21
22	1.00	-0.227	-1.27	-27.23
23	5.00	-0.225	-1.23	-26.66
24	4.00	-0.231	-1.28	-26.83
25	1.00	-0.244	-1.26	-27.23

El déficit hídrico, desde el envero hasta la cosecha en todos los tratamientos en relación con el  $\delta^{13}$ C <-26‰, ha sido débil o nulo (Van Leeuwen et al., 2009) (Santesteban et al., 2015). Estos valores indicarían el mismo resultado obtenido a partir del monitoreo periódico con el potencial hídrico foliar pre amanecer y mediodía, lo cual valida el uso de  $\delta^{13}$ C como indicador de estado hídrico a posteriori en cultivos Vitis vinífera L.cv Malbec, en San Rafael.



Figura 1. Desviaciones estándar para medias de potenciales hídricos foliares de pre amanecer por tratamiento.



Figura 2. Desviaciones estándar para medias de potenciales hídricos foliares de mediodía por tratamiento.









Figura 5. Dispersión potencial hídrico foliar de mediodía vs relación isotópica de carbono.

Conforme desviaciones а las estándares observadas en las figuras 1 y 2., existe mayor variabilidad en las determinaciones de mediodía. Las referencias para interpretar las gráficas son: TE (testigo), NG (color negro, sistema grembiule), NM (color gris, sistema grembiule modificado), PG (color amarillo, sistema grembiule) PM (color azul, sistema grembiule modificado). Los valores obtenidos demuestran la sensibilidad del potencial hídrico foliar de mediodía a condiciones ambientales en un determinado tiempo. Es por esta razón que el tiempo máximo establecido para la toma de muestras, fue de 1.25 horas.

En el análisis de desviaciones estándares para δ13C (figura 3), si bien se observa solapamiento entre valores de los distintos tratamientos, se pude analizar que el umbral corresponde a manejo de viñedos sin estrés hídrico. Esta medida integra el comportamiento de las cepas durante toda la etapa de formación, crecimiento y desarrollo de las bayas. Por lo que se lo considera un indicador integrador, y no instantáneo como el potencial hídrico foliar. Se cree que la variable temporal es una de las razones principales, por la que no existe una relación lineal entre ambos métodos (figura 4 y 5), ya que el balance hídrico está influenciado por las condiciones climáticas, características del suelo y demanda hídrica del cultivo; y estas varían en función del tiempo.

#### 4. Conclusiones

De acuerdo a los valores de potencial hídrico foliar de pre amanecer y mediodía, existe correspondencia con umbrales de la escala de  $\delta^{13}$ C, pero no presentan relaciones lineales. Cabe destacar la dependencia temporal por parte del potencial hídrico foliar, y variabilidad en los valores de medición en la franja horaria recomendada, afectados por las condiciones ambientales, tales como temperatura, humedad relativa ambiente y radiación. Comparado con el carácter integrador de la relación isotópica de C durante todo el ciclo vegetativo de la baya.

Los indicadores hacen referencia a una temporada de desarrollo envero-cosecha 2020 sin estrés hídrico. Estos resultados son acordes al programa de riego por goteo, planteado en función del 100 % ETo. Los valores  $\delta^{15}$ N no se analizaron en el presente informe, debido a que no representa relación con el estado hídrico de las cepas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en función de la primera experiencia de la aplicación de  $\delta^{13}C$ en la zona, es de suma importancia ampliar su estudio como indicador integrador de evaluación del estado hídrico de las plantas y manejo de riego en los viñedos, a fin de complementar las herramientas disponibles a los viticultores en la región. También se debe considerar su implementación en control de calidad de materia prima en procesos de vinificación.

#### 5. Referencias

Aguilera, M.; Voltas, J; Ferrio, J.P.; Serrano, L. (2010). Evolución estacional de  $\delta^{I3}C$  en hojas y madera de dos quercíneas mediterráneas concurrentes: dinámica de la eficiencia en uso del agua. Redalcyc. Vol. 19, núm. 3, pp. 6-13.

Alvarez Gonçalvez, C.V.; Pinto, M.; Estrella, J.; Gennari, A. (2017). *Agua y Sociedad*. 1a ed. especial.Lajouane. ISBN 978-950-9580-22-0. Buenos Aires. Argentina.

Bchir, A.; Escalona, J. M.; Galléc, A.; Hernández-Montes, E.; Tortosa, I.; Brahama, M.; Medrano, H. (2016). *Carbon isotope* discrimination ( $\delta^{I3}C$ ) as an indicator of vine water status and water use efficiency (WUE): Looking for the most representative sample and sampling time. Agricultural Water Management, vol. 167, pp. 11-20.

Bota, J.; Thomás, M.; Flexas, J.; Medrano, H.; Escalona, J.M. (2015). *Differences among* grapevine cultivars in their stomatal behavior and water use efficiency under progressive water stress. Agricultural Water Management, vol. 164, Part 1, pp. 91-99.

Brillante, L.; Mathieu, O.; Lévêque, J.; Van Leeuwen, C.; Bois B. (2017). Water status and must composition in grapevine cv. Chardonnay with different soils and topography and a mini meta-analysis of the  $\delta^{13}$ C/water potentials correlation. J Sci Food Agric, vol. 98, pp. 691-697. Charrier, G.; Delzon, S.; Domec, JC.; Zhang, L.; Delmas C.; Merlin, I.; Corso, D.; Andrew King, A.; Ojeda, H.; ,Ollat, N.; Prieto, J. A.; Scholach, T.; Skinner, P.; Van Leeuwen, C.; Gambetta, G. A. (2018). *Drought will not leave your glass empty: Low risk of hydraulic failure revealed by long-term drought observations in world's top wine regions*. Science Advances.4: eaao6969.

Costantini, S.; Pellegrini, P.; Bucelli, R.; Barbetti, S.; Campagnolo, P.; Storchi, S.; Magini, R. (2010). *Mapping suitability for Sangiovese wine by means of*  $\delta 13C$  and *geophysical sensors in soils with moderate salinity.* E.A.C. Europ. J. Agronomy 33, pp. 208-217.

Dayer, S.; Herrera, JC; Dai, Z.; Burlett, R.; Lamarque, L.J.; Delzon, S.; Bortolami, G.; Cochard H.; Gambetta, G.A. (2020). *The sequence and thresholds of leaf hydraulic traits underlying grapevine varietal differences in drought tolerance.* Journal of Experimental Botany 71, 4333–4344.

Dayer, S.; Gowdy, M.; van Leeuwen, C.; Gambetta, G. (2020). *Potenciar la respuesta de la vid a la sequía para incrementar la sostenibilidad del viñedo*. International viticulture and Enology Society. DOI: https://doi.org/10.20870/IVES-TR.2020.4482. Francia.

Dayer S, Prieto JA, Galat E, Perez Peña J. (2013). *Carbohydrate reserve status of Malbec grapevines after several years of regulated deficit irrigation and crop load regulation*. Australian Journal of Grape and Wine Research 19, pp. 422–430.

Dayer S, Reingwirtz I, McElrone AJ, Gambetta GA. (2019). *Response and recovery of grapevine to water deficit: from genes to physiology*. In: Cantu D, Walker MA, eds. The grape genome. Cham: Springer, pp. 223–245.

Deloire, A.; Ojeda, H.; Zebic, O.; Bernard, N.; Hunter, J.J.; Carbonneau, A. (2006). *Influencia del estado hídrico del viñedo en el tipo de vino*. Infowine, Revista internet de viticultura y enología, 11, pp. 1-8.

Deloire, A.; Pellegrino, A.; Rogiers, S. (2020, Junio) *Unas pocas palabras sobre el potencial hídrico foliar de la vid*. IVES Technical Reviews - June 2020. https://doi.org/10.20870/IVES-TR.2020.3620. Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R., Hubick, K.T. (1989). *Carbon isotope discrimination and photosynthesis*. Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 40, pp. 503–537.

FAO56 (2021). Updates and advances to the FAO56 crop water requirements method. Agricultural Walter Management 248 (2021) 106697.

Felipe Medina, N.; Herranz, M. (2013). Uso de isótopos estables en investigaciones en ecología. Ambiociencias Universidad de León, n°11.

Ferreira E., R.; Selles, V., G.; Ruiz S., R.; Selles M., I. (2003). *Efecto del estrés hídrico aplicado en distintos períodos de desarrollo de la vid cv. Chardonnay en la producción y calidad del vino*. Agric. Téc. [online]. 2003, vol.63, n.3, pp. 277-286. ISSN 0365-2807. http://dx.doi.org/10.4067/S0365-28072003000300007. Chile.

Gambetta, G.; Herrera, J.C.; Dayer, S.; Feng, Q.; Hochberg, U.; Castellarin, S. D. (2020). *The physiology of drought stress in grapevine: towards an integrative definition of drought tolerance.* Journal of Experimental Botany, Vol. 71, No. 16 pp. 4658–4676, 2020 doi:10.1093/jxb/eraa245.

Gaudillére, J. P.; Van Leeuwen, C.; ollat, N. (2002). *Carbon isotope composition of sugars in grapevine, an integrated indicator of vineyard water status.* J. Exp Bot. 2002 Apr, 53(369): 757-63. DOI: 10.1093/jexbot/53.369.757. PMID: 11886896.

Hochberg, U.; Rockwell, F. E.; Holbrook, N. M.; Cochard, H. (2018). *Iso/anisohydry: a plant– environment interaction rather than a simple hydraulic trait.* Trends in Plant Science, 23(2), 112-120

Intrigliolo, D.S.; Lizama, V.; García-Esperanza, M.J.; Abrisqueta, I.; Álvarez, I. (2016). *Effects* of post-veraison irrigation regime on Cabernet Sauvignon grapevines in Valencia, Spain: Yield and grape composition. Agric. Water Manage. (2015),

http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2015.10.020.

Levin, A. D., Williams, L. E., & Matthews, M. A. (2020). A continuum of stomatal responses to water deficits among 17 wine grape cultivars (*Vitis vinifera*). Functional Plant Biology, 47(1), 11-25.

Liotta, M. (2019). *Cuyo: cómo producir cuando el recurso hídrico es escaso*. <u>Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca Instituto</u> Nacional de Tecnología Agropecuaria.

Lucero, C.; DI Filippo, M.; Vila, H; Venier, M. (2017). *Comparación de las respuestas al estrés hídrico y salino de los portainjertos de vid 1103P y 101-14Mgt, injertados con Cabernet Sauvignon*. Rev. FCA UNCUYO. 2017. 49(1): 33-43. ISSN impreso 0370-4661. ISSN (en línea) 1853-8665.

Martínez, A.; Galarza, R.; Intrigliolo, D.S.; Marín, D.; Gonzaga, L. (2018). *El ratio isotópico de carbono en viticultura: fundamentos de la técnica y utilidades.* ACE: Revista de enología, ISSN-e 1697-4123, N°. 165. España.

Martínez-Vergara, A., Payan, J.C., Salançon, E. and Tisseyre, B. (2014). Spider- $\delta$ : an empirical method to extrapolate grapevine (Vitis vinifera L.) water status at the whole denomination scale using  $\delta 13C$  as ancillary data. Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin 48, 129–140. Francia.

Medrano, H.; Bota, J.; Cifre, J.; Flexas, J.; Ribas-Carbó, M.; Gulías, J. (2007). *Eficiencia en el uso del agua por las plantas*. UA Revistes Cientifiques, vol. 43,pp. 63-84. DOI: https://doi.org/10.14198/INGEO2007.43.04

Myers, B.J. (1988). Water stres integral –a link between short- term stress long-term growth. Tree Physiology 4, pp. 315-323.

Ojeda, H. (2007). *Riego cualitativo de precisión en vid*. Enoforum, pp. 13-15. Italia

Pitillo, M.P. (2008). Manejo del riego: uso de instrumentos de medición de agua del suelo y del estado hídrico de los cultivos, presentación de casos de estudio incluso en riego deficitario. Jornadas sobre "Ambiente y Riegos: Modernización y Ambientalidad". España.

Santesteban, L.G.; Miranda, C., Urretarazu, J., Vizcaya, I.; Royo., J.B. 2014. *El ratio isotópico del carbono (\delta^{I3}C) como método de integración a posteriori del estado hídrico del viñedo*. I Jornadas del Grupo de Viticultura y Enología de la Sech – Retos Actuales de I+D en Viticultura, pp. 146-152, Navarra, España.

Santesteban, LG; Miranda, C.; Urrestarazu, J.; Loidi M.; Royo, J.B. (2017). Severe trimming and enhanced competition of laterals as a tool to delay ripening in Tempranillo vineyards *under semiarid conditions*. OENO One. 2017;51(2):191-203. doi:10.20870/oeno-one.2016.0.0.1583. España

Santesteban, L.G.; Di Gennaro, S.F.; Herrero-Langreo, A; Miranda, C.; Royo, J.B.; Matese, A. (2017). *High-resolution UAV-based thermal imaging to estimate the instantaneous and seasonal variability of plant water status within a vineyard.* Agric Water Manag. 2017;183:49-59. España.

Spangenberg, J.E. et al. (2020). Shifts in carbon and nitrogen stable isotope composition and epicuticular lipids in leaves reflect early waterstress in vineyards. Science of the Total Environment 739 140343

Souza, C.; Maroco, J.; Dos Santos, T.P.; Rodrigues, M.L.; Lopes, C.M.; Pereira, J.S.; Chaves, M. (2005). Impact of deficit irrigation on water use efficiency and carbon isotope composition ( $\delta^{13}C$ ) of field-grown grapevines under Mediterranean climate. Journal of Experimental Botany, vol. 56, No 418, pp. 2163-2172, DOI:10.1093/jxb/eri216. Portugal.

Vallone, R. C. (1998). Influencia del estado hídrico sobre desarrollo, rendimiento y calidad enológica en vid. Tesis Maestría. Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Cuyo. Vallone, R. C. (2004). Proceedings of the International symposium on irrigation and water relations in grapevine and fruit trees. International Simposium on Irrigation and Water Relations in Grapevine and Fruit Trees. Mendoza: International Society for Horticultural Science. Mendoza, Argentina.

Van Leeuwen, C. (2018). *Terroir: The effect of the physical environment on vine growth, grape ripening and wine sensory attributes*. DOI:10.1533/9781845699284.3.273

Vila, H.; Pérez Peña, J.; Cavagnaro, J.B. (2013). Evitación del estrés en la vid: estrategias varietales frente al déficit hídrico. Repositorio.inta.gob.ar. INTA. Argentina.

Vila, H.F.; Paladino, S.C.; Nazrala, J.J.B.; Lucero.N. (2010). Manual de calidad de uva. Guía práctica para conocer y evaluar la calidad de uva para vino. 1ra Edición, Ediciones INTA, 2010. ISBN 978-987-1623-78-5. Luján de Cuyo, Mendoza, Argentina.

Villalobos-González, L., Muñoz-Araya, M., Franck, N., & Pastenes, C. (2019). Controversies in midday water potential regulation and stomatal behavior might result from the environment, genotype and/or roostock: evidence from Carménère and Syrah grapevine varieties. Frontiers in plant science, 10, 1522. Chile.

## 42TCQA - Valoración de la calidad nutricional de ensilados de sorgo elaborados por productores familiares de la localidad de Vaqueros (Salta, Argentina).

# Assessment of the nutritional quality of sorghum silage elaborated by family farmers from the town of Vaqueros (Salta, Argentina).

Emilce Ayelén Yapura<sup>1</sup>, Jimena Cecilia Alcocer<sup>1,2</sup>, Estela Patricia López<sup>1</sup>, Romina Micaela Lenz<sup>2</sup>, Jaquelina Sajama<sup>1,2</sup>, Carolina Antonela Curti<sup>1,2</sup>, María Virginia Guitián<sup>2</sup>, Alejandra Ardaya<sup>1</sup>, Adriana López Carrizo<sup>3</sup>, Francisco Alonso<sup>3,4</sup>, Adriana Noemí Ramón<sup>1,2</sup>, Carolina Ibarguren<sup>1,2</sup>

 Facultad de Ciencias de la Salud. Universidad Nacional de Salta (UNSa) Av. Bolivia 5150 - A4408FVY -Salta, Argentina 2. Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI-CONICET-UNSa) 3. Secretaría Agricultura Familiar y Desarrollo Territorial - Deleg. Salta (MAGyP). Ruta Nac. 68 - Km 172, A4403, Salta, Argentina 4. Facultad de Ciencias Naturales (UNSa). <u>cibar@unsa.edu.ar</u>

#### Resumen

Se evaluó la calidad de ensilados de sorgo destinados a alimentación caprina, con el fin de introducir posibles mejoras al proceso de ensilaje aplicado por una familia productora de la localidad de Vaqueros (Salta, Argentina). El ensilado se preparó a fines de abril/2021, y se realizaron 4 muestreos entre junio y agosto. Los ensilados fueron caracterizadas fisicoquímica mediante determinación de propiedades sensoriales (color, olor y textura), pH, humedad/materia seca, acidez titulable, cenizas, nitrógeno amoniacal/proteínas totales, grasas totales (extracto etéreo), fibra detergente neutro (FDN), fibra detergente ácida (FDA), digestibilidad, energía metabólica; y microbiológicamente mediante recuento de aerobios mesófilos totales, mohos y levaduras, bacterias lácticas, e investigación de *Salmonella* spp., *Escherichia coli* y *Listeria monocytogenes*. Los valores de los parámetros organolépticos y fisicoquímicos se mantuvieron dentro del rango deseado, pero la calidad microbiológica mostró un deterioro hacia el final del racionamiento, con una disminución de recuentos en MRS, presencia de mohos y levaduras, y crecimiento de colonias sospechosas de *E. coli* y *Salmonella*. Se obtuvo durante la campaña 2021 un forraje de buena calidad fisicoquímica, aunque sería necesario ajustar las condiciones de conservación o disposición del silo, de manera de favorecer el ambiente anaeróbico durante el proceso de fermentación.

Palabras clave: ensilado, sorgo, calidad nutricional.

#### Abstract

The quality of a sorghum silage used for goat feeding was evaluated in order to introduce possible improvements to the silage process applied by a small producer family from the town of Vaqueros (Salta, Argentina). The silage was prepared at the end of April/2021, and 4 samples were obtained between June and August. The silages were characterized physicochemical by determining sensorial properties (color, odor and texture), pH, humidity/dry matter, titratable acidity, ashes, ammonia nitrogen/total proteins, total fats (ether extract), neutral detergent fiber (NDF), acid detergent fiber (ADF), digestibility, metabolic energy; and microbiologically by counts of total mesophilic aerobic, mold and yeast and lactic acid bacteria, and investigation of *Salmonella* spp., *Escherichia coli* and *Listeria monocytogenes*. The values of the organoleptic and physicochemical parameters remained within the desired range, but the microbiological quality showed a deterioration towards the end of the rationing, with a decrease in MRS counts, the presence of molds and yeasts, and the growth of suspicious colonies of *E. coli* and *Salmonella*. During the 2021 campaign, a forage of good physicochemical quality was obtained, although it would be necessary to adjust the storage conditions or arrangement of the silo, in order to favor the anaerobic environment during the fermentation process.

Keywords: silage, sorghum, nutritional quality

#### 1. Introducción

El ensilaje es una técnica de preservación de forrajes frescos (maíz, sorgo, soja, trigo, etc.), en la cual las bacterias lácticas epifitas fermentan los carbohidratos hidrosolubles, en condiciones anaeróbicas, creando un ambiente ácido que inhibe la proliferación de microorganismos indeseables en el ensilado (INTA, 2015). Permite almacenar recursos alimenticios por periodos prolongados sin variar composición y calidad nutricional, distribuyendo eficientemente el alimento durante todo el año, especialmente en la época crítica de escasez (Garcés Molina et al., 2004). Además, minimiza la pérdida de algunas partes de la planta que no son aprovechadas en otros tipos de conservación de forraje, y permite el aprovechamiento de sustratos de alto contenido de humedad, como productos o subproductos agroindustriales (Villa y Hurtado, 2016). La tecnología del ensilaje se ha incrementado significativamente en las últimas décadas en Argentina, impactando positivamente en la producción de carne y leche (INTA, 2015). Sin embargo, si el ensilado no está bien confeccionado, el pH suele elevarse (pH>5), generando condiciones ideales para la multiplicación bacteriana (Margineda et al., 2012). Un ensilaje de características organolépticas óptimas debe presentar olor alcohol-ácido agradable como resultado de la fermentación, ausencia de mohos, color verde pardusco uniforme y palatabilidad apropiada, para que sea bien aceptado e ingerido por el animal. Pero, además, el ensilaje de alta calidad debe lograr una alta recuperación de materia seca, energía y nutrientes digeribles en comparación con la cosecha fresca, y debe estar exento de compuestos indeseables que puedan afectar negativamente el rendimiento de los animales (Kung et al., 2018). Por lo tanto, el control de calidad de los ensilados resulta esencial para determinar el valor nutricional de los forrajes conservados y definir dietas equilibradas de acuerdo a los requerimientos de cada grupo de animales, el tipo de cultivo a conservar, los factores ambientales o de manejo involucrados; así como la susceptibilidad al deterioro, evitando daños irreversibles en la salud y el desempeño animal (Gallardo, 2007).

En la localidad de Vaqueros (Provincia de Salta, Argentina) una familia productora ha avanzado en la instauración de mejoras en la producción quesera, incluyendo la preparación de silos de sorgo de pequeña escala en la modalidad de bolsas, para la alimentación de ganado caprino durante las épocas de sequía (mayo-agosto). Si bien, durante el 2021, se llevó a cabo la segunda campaña de ensilaje, los productores no han tenido la oportunidad de realizar controles de calidad de sus ensilajes. Por lo tanto, conocer y, eventualmente, mejorar las características fermentativas y la calidad nutricional de los ensilajes producidos, podría implicar una mayor rentabilidad y agregado de valor a la producción láctea, y un mejoramiento de su economía familiar. Esta asistencia se prestó en el marco de un Proyecto de Vinculación, Desarrollo Productivo y de la Economía Social financiado por la Secretaría de Cooperación Técnica y Relaciones Internacionales de la Universidad Nacional de Salta.

En base a estos antecedentes, se planteó como objetivo de este trabajo realizar un control de calidad microbiológico y nutricional de ensilajes de sorgo destinados a alimentación caprina durante la campaña productiva 2021, con el fin de identificar factores que permitan optimizar el proceso de ensilaje aplicado por productores familiares de la localidad de Vaqueros (Departamento La Caldera, Provincia de Salta, Argentina).

#### 2. Materiales y métodos

Los ensilados fueron elaborados a fines del mes de abril 2021 en una finca familiar de la localidad de Vaqueros a partir de plantas de sorgo enteras recién cosechadas y picadas con máquina convencional. El material picado se dispuso sobre una lona plástica apta para silaje en un área de aproximadamente 5 x 10 m (Figura 1). Una vez compactado con ayuda de un tractor, se cubrió con el mismo plástico y se lo aseguró con el peso de cubiertas en desuso. Posteriormente, se realizaron 4 muestreos del ensilado, entre los meses de junio y agosto (muestra 1: 2-6-2021; muestra 2: 26-6-2021; muestra 3: 4-8-2021; muestra 4: 20-8-2021), que correspondió al periodo de racionamiento del silo en la finca. (Nota: las fechas de muestreo se aiustaron a las restricciones en el marco de la pandemia por Covid-19).



Figura 1. Vista del ensilado compactado y listo para cubrir.

Las muestras de ensilados, fueron caracterizadas fisicoquímica y microbiológicamente mediante la determinación de:

- Propiedades Sensoriales: Las características de color, olor y textura de cada muestra se analizaron por medio de los sentidos y fueron registradas en las planillas elaboradas para tal fin.

- pH: Se determinó con pHmetro digital HI 8424 (Hanna Instruments, Bs As, Argentina), en un extracto acuoso de 10 g de muestra en 100 ml de agua destilada luego de 1h de reposo a temperatura ambiente (Mier Quiroz, 2009).

- Humedad/Materia Seca (MS): se determinó el % MS total por desecación en estufa ( $105 \pm 1^{\circ}$ C). Se colocó en un pesafiltro, previamente seco y tarado, *ca*. 2 g de muestra y se registró su peso exacto. Las muestras se llevaron a estufa de circulación de aire forzado a 105 °C hasta peso seco constante. El contenido de humedad del material se determinó por la diferencia de peso entre el material fresco y el material seco según la Fórmula 1:

$$\% MS = [(P_1 - P_2)/P_3] x 100$$
(1)

donde, %MS: Porcentaje de Materia Seca a 105°C; P<sub>1</sub>: Peso pesafiltro mas muestra seca; P<sub>2</sub>: Peso pesafiltro; P<sub>3</sub>: Peso muestra fresca

Para determinar los siguientes parámetros vinculados a la composición química, primero se realizó un pre secado de las muestras a 60 °C hasta peso constante en estufa de circulación de aire forzado y se procedió a moler las muestras en molinillo a hélice (Schonfeld Labor FW100). Una vez molidas, las muestras se conservarán en bolsas herméticas de polietileno a temperatura ambiente (Pineda *et al.*, 2015).

- Acidez Titulable: A partir de un extracto acuoso (Mier Quiroz, 2009), se tomó una alícuota de 20 ml, llevando a un erlenmeyer de capacidad adecuada y se diluyó dos veces su volumen con agua destilada libre de CO<sub>2</sub>. Se adicionarón 2 ml de fenolftaleína y se tituló con NaOH 0,1 N hasta viraje de color rosa débil persistente. El resultado se expresó en g Ácido Láctico/100 ml (AOAC 947.05, 2005).

- Cenizas: se determinó por calcinación directa a 550°C. Se colocó 3 g de muestra en crisoles, previamente tratados y pesados. Se llevó las muestras a una llama baja de gas (mechero), hasta carbonización y luego a mufla a 500 °C hasta coloración blanquecina (AOAC 935.42,1996). El contenido de cenizas se determinó por diferencia de peso, según Fórmula 2:

%Cenizas= 
$$[(P_1 - P_2)/P_3] \times 100$$
 (2)

donde P<sub>1</sub>: peso de crisol con cenizas. P<sub>2</sub>: Peso del crisol. P<sub>3</sub>: peso de la muestra

- Nitrógeno Amoniacal y Proteínas Totales: ambos parámetros se obtuvieron mediante el método Kjeldhal. El valor de g de N (N-amoniacal) contenidos en la muestra se multiplicó por el factor de conversión correspondiente (6,25 para productos vegetales) para calcular el contenido de proteínas del producto (AFIA, 2014).

- Grasas Totales (Extracto Etéreo): Se determinó mediante extracción directa de los lípidos de la muestra, utilizando como solvente éter de petróleo. Para su determinación se colocaron 2 g del material en un erlenmeyer de vidrio y se agregaron 20 mL de solvente. Se tapó el erlenmeyer y se agitó vigorosamente, dejando en reposo durante 24 h con agitación intermitente. Posteriormente se filtró la mezcla, recuperando la fracción orgánica en un vaso de precipitados previamente tarado (105 °C), se secó hasta evaporación del solvente y se calculó la materia grasa por diferencia de pesada (Fórmula 3).

$$\% EE = [(P_1 - P_2)/P_3] \times 100$$
 (3)

donde, %EE: Porcentaje de Extracto Etéreo; P<sub>1</sub>: Peso vaso ppdo. mas residuo graso seco; P<sub>2</sub>: Peso vaso ppdo.; P<sub>3</sub>: Peso inicial de la muestra

- Fibra Detergente Neutro (FDN)/ Fibra Detergente Ácida (FDA): Se determinaron en forma secuencial en las muestras fueron en un analizador de fibra Ankom (AFIA, 2014) mediante digestión de la muestra a 100-110°C con solución de Detergente Neutro (SDN) y alfa amilasa termoestable en bolsas digestoras, con posterior filtrado y secado en estufa a 105°C para registro de peso seco. El % FDN se obtuvo por medio de la Fórmula 4:

% FDN= [{P<sub>3</sub>-(P<sub>1</sub>xC<sub>1</sub>) x 100}/{P<sub>2</sub>x%MS}] x100 (4)

dónde: % FDN: Porcentaje Fibra Detergente Neutra sobre base seca; P<sub>1</sub>: Peso bolsa tarada; P<sub>2</sub>: peso muestra; P<sub>3</sub>: peso final de la bolsa con la fibra; C1: corrección blanco bolsas (Peso final de la bolsa/Peso inicial de la bolsa)

- Fibra detergente Ácida (FDA): Se determinó de forma secuencial en el digestor Ankom a partir de las muestras procesadas para la determinación de FDN. Se digirió con la solución Detergente Ácida (SDA) a 100-110°C, posterior filtrado y determinación de peso seco a 105°C. El material resultante de la digestión ácida se incineró en horno mufla a 650°C para corregir los valores de FDN y FDA. El valor final de % FDA se obtuvo de acuerdo a la Fórmula 5:

% FDN= [{P<sub>3</sub>-(P<sub>1</sub>xC<sub>1</sub>) x 100}/{P<sub>2</sub>x%MS}] x100 (5)

dónde: % FDA: Porcentaje Fibra Detergente Ácida sobre base seca; P<sub>1</sub>: Peso bolsa tarada; P<sub>2</sub>: peso muestra-Peso FDN; P<sub>3</sub>: peso final de la bolsa con la fibra; C1: corección blanco bolsas (Peso final de la bolsa/Peso inicial de la bolsa)

- Digestibilidad: Se calculó aplicando la Fórmula 6 según Di Marco (2011):

% DMS = 88,9 - (%FDA x 0,779) (6)

donde % DMS: Porcentaje Digestibilidad de MS; 88,9: Digestibilidad promedio del silaje; FDA: Fibra detergente ácida; 0,779: Factor de corrección en base seca para FDA

- Energía Metabólica: el contenido energético se determinó según las normas inglesas de alimentación utilizando el % digestibilidad de la MS (DMS) mediante la fórmula 7 (Pineda *et al.*, 2015):

dónde: EM: Energía metabolizable (Mcal/kg MS); 3,61=4,4 Mcal/kg MS (Energía Bruta) x 82 % (Energía digestible menos pérdida por orina); DMS: digestibilidad de MS.

Control microbiológico: Se prepararon homogenatos (25 g muestra/ 225 ml de agua peptona estéril (0,1 %p/v)) y las diluciones correspondientes para determinar la viabilidad, mediante recuento en placa, de: Aerobios mesófilos totales en agar recuento en placa, Mohos y levaduras en agar Sabouraud glucosado y Bacterias lácticas (BAL) en agar MRS (pH 5,5). Además, se investigó la presencia de las bacterias patógenas que comúnmente contaminan los ensilajes (Queiroz et al., 2018). mediante siembra en medios selectivos: Salmonella spp., en agar Salmonella Shigella, Escherichia coli en agar Eosina Azul de Metileno y Listeria monocytogenes en Agar Oxford modificado

#### 3. Resultados y Discusión

Las características sensoriales de las muestras de ensilados no presentaron diferencias entre las mismas (Tabla 1). El color castaño verdoso se encuentra relacionado con la reacción de Maillard (Gallardo, 2007). El tamaño de picado, las hojas y tallos se observaron correctos, sin la presencia importante de maleza. El olor agradable levemente avinagrado es un indicador de que las condiciones de procesamiento fueron adecuadas y estaría relacionado a la presencia de ácido propiónico (Gallardo, 2007). Al realizar compresión con las manos, la textura del ensilado se mostró firme, suave y las fibras no se separaban con facilidad. Si bien el ensilado presentaba humedad, no se observó flujo de agua. Según las características organolépticas en su conjunto, se pudo determinar que el ensilado se encontraba correctamente fermentado (Gutierrez, 2009).

Tabla 1. Propiedades organolépticas.

Propiedade s	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Color	Castaño	Castaño	Castaño	Castaño
	claro	claro	claro	claro
	verdoso	verdoso	verdoso	verdoso
Olor	Agradable	Agradable	Agradable	Agradable
	Levement	Levement	Levement	Levement
	e	e	e	e
	avinagrad	avinagrad	avinagrad	avinagrad
	o	o	o	o
Textura	Firme, con	Firme, con	Firme, con	Firme, con
	fibras	fibras	fibras	fibras
	unidas	unidas	unidas	unidas

En cuanto a los parámetros relacionados al procesamiento y conservación del forraje (Tabla 2), el pH presentó una leve disminución de 4,0 a 3,7 en relación al tiempo. Esto se atribuye a la presencia de bacterias ácido lácticas (BAL) y la producción de ácido láctico y otros ácidos como producto de la fermentación anaeróbica de los carbohidratos del forraje. Los valores de ácidos titulables obtenidos (entre 3,6-3,9 %) son indicativos de una buena fermentación (Garcés Molina et al., 2005; Gonzáles, 2016). El pH recomendado para obtener ensilajes de buena calidad es  $\leq$ 4,0 ya que este valor indica la presencia de suficientes carbohidratos solubles, cuya fermentación garantiza la conservación adecuada por la presencia de ácido láctico (Moura et al. 2017). Valores de pH>5.5 indicarían inadecuada fermentación láctica y posible fermentación butírica (Gallardo, 2007).

La humedad se encontró entre un 71-72%, es decir un contenido de materia seca de alrededor del 30%; valor característico de ensilados de sorgo de buena calidad. Porcentajes de humedad muy alta (>70%), tienden a presentar valores más bajos de pH, lo que puede inhibir a las bacterias responsables de la producción de ácidos y degradación de la fracción proteica, reduciendo el valor nutritivo, sumado a la posibilidad de producir efluentes que provocan la pérdida de nutrientes de alta digestibilidad (Ribeiro Pereira *et al.*, 2007). El contenido de humedad del ensilaje es crítico para un adecuado balance de las dietas. Bajos contenidos de humedad se asocian en general con plantas más maduras, lo cual puede alterar la digestibilidad y el contenido energético del forraje.

El N-amoniacal (NH3/%NT) indica el grado de desaminación o degradación de las proteínas, para el ensilado de sorgo los valores se encontraron, en promedio en las cuatro muestras, alrededor de 14.9 %, considerándose un valor crítico, ya que es óptimo obtener valores inferiores al 15 % según Gallardo (2007). Sin embargo, se encuentra dentro de los valores proteicos esperados para estos ensilajes, por lo cual, generalmente se los suministra junto a otros alimentos de manera de compensar esta deficiencia de proteínas (Bassi, 2007; Pineda, 2015).

Parámetro	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
рH	4,01 ± 0,02	4,16 ± 0,01	3,9 ± 0,04	3,7 ± 0,02
% MS (materia seca)	29,0 ± 0,6	28,2 ± 1,0	27,1 ± 0,4	28,6 ± 0,5
Cenizas (%p/p)	6,2 ± 0,3	6,7 ± 0,1	6,5 ± 0,3	6,2 ± 0,2
Acidez (g ác.láctico /100 g)	3,93 ± 0,04	3,77 ± 0,01	3,82 ± 0,03	3,68 ± 0,01
Proteinas (%p/pMS)	6,03 ± 0,01	6,22 ± 0,01	3,84 ± 0,01	3,33 ± 0,01
N-NH3/NT (%)	15,25 ± 0,02	14,96 ± 0,01	14,32 ± 0,02	15,04 ± 0,04
Grasas totales (%p/pMS)	6,79 ± 0,03	7,00 ± 0,01	5,50 ± 0,01	5,18 ± 0,02
FDN (%p/pMS)	18,4 ± 0,3	18,1 ± 0,2	16,7 ± 0,7	18,6 ± 0,4
FDA (%p/pMS)	11,0 ± 0,1	11,4 ± 0,2	10,0 ± 0,1	11,2 ± 0,3
Digestibilidad	80,3 ± 0,01	80,0 ± 0,02	81,1 ± 0,01	80,1 ± 0,03
Energía metabólica (Mcal/kgMS)	2,90 ± 0,01	2,89 ± 0,02	2,93 ± 0,01	2,89 ± 0,03

#### Tabla 2. Parámetros Fisicoquímicos.

El contenido de cenizas determinado ( $\approx 6\%$ ), también resultó dentro de los parámetros adecuados. Valores superiores al 10%, indican posible contaminación con tierra (Gallardo, 2007).

El extracto etéreo, es decir, la fracción de lípidos que contiene principalmente aceites y grasas, fue de un 6 %, porcentaje adecuado, ya que valores superiores al 14 % predisponen al deterioro del silo por enranciamiento (Bragachini y col.,2008).

Con respecto al contenido de fibras, se obtuvieron valores de FDN entre 16-18 %, adecuados para una buena digestibilidad del ensilado. Valores > 60 indican baja digestibilidad y bajo nivel de consumo del ensilado (Ceballos, 2018). Por su parte, el contenido de FDA detectado se mantuvo en valores bajos (10-11 %). Este parámetro, que representa la parte de la pared celular compuesta principalmente por celulosa y lignina, es un indicador indirecto del grado de digestibilidad del forraje: cuanto más alta, menos digestible (Gallardo, 2007). De hecho, la digestibilidad se considera como el %MS que será digerido en el tracto gastrointestinal, y se calcula a partir del valor de FDA. Valores son <55% implican un forraje de muy baja calidad (Gallardo, 2007), de modo que los valores determinados en los ensilados de sorgo analizados ( $\approx$ 80%) indican una gran digestibilidad.

El parámetro de Energía metabolizable resultó para las 4 muestras cercano a 2,8 Mcal/kg MS, propio de silos de mayor calidad (Del Clemente y Monge, 2006), de modo que los animales alimentados con este silaje podrán satisfacer su demanda energética del metabolismo involucrada en los productos de interés (leche, carne, lana, grasa, etc.) (Bassi, 2007).

El deterioro microbiano del ensilaje es una de las principales preocupaciones de los productores. El crecimiento de microorganismos indeseables no sólo torna al forraje poco atractivo y apetecible para el animal, sino que, además, puede generar productos tóxicos, que afectan significativamente la calidad y seguridad nutricional del material remanente (Anónimo, 2014). Entre los microorganismos de deterioro que normalmente afectan los ensilados se encuentran los mohos y levaduras (Kung et al., 2018); mientras que las bacterias patógenas que comúnmente pueden contaminar el ensilaje son E. coli, L monocytogenes y Salmonella spp. (Queiroz et al., 2018).

La calidad microbiológica de los silos analizados, fue buena en un principio, y mostró un deterioro o contaminación microbiana hacia el final (Tabla 3).

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Recuento Aerobios Mesófilos	6,44.10 <sup>6</sup> ± 2.28.10 <sup>6</sup>	6,87.10 <sup>7</sup> ± 1,40.10 <sup>7</sup>	1,17.10 <sup>7</sup> ± 5,35.10 <sup>6</sup>	4,18.10 <sup>7</sup> ± 1,54.10 <sup>6</sup>
Recuento Mohos y Levaduras	<1,00.10 <sup>2</sup>	<1,00.10 <sup>2</sup>	<1,00.10 <sup>2</sup>	4,00.10 <sup>3</sup> ± 1,41.10 <sup>3</sup>
Recuento en MRS pH=5,5	1,11.10 <sup>7</sup> ± 2,26.10 <sup>6</sup>	5,45.10 <sup>6</sup> ± 2,66.10 <sup>6</sup>	3,02.10 <sup>6</sup> ± 2,60.10 <sup>6</sup>	1,50.10 <sup>6</sup> ± 2,92.10 <sup>6</sup>
Investigacion Salmonella spp.	Negativo	Negativo	Creci- miento	Creci- miento
Investigación E. coli	Negativo	Negativo	Creci- miento	Creci- miento
Investigacion L. monocytogenes	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo

Tabla 3. Características Microbiológicas.

La presencia de microorganismos aerobios totales es deseable, ya que se espera que haya un número importante de BAL presentes. Sin embargo, el recuento en agar MRS (pH 5,5) fue decreciendo en el tiempo, lo cual indicaría una disminución de las posibles BAL frente a la proliferación de otros microorganismos propios de la planta de sorgo, ya que los recuentos en agar BHI fueron incrementando. Esta situación podría explicar la presencia de mohos y levaduras en el último muestreo, aunque aún dentro de parámetros aceptables para ensilados (recuentos  $<10^6$  ufc/g) (Queiroz y col., 2018). Además, se identificó el crecimiento de colonias sospechosas de E. coli y Salmonella spp. en las dos últimas muestras, situación indeseable para la salud del animal y el aseguramiento de la inocuidad de los productos derivados.

#### 4. Conclusiones

Se obtuvo durante la campaña 2021 un forraje de buena calidad en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, el análisis microbiológico indica que sería necesario ajustar las condiciones de conservación o disposición del silo, de manera de favorecer el ambiente anaeróbico durante el proceso de fermentación e impedir la presencia de microorganismos indeseados, cuyo crecimiento se ve favorecido por la existencia de un ambiente aeróbico una vez que el silo se empieza a racionar y manipular. Estas mejoras podrían incluir el cambio de la modalidad de los silos mediante una adaptación a silos tipo trinchera, en los cuales el material se acondiciona embolsada en fosas de 1-2 m de profundidad, lo cual favorece el ambiente anaeróbico y los protege de las inclemencias climáticas y del ataque de animales. Además, sería conveniente racionar las plantas picadas en bolsas de menor tamaño al momento de confeccionar los silos, de modo de contar con bolsas con sello anaeróbico también hacia el final del período de racionamiento.

Este trabajo permitió a esta familia productora conocer las características de su ensilado y establecer mejoras a implementar en la campaña 2022, con el fin de obtener un forraje de mejor calidad e inocuidad y optimizar su sistema productivo.

#### 5. Referencias

AFIA-Laboratory Methods Manual (2014). A reference manual of standard methods for the analysis of fodder. Australian Fodder Industry Association Inc

Anónimo (2014). Evaluando la calidad del ensilaje. Servicios Técnicos Chr. Hansen Inc, Milwaukee, WI. Sitio Argentino de Producción Animal-Repositorio Digital de Acceso Abierto (www.produccion-animal.com.ar). En N°103 Forrajes Conservados: Silos, resumen N°247

AOAC. (1996). Official methods 935.42. Determination of total ash.

AOAC. (2005). Official methods 947.05. Determination of titratable acidity.

Bassi, T. (2007). *Conceptos básicos sobre la calidad de los forrajes*. Apuntes Cátedra de Manejo de Pasturas. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Lomas de Zamora. Buenos Aires, Argentina.

Bragachini, M.; Cattani, P.; Gallardo, M.; Peiretti, J. (2008). Forrajes conservados de alta calidad y aspectos relacionados al manejo nutricional. INTA - PRECOP II Manual Técnico Nº 6.E.E.A. Manfredi, INTA. Argentina.

Ceballos, D.; Villa, M.; Guitart Fite, E.; Martínez Stanziola, J.P.; Triviño, E.; Matthiess, W. (2018). *Calidad y niveles de producción de los silajes en la Colonia 16 de Octubre*. Ganadería INTA, 59, 251-254.

Clemente, G.; Monge, J.L. (2008). *Efecto de inoculantes bacterianos en las características de los silajes*. Universidad Nacional de Villa María. Córdoba, Argentina.

Di Marco, O. (2011). *Estimación de calidad de los forrajes*. Revista Producir XXI. Facultad de Ciencias Agrarias. Unidad integrada Balcarce INTA Balcarce. Buenos Aires, Argentina.

Gallardo M. (2007). Dietas balanceadas con forrajes conservados: la importancia de diagnosticar la calidad nutricional. Sitio Argentino de Producción Animal-Repositorio Digital de Acceso Abierto (www.produccionanimal.com.ar). En N°46 Suplementación en General en Rumiantes, resumen N°74

Garcés Molina, A.M.; Berrio Roa, L.; Ruíz Alzate, S.; Serna DLeón, J.G.; Builes Arango, A.F. (2004). *Ensilaje como fuente de alimentación para el ganado*. Revista Lasallista de Investigación 1(1), 66-71.

Gonzales, M.A.; Segui, R.; Mogni, S.; Rubio, R. (2016). *Condiciones de acidez-pH de silaje destinado a la alimentación de rumiantes*. Tesis de grado. Universidad de Ciencias Veterinarias, Universidad Nacional de Centro de la Provincia de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

Gutiérrez, LM. (2009). Evaluación práctica de silajes y henolajes empaquetados. Unidad Integral de Balcarce. Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ciencias Agrarias. EEA Balcarce INTA. Argentina.

INTA. (2015). *Tecnología de picado para ensilado de cultivo de maíz*. Actualización Técnica N°85.

Kung L, Shaver RD, Grant RJ, Schmidt RJ. *Silage review: Interpretation of chemical, microbial, and organoleptic organoleptic components of silages.* J. Dairy Sci., 2018, 101(5):4020-4033.

Margineda, C.A.; Cantón, G.; Lischinsky, L., Moreira, A.; Campero, C.M. (2012). *Listeriosis en bovinos*. Revista Veterinaria 23(1), 32-37. Mier Quiroz, M. (2009). *Caracterización del valor nutritivo y estabilidad aeróbica de ensilados en forma de micro silos para maíz forrajero*. Tesis de Maestría. Departamento de Producción Animal, Universidad de Córdoba, Córdoba, España.

Moura, M.A.; Pires, D.A.; Costa, R.F.; Tolentino, D.C.; Rigueira; J.P.S.; Sales, C.J. (2017). *Nutritional value of sorghum silages*. Acta Scientiarum. Animal Sciences 39 (2), 137-142.

Pineda, J.A.; Sánchez, M.E.; Scaramuzza; J.P. (2015). *Estudio comparativo de calidad y valor nutritivo de silos bolsa de maíz en la zona de James Craik - Córdoba.* Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

Queiroz, O.C.M.; Ogunade, I.M.; Weinberg, Z., Adesogan, A.T. (2018). *Silage review: Foodborne pathogens in silage and their mitigation by silage additives.* Journal of Dairy Science 101 (5), 4132-4142.

Ribeiro Pereira, L.G.; Rodríguez, N.M., Gonçalves, L.C., Ananias de Assis Pires, D. (2007). *Consideraciones sobre ensilajes de sorgo*. Jornada sobre Producción y Utilización de Ensilajes. Disponible en Sitio del Ministerio de agricultura, pecuaría y Abastecimiento, Brasil de Acceso Abierto (www.embrapa.br)

Villa, R.; Hurtado, J. (2016). Evaluación nutricional de diferentes ensilajes para alimentar conejos. Revista Ciencia Agronómica 33 (1), 76-83.

# 43TCQA - Nano y microfibras orientadas funcionalizadas con aceite esencial de *Mentha piperita*

### Oriented nano and microfibers functionalized with Mentha piperita

Javier Lamarra<sup>1</sup>, Sandra Rivero<sup>1</sup>, Daniel López García<sup>2</sup>, Adriana Pinotti<sup>1,3</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), Calle 47 y 116 S/N, CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Calle Juan de la Cierva 3, Madrid, España.

<sup>3</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

jlamarra@quimica.unlp.edu.ar

#### Resumen

El objetivo de este trabajo fue la producción de nano y microfibras obtenidas a través de la técnica de electrohilado o *electrospinning* utilizando un colector de tambor rotatorio a efectos de inducir la orientación de las fibras. Como matriz soporte se utilizó alcohol polivinílico (PVA) en la cual se ensamblaron distintas proporciones de emulsión funcionalizada con aceite esencial de *Mentha piperita*. Se ensayaron cuatro formulaciones con distintas proporciones PVA: emulsión: PVA87, 5Em12,5; PVA82Em18 y PVA75Em25, y como control se utilizó una matriz obtenida también por electrohilado de una solución de PVA preparada al 16% (PVA16). Las micrografías obtenidas por SEM mostraron que la inclusión de la emulsión produjo cambios morfológicos en la matriz polimérica, en tanto que desde el punto de vista microestructural se analizaron los espectros de ATR-FTIR observando corrimientos de la banda debida al estiramiento de los grupos OH- del PVA. Por otro lado, la inclusión de la emulsión en la matriz produjo cambios en la cristalinidad del polímero, evidenciados por DSC y DRX, corroborando las interacciones establecidas entre los componentes de las fibras. Se realizaron ensayos dinámicos-mecánicos de las muestras observando que al agregar mayor proporción de emulsión se modificaron las transiciones asociadas con las relajaciones del polímero. Estos sistemas nanoestructurados tienen potencial aplicación como dispositivos de liberación controlada en usos tópicos.

Palabras clave: electrohilado, alcohol polivinílico, fibras orientadas, aceite esencial de menta.

#### Abstract

The objective of this work was the production of nano and microfibers obtained through the electrospinning technique using a rotating drum collector in order to produce oriented fibers. Polyvinyl alcohol (PVA) was used as a support matrix, in which different proportions of active emulsion functionalized with peppermint essential oil were assembled. Four formulations with different PVA:emulsionratios were tested: PVA87.5Em12.5; PVA82Em18 and PVA75Em25, while a matrix also obtained by electrospinning of 16% PVA (PVA16) was used as a control. The SEM micrographs showed that the inclusion of emulsions produced morphological changes in the polymeric matrix, while from the microstructural point of view the spectra of ATR-FTIR were analyzed observing shifts of the band due to the stretching of the OH groups of the PVA. On the other hand, the inclusion of emulsions in the matrix produced modification sin the crystallinity of the polymer, evidenced by DSC and XRD, giving support to the interactions between the components of the fibers. Dynamic-mechanical tests were carried out on the samples, observing that when adding higher emulsion proportion, the transitions associated with the relaxation of the polymer were modified. These nanostructured systems have potential application as controlled release devices in topical uses.

Keywords: electrospinning, poly (vinyl alcohol), oriented fibers, menta essential oil

#### 1. Introducción

Dentro del campo de la nanotecnología el diseño de nanoestructuras ha sido objeto de amplia exploración. En esta línea, una de las técnicas más utilizadas es la formación de nano y microfibras a través de la metodología de electrohilado o electrospinning (Lamarra y col., 2020). Estas nanoestructuras fibrosas tienen aplicaciones en diversos campos de la ciencia destacándose las aplicaciones de tipo biomédicas. En este sentido, uno de los requisitos es la generación de nanoestructuras orientadas como soportes promotores de un adecuado crecimiento y diferenciación de las células. Por lo tanto, la producción de fibras orientadas constituye una estrategia interesante para la aplicación de las nanoestructuras fibrosas (Ginestra y col., 2020). Una alternativa para inducir la orientación de las fibras es la utilización de colectores de tambor rotatorio los cuales orientan las fibras debido a fuerzas de estiramiento mecánicas que afectan directamente la solución eyectada. Por otra parte, la menta piperita (Mentha piperita) es una planta herbácea perenne perteneciente a la familia Lamiaceae. El aceite esencial de menta es ampliamente utilizado en alimentos, productos farmacéuticos y cosméticos. Asimismo, posee una acción antimicrobiana de amplio espectro demostrando su potencial frente al desarrollo de hongos y bacterias. El agregado de compuestos activos a matrices poliméricas electrohiladas puede inducir cambios microestructurales en las mismas. Teniendo en cuenta lo antes mencionado propuso la síntesis de nanofibras se funcionalizadas con aceite esencial de menta. Para tal fin los objetivos planteados fueron: a) sintetizar nano y microfibras empleando suspensiones de alcohol polivinílico funcionalizadas con emulsiones a base de quitosano conteniendo aceite esencial de menta y b) evaluar la influencia del agregado de distintas proporciones de emulsión sobre las propiedades estructurales y el comportamiento térmico de la matriz electrohilada.

#### 2. Materiales y métodos

## Síntesis y caracterización de emulsiones (O/W) funcionalizadas con aceite esencial de menta

Se preparó una solución de quitosano (Q, PM:  $3,2\times10^2$ kDa y grado de deacetilación del 85%) al 0,75 % (p/v) en 0,75% (v/v) de ácido acético bajo agitación durante 24 h. Por otro lado, se preparó una solución de alcohol polivinílico (grado de hidrólisis 98% y peso molecular en el rango de 78kD) al 0,75% (p/v) en agua destilada a 90°C durante 5 h. Mientras tanto como agente surfactante se utilizó lecitina de soja con distintas concentraciones 1, 5, 7 y 10% (p/p) previamente desgrasada y enriquecida en fosfatidilcolina

(Guiotto y col., 2013). Estas emulsiones fueron denominadas como Em1, Em5, Em7 y Em10. La emulsión se entrecruzó con citrato sódico a una concentración final de 0,125% (p/v).

Se evaluó la distribución de tamaño y el potencial zeta de las emulsiones obtenidos mediante el uso de un equipo de dispersión dinámica de luz (DLS) Zeta-Sizer NanoZS (Malvern, Instruments) a efectos de optimizar la formulación adecuada para funcionalizar las matrices a electrohilar.

## Obtención y caracterización de nanoestructuras obtenidas por electrohilado

Como matriz soporte para el electrohilado se utilizó alcohol polivinílico (PVA, grado de hidrólisis 86-88% y PM: 50-55kDa). Se preparó una solución control de PVA al 16% (p/p) por disolución del polímero en agua destilada a 90°C durante 5 h. Esta solución junto con la matriz electrohilada obtenida a partir de la misma fue utilizada como control. Se compatibilizó la solución previamente descripta con distintas cantidades de emulsión, mediante agitación a 5.000 rpm durante 24 h, obteniéndose formulaciones con diferentes porcentajes de PVA y de emulsión PVA:Em, 87,5:12,5; 82:18; 75:25. Para el estudio del comportamiento reológico de las soluciones poliméricas se realizaron ensayos rotacionales en un reómetro de esfuerzo controlado ARG2 TA Instruments (New Castle, Delaware, USA). Las determinaciones se llevaron a cabo en un sistema plato-plato de superficies rugosas a 25°C, evaluando la viscosidad aparente a 400 s<sup>-1</sup>. Las soluciones obtenidas fueron electrohiladas en

un equipo de construcción casera con un colector de tambor rotatorio. Se trabajó con un caudal de 0,4 ml/h, un voltaje de 18kV, una distancia agujacolector de 10 cm y una velocidad angular de colector de 1.300 rpm. El tiempo promedio de electrohilado fue de 5 h.

Para observar la microestructura de las electrofibras formadas se utilizó un equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) PHILIPS modelo XL 30.

Se obtuvieron los espectros de las matrices usando un ATR-FTIR compuesto por un cristal de diamante/ZnSe (Perkin Elmer).

El ángulo de contacto se determinó con un EasyDrop-FM140 (KRÜSS GmbH, Hamburgo, Alemania) equipado con una cámara y un analizador de forma de gota SW21. Para analizar el ángulo de contacto se utilizó el Software DSA1. Para el análisis térmico de los materiales se realizaron ensayos por medio de un DSC Q2000 (TA Instruments, EEUU) y por termogravimetría utilizando un equipo TAQ500.

Las propiedades mecánicas fueron evaluadas a través de ensayos de tensión en un equipo Qtest 1/L Elite equipado con una célula de carga de 100 N a temperatura ambiente.

También se obtuvieron espectros dinámicos mecánicos de las matrices utilizando un DMTA Mettler DMA 861e usando pinzas de tensión, que permite el estudio de las relajaciones del material, trabajando a una frecuencia de 3Hz.

#### Resultados y discusión

Tal como puede verse en la Tabla 1, las emulsiones obtenidas presentaron bajos índices de polidispersidad y valores de potencial zeta superiores a 30mV, lo cual indica que las suspensiones formadas fueron estables (Lamarra y col., 2016). La carga superficial positiva fue atribuida a la presencia de quitosano en la emulsión (Lamarra y col., 2016).

Tabla 1: C	Caracterización d	e las emulsione	s sintetizadas

Muestra	PZ (mV)	D (nm)	PDI
Em1	52,3	386,9	0,122
Em5	52,5	432,5	0,218
Em7	50,9	358,2	0,163
Em10	46,7	354,2	0,176

Como era de esperar, los valores de PZ disminuyeron al aumentar el contenido de lecitina, lo cual implica que el agente surfactante aportó cargas negativas a las emulsiones. Asimismo, del análisis de los resultados se desprende que la formulación con mayor contenido de lecitina (Em10) generó gotas con diámetros menores y, por lo tanto, esta formulación fue seleccionada para funcionalizar las matrices de alcohol polivinílico y obtener las nanoestructuras activas.

#### Propiedades reológicas

En la Figura 1 se muestra la viscosidad de las distintas formulaciones en función de la velocidad de deformación.



**Figura 1:** Viscosidad cinemática en función de la velocidad rotacional para las distintas muestras.

Tal como puede verse en la Figura 1, la viscosidad se redujo en función de la velocidad de rotación indicando un comportamiento de tipo pseudoplástico el cual es adecuado para la formación de fibras a través de la técnica de *electrospinning* (Tampau y col., 2020). El ensamblado de la emulsión genera una disminución de la viscosidad de la solución de PVA. Similares resultados fueron informados por Lamarra y col. (2020) y Pangon y col. (2016). Está disminución en la viscosidad se correlaciona con el agregado de un componente de menor viscosidad Esta reducción en la viscosidad aparente con el agregado de emulsión puede deberse al agregado de un componente (emulsión) que es menos viscoso que el PVA.

Los valores de viscosidad aparente insertos en la Figura 1 corresponden a una velocidad de deformación de  $400 \text{ s}^{-1}$ .

#### Microscopía SEM

A través de microscopía electrónica de barrido se pudo visualizar la morfología de las fibras formadas. Las micro y nanofibras obtenidas con el control de PVA mostraron una distribución de tamaño centrada alrededor de 600 nm (Figura 2), todas ellas con una estructura fibrilar bien definida y orientada. Al ensamblar la emulsión a la matriz se observó que la estructura sufrió modificaciones (Figura 2), en tanto que se obtuvieron fibras de menor tamaño, pero con una mayor proporción de fibras fundidas y cuentas en la estructura. Esta tendencia se acentuó con el aumento en el contenido de emulsión, lo que podría deberse a una disminución de la viscosidad de las soluciones producto del agregado de emulsión.



**Figura 2:** Micrografías SEM (magnificación 1000X) de matrices: a) PVA16, PVA: Em b) 87,5:12,5, c) 82:18, d) 75:25

#### Análisis por ATR-FTIR

Los espectros obtenidos por ATR-FIR (Figura 3) evidenciaron un corrimiento de la banda de absorción asociada al modo vibracional de estiramiento del OH- indicando la presencia de interacciones entre la matriz polimérica y los componentes de la emulsión (Bonilla y col., 2014). Por su parte, la banda asociada al estiramiento - $CH_2$ - también presentó modificaciones con el aumento de la concentración de la emulsión, lo cual podría relacionarse con la presencia de aceite esencial no encapsulado en la superficie de las fibras.



Figura3: Espectros ATR-FTIR de las diferentes matrices electrohiladas

#### Ángulo de contacto

Para evaluar la hidrofilicidad de las superficies de las matrices obtenidas por electrohilado se analizó el ángulo de contacto con agua. Como puede verse en la Tabla 2 todas las muestras presentaron un ángulo de contacto menor que 90°, lo cual es indicativo de la formación de superficies hidrofílicas.

**Tabla 2:** Medidas de ángulo de contacto de las distintas muestras. Diferentes superíndices indican diferencias significativas entre muestras.

Muestra	Ángulo de contacto (º)	Foto
PVA16	33±3ª	The Colores of
PVA:Em 87,5:12,5	40±5ª	
PVA:Em 82:18	40±4ª	
PVA:Em 75:25	59±7 <sup>b</sup>	

La tendencia observada fue que, al incrementar el contenido de emulsión activa, el ángulo de contacto aumentó indicando una superficie con

menor hidrofilicidad. Este resultado podría deberse a la presencia de aceite esencial en la superficie de la estructura fibrosa, resultado que puede correlacionarse con los cambios detectados por ATR-FTIR. Una tendencia similar fue encontrada por Hayeminsha y col. (2019) estudiando matrices compuestas de CMC y kefirán para encapsular aceite esencial de *Satureja Khuzestanica* 

#### Análisis térmico

A través de DSC se pudieron evaluar los eventos térmicos de las matrices obtenidas por electrohilado (Figura 4)



Figura 4: Termogramas obtenidos por DSC de las distintas muestras electrohiladas. La flecha hacia arriba indica la dirección endotérmica

Tal como puede verse en la Figura 4, la matriz control de PVA (PVA16) evidenció un evento endotérmico asociado a la fusión de la fase cristalina del polímero (Lamarra y col., 2020), con una temperatura de pico centrada a 211°C. Con la inclusión de la emulsión a la matriz se vislumbró un segundo evento endotérmico cercano a los 147°C, lo que indicaría la presencia de una segunda fase. Al aumentar el tenor de emulsión se incrementó el área del pico, siendo este comportamiento más marcado en la formulación 75 25 (PVA:Em) (Tabla 3)

A través de esta técnica se pudo calcular el grado de cristalinidad de las matrices a través de la siguiente ecuación:

%GC=(
$$\Delta H_{m}/\Delta H_{m100}$$
)×100 (1)

donde,

 $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión de la muestra y  $\Delta H_{m_{100}}$ es la entalpía de un PVA 100% cristalino (160 J/g) (Kubo y col., 2013). A mayor proporción de emulsión se observó una disminución en el grado de cristalinidad, hecho que refuerza la hipótesis de las interacciones establecidas entre la matriz polimérica y los componentes de la emulsión.

Muestra	$\Delta H_{m}\left(J/g\right)$	ΔH <sub>2</sub> (J/g)	%GC
PVA16	48,2±0,5°	-	29,8±0,3°
PVA87,5Em12,5	47±1 <sup>b,c</sup>	3,6±0,1ª	29,1±0,8 <sup>b,c</sup>
PVA82Em18	41 ±3 <sup>b</sup>	5,5±0,1 <sup>b</sup>	26,0±2 <sup>b</sup>
PVA75Em25	39±1ª	8,9±0,5°	$24,6\pm0,7^{a}$

**Tabla3.** Parámetros térmicos obtenidos por DSC de las distintas matrices electrohiladas Distintos superíndices indican diferencias significativas entre muestras.

Los termogramas registrados por TGA (Figura 5) revelaron dos eventos térmicos asociadas a pérdidas de masa que exhibió la muestra control, la primera entre 200 y 350°C, atribuida a la descomposición de la cadena principal del PVA, en el cual se generan moléculas de ácido acético producto de la descomposición de grupos acetilo (Kasai y col., 2018). El segundo estadio de pérdida de masa (350-500°C) fue atribuido a la degradación de compuestos cíclicos conjugados formados a temperaturas previas (Carlo y Habert, 2018).



Figura 5: Termogramas obtenidos por TGA de las distintas matrices electrohiladas

El agregado de emulsiones indujo la aparición de una transición relacionada con la pérdida de masa entre 150 y 200°C la cual podría ser asignada a la pérdida de alguno de los componentes de la emulsión. Adicionalmente, se observó un corrimiento de los eventos de pérdida de masa asociados al PVA a mayores temperaturas, hecho que indicaría que el ensamblado de emulsiones, inclusive a bajas concentraciones, produjo un aumento de la estabilidad térmica del material. Abdul Hameed y col. (2020) trabajando con fibras de PVA funcionalizadas con dextrano atribuyeron el efecto a posibles interacciones de tipo puentes de hidrógeno entre los componentes que conforman el material.

#### Propiedades mecánicas

Se evaluaron las propiedades mecánicas de las matrices funcionalizadas, en tanto que la matriz control, debido a su alta viscosidad, no pudo

formar fibras con propiedades mecánicas evaluables.

**Tabla 4:** Propiedades mecánicas evaluadas a partir de ensayos de tensión. Diferentes subíndices indican diferencias significativas entre muestras. Diferentes subíndices indican diferencias significativas entre muestras.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Deformación (%)	Esfuerzo (MPa)
PVA:Em 87,5:12,5	$2,3\pm0,8^{a}$	$2,9\pm0,9^{a}$	$1,9\pm0,8^{a}$
PVA:Em 82:18	$2,2\pm0,6^{a}$	14,0±2 <sup>b</sup>	13±4 <sup>b</sup>
PVA:Em 75:25	2,4±0,5 <sup>a</sup>	59,6±0,3°	14±1 <sup>b</sup>

Tal como puede verse en la Tabla 3 el agregado de emulsión en la proporción más baja (PVA:Em 87,5:12,5) generó una matriz fibrosa con pobres propiedades mecánicas, en tanto que el agregado de mayores cantidades de emulsión activa produjo fibras con mayores valores de esfuerzo y elongación, indicando un posible efecto de plastificación promovida por los componentes de la emulsión (Ardekani-Zadeh y col. 2019).





#### **Figura 6.** Micrografías SEM de las muestras: a) PVA:Em 87,5:12,5, b) PVA:Em 82:18 y c)PVA:Em75:25 sometidas a ensayos mecánicos.

Como puede verse en la Figura 6 todas las muestras sometidas a ensayos mecánicos mostraron la alineación de las fibras en dirección de la fuerza de tracción, en tanto que se produjo una disminución en el diámetro de las fibras. Resultados similares fueron reportados por Leonés y col. (2019) trabajando con fibras obtenidas por electrohilado de ácido poliláctico.

#### Análisis mecánico dinámico

Para estudiar las propiedades termomecánicas de los materiales se llevó a cabo un ensayo de análisis

mecánico dinámico. En la Figura 7 se puede la variación del módulo observar de almacenamiento con la temperatura. En todas las muestras se observaron dos caídas de módulo una entre 0 y 29°C y otra ubicada entre 50 y 90°C. La primera de ellas primera estuvo asociada a relajaciones de tipo ß como consecuencia de relajaciones de los grupos -OH en materiales hidrofílicos (Villaruel y col. 2015), en tanto que la segunda relajación estuvo vinculada a la temperatura de transición vítrea (Tg). La tendencia observable fue una caída acentuada en el módulo con el aumento de concentración de emulsión lo que se relacionaría con la mayor movilidad de las cadenas poliméricas promovida por el agregado de la emulsión con la diminución en la cristalinidad observada por DSC (Sofla y col. 2020).



Figura 7: Módulo de almacenamiento en función de la temperatura obtenido por DMA.

Por otra parte, se evaluó la relación entre módulo de pérdida y módulo de almacenamiento  $(\tan \delta)$  en función de la temperatura (Figura 8). Como puede observarse las muestras exhibieron dos tipos de transiciones, las cuales fueron asignadas previamente. Centrándose en la temperatura de transición vítrea se pudo visualizar un pico ancho con la presencia de un aparente hombro. Este hecho podría estar relacionado a la formación de dos fases, una rica en la matriz de PVA (grado de hidrólisis 86-88%) y otra rica en emulsión (PVA con un grado de hidrólisis de 98%), lo cual estuvo relacionado con lo observado por DSC.



Figura 8: Curvas de  $tan(\delta)$  en función de la temperatura de micro y nanofibras funcionalizadas con emulsión.

En la Tabla 3 se muestran las temperaturas a las cuales se presenta el máximo de ambas transiciones ( $T_\beta$  y  $T_g$ ), mostrando una disminución en la temperatura de ambos eventos con el aumento del contenido de emulsión. Este comportamiento demostraría la acción plastificante de la emulsión, comportamiento que puede correlacionarse con los resultados obtenidos al evaluar las propiedades mecánicas de las fibras.

**Tabla 5:** Temperaturas a las que ocurren las relajaciones térmicas de las distintas muestras funcionalizadas con emulsión detectadas por DMA

Muestra	T <sub>β</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)
PVA87,5Em12,5	34	93
PVA82Em18	4	75
PVA75Em25	2	79

#### 3. Conclusiones

Se sintetizaron matrices electrohiladas orientadas a base de alcohol polivinílico y una emulsión funcionalizada con aceite esencial de menta. El ensamblado de la emulsión a la matriz polimérica indujo cambios en la capacidad de formación de fibras los cuales pudieron visualizarse a través de SEM, en donde también se pudo evidenciar una modificación en la morfología y el diámetro de las previamente fibras. Las modificaciones observadas se tradujeron en cambios en el grado de cristalinidad de la matriz, observados por DSC, indicando interacciones entre el PVA y los componentes de la emulsión, hecho que también fue observado a través de ATR-FTIR v TGA. Los estudios de DMA indicaron un descenso en el módulo de almacenamiento y la temperatura de transición vítrea al aumentar el contenido de emulsión, indicando un aumento en la movilidad molecular con el incremento del contenido de emulsión activa. La formulación que presentó un mayor contenido de emulsión (PVA:Em 75:25)

generó una matriz con mejores propiedades mecánicas y una mayor hidrofobicidad. Asimismo, este sistema permitió funcionalizar la matriz con una mayor proporción de emulsión siendo esto relevante desde punto de vista del diseño de soportes que vehiculicen compuestos activos. En virtud de los resultados y tendencias observadas estos materiales podrían ser utilizados como potenciales estructuras en aplicaciones biomédicas.

#### 4. Referencias

Abdul Hameed, M. M., Mohamed Khan, S. A. P., Thamer, B. M., Al-Enizi, A., Aldalbahi, A., El-Hamshary, H., El-Newehy, M. H. (2020). *Coreshell nanofibers from poly (vinyl alcohol) based biopolymers using emulsion electrospinning as drug delivery system for cephalexin drug*. Journal of Macromolecular Science, Part A, 58(2), 130-144.Ardekani-Zadeh, A. H., Hosseini, S. F. (2019). *Electrospun essential oil-doped chitosan/poly (εcaprolactone) hybrid nanofibrous mats for antimicrobial food biopackaging exploits*. Carbohydrate polymers, 223, 115108.

Bonilla, J., Fortunati, E., Atarés, L., Chiralt, A., Kenny, J. M., (2014). *Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol-chitosan biodegradable films*, Food Hydrocolloids, 35, 463-470.

Carlo, B.V.D., Habert, A.C., (2018).*Composite membranes: surface properties and thermal stability*. Matéria (Rio de Janeiro), 23(2)

Ginestra, P., Riva, L., Fiorentino, A., Zappa, D., Comini, E., Ceretti, E. (2020). *Electrospinning of Poly* (vinyl alcohol)-Graphene oxide aligned fibers. Procedia CIRP, 89, 110-115.

Guiotto, E. N., Cabezas, D. M., Diehl, B. W., Tomás, M. C. (2013). *Characterization and emulsifying properties of different sunflower phosphatidylcholine enriched fractions*. European Journal of Lipid Science and Technology, 115(8), 865-873.

Kasai, D., Chougale, R., Masti, S., Chalannavar, R., Malabadi, R. B. Gani R., (2018). *Influence of Syzygiumcumini leaves extract on morphological*,

thermal, mechanical, and antimicrobial properties of PVA and PVA/chitosan blend films, Journal Applied Polymer Science, 135(17) 46188.

Kubo, S., Kadla, J. F., (2003). *The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly (vinyl alcohol)(PVA) and lignin*, Biomacromolecules, 4(3), 561-567

Lamarra, J., Calienni, M. N., Rivero, S., Pinotti, A. (2020). *Electrospun nanofibers of poly (vinyl alcohol) and chitosan-based emulsions functionalized with cabreuva essential oil.* International Journal of Biological Macromolecules, 160, 307-318.

Lamarra, J., Rivero, S., Pinotti, A. (2016). *Designofchitosanbasednanoparticlesfunctionalize dwithgallicacid*. MaterialsScience and Engineering: C, 67, 717-726.

Leones, A., Sonseca, A., López, D., Fiori, S., Peponi, L. (2019). Shape memory effect on electrospun PLA-based fibers tailoring their thermal response. European Polymer Journal, 117, 217-226.Pangon, A., Saesoo, S., Saengkrit, N., Ruktanonchai, U., Intasanta, V. (2016). Multicarboxylic acids as environment-friendly solvents and in situ crosslinkers for chitosan/PVA nanofibers with tunable physicochemical properties and biocompatibility. Carbohydrate polymers, 138, 156-165.

Sofla, M. S. K., Mortazavi, S., Seyfi, J. (2020). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blends plasticized and compatibilized by glycerol/polyethylene glycol. Carbohydrate polymers, 232, 115784.

Tampau, A., González-Martínez, C., Chiralt, A. (2020). *Polyvinyl alcohol-based materials encapsulating carvacrol obtained by solvent casting and electrospinning*. Reactive and Functional Polymers, 153, 104603.

Villarruel, S., Giannuzzi, L., Rivero, S., &Pinotti, A. (2015). *Changes induced by UV radiation in the presence of sodium benzoate in films formulated with polyvinyl alcohol and carboxymethyl cellulose*. Materials Science and Engineering: C, 56, 545-554

## 44TCQA - Gestión integrada del agua en la puna salteña.

### Integrated water management in the Salta Puna.

Plaza Gloria del Carmen<sup>1</sup>; Moya Ana Laura<sup>2</sup>, Pasculli Mónica Noemí<sup>3</sup>, Figueroa Víctor Rubén<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería, INIQUI, <sup>2,3</sup> Facultad de Ciencias Naturales, <sup>4</sup> Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Salta. Complejo Universitario Gral. San Martín. Av. Bolivia 5150 - 4400 -Salta - Argentina. Correo electrónico de contacto: gplaza507@gmail.com

#### Resumen

Se plantea un diagnóstico Ambiental tendiente a identificar las características y evolución de los sistemas ambientales de la puna salteña. Se genera una propuesta de manejo integral del recurso hídrico (MIRH) en la puna salteña a través de un diagnóstico del sistema natural y social. Los parámetros que caracterizan las cuencas de la puna salteña, se encuentran dentro de los valores recomendados a excepción de Arsénico y Boro 0,28 y 1,91 mg/l, cuyo valores recomendados son menor a 0,01 mg/l (Código Alimentario) y 0,5 mg/l (OMS) respectivamente. Se puede decir que los valores hallados superaron el máximo de aceptabilidad del riesgo asociado a la exposición a As carcinógeno (10<sup>-5</sup>). Las comunidades se encuentran en una injusta situación dado que el abastecimiento de agua potable y el saneamiento es escaso. Se debe generar un proceso para la toma de decisión que esté basado en información objetiva sobre el sistema, que permita la adaptación a condiciones inciertas y que incorpore en el mayor grado posible las características económicas, ambientales y sociales del recurso dentro de los criterios de decisión.

Palabras claves: Diagnóstico Ambiental, Manejo integral, Recurso Hídrico, Calidad de Aguas.

#### Abstract

An environmental diagnosis is proposed to identify the characteristics and evolution of the environmental systems of the Puna of Salta. A proposal for the integral management of water resources (IWRM) is generated in the Puna of Salta through a diagnosis of the natural and social system The parameters that characterize the basins of the highlands of Salta are within the recommended values except for Arsenic and Boron 0.28 and 1.91 mg / I, whose recommended values are less than 0.01 mg / I. (Code Alimentary) and 0.5 mg / I (WHO) respectively. It can be said that the values found exceeded the maximum acceptability of the risk associated with exposure to carcinogenic As (10-<sup>5</sup>). The communities are in an unfair situation as the supply of potable water and sanitation is scarce. A decision-making process must be generated that is based on objective information about the system, that allows adaptation to uncertain conditions and that incorporates the economic, environmental and social characteristics of the resource within the decision criteria as far as possible.

Keywords: Environmental Diagnosis, Comprehensive management, Water resources, Water quality

#### 1. Introducción

Los recursos mundiales del agua están bajo presiones crecientes. El crecimiento de la población, el incremento de la actividad económica satisfacer necesidades para relacionadas a la calidad de vida y en algunos casos a la ambición desmedida de riqueza v poder, la carencia de medidas de control contra la contaminación, son causa de una creciente competencia por los recursos limitados de agua dulce, inequidad social y pobreza en crecimiento. El derecho humano al agua y al saneamiento (DHAS) fue reconocido como un derecho humano por la Asamblea General de las Naciones Unidas el 28 de julio de 2010. El DHAS ha sido reconocido en el derecho internacional a través de tratados de derechos humanos, declaraciones y otras normas. En Metas del Objetivo 6 de Desarrollo Sostenible se explicita "Promoción de sistemas de gobernanza sobre agua y saneamiento transparentes V democráticos. Mejora del acceso a los servicios de agua y saneamiento para los pobres y los marginados. Garantizar vidas saludables. Promover la gobernanza integrada del agua y la adaptación al cambio climático".

Las aguas subterráneas juegan un rol fundamental en el abastecimiento de agua, en el funcionamiento de los ecosistemas y en el bienestar humano. Dos millones y medio de personas en el mundo dependen exclusivamente de los recursos hídricos subterráneos para satisfacer a diario sus necesidades básicas de agua, y cientos de millones de agricultores sostienen en ellos la producción agrícola contribuyendo a la seguridad alimentaria de otros (UNESCO, 2003).

La puna salteña pertenece a la región climática de la Puna de Atacama, compartida en el norte chileno con clima árido, viento, sol durante el día y frío por la noche. La potencialidad de los reservorios de agua subterránea en el ambiente de la Puna Argentina está directamente vinculada con el área de la cuenca drenada por los escasos cursos fluviales existentes (García y Moya Ruiz, 2003; Moya Ruiz, et al. 2008; García et al, 2011).

El agua subterránea en la región también juegan un rol esencial en el abastecimiento para la minería. La particularidad que tiene la puna, es que tiene cuencas endorreicas, desembocando el agua en los salares. Hoy existe incertidumbre sobre la de disponibilidad los recursos hídricos subterráneos, pero también existen muchos estudios realizados por las empresas mineras que van explorando el agua, para la evaluación de los recursos disponibles para sus proyectos. El conocimiento de la tasa de renovación de los acuíferos es muy importante para protección de los acuíferos y para los tomadores de decisión, ya que este dato permite evaluar la sostenibilidad del mismo, resultando un gran desafío.

Hay muchos ecosistemas y cursos de agua superficial que se abastecen de las aguas subterráneas. El agua subterránea forma parte del ciclo hidrológico y de ello dependen los ecosistemas. Se debe interpretar al ciclo como un sistema socio eco – hidrológico- dinámico.

Según define el Comité Técnico de GWP (Global Water Partnership, 2008), "la Gestión Integrada de los Recursos Hídricos (GIRH) es un proceso que promueve la gestión y el desarrollo coordinados del agua, el suelo y los otros recursos relacionados, con el fin de maximizar los resultados económicos y el bienestar social de forma equitativa sin comprometer la sostenibilidad de los ecosistemas vitales".

Objetivos del trabajo: Generar una propuesta de manejo integral del recurso hídrico (MIRH) en la puna salteña a través de un diagnóstico del sistema natural y social.

#### 2. Materiales y métodos

Se plantea un diagnóstico ambiental tendiente a identificar las características y evolución de los sistemas ambientales de la puna salteña, como son utilizados y cuáles son las consecuencias de ese uso sobre el subsistema natural y el social.

El trabajo se centra en las características del agua dulce superficial, del cual se abastecen localidades más importantes como San Antonio Los Cobres, Olacapato, Santa Rosa de Los Pastos Grandes y Tolar Grande.

El diagnóstico Ambiental está dirigido a responder las siguientes preguntas ¿Cuáles son los problemas?, ¿dónde están los síntomas y las causas? Y ¿Cuáles son las prioridades? Para la descripción del agua dulce superficial, se tuvieron en cuenta fuentes de agua utilizadas para consumo humano en la Puna y que fueron caracterizadas en sus principales parámetros.

Para analizar la percepción de la población respecto al agua se realizó una encuesta de tipo cerrada, para identificar las principales problemáticas. Se utilizó la herramienta de Google forms, con respuestas de tipo casilla y varias opciones. Se enviaron a todos los referentes de las comunidades originarias y habitantes de las localidades más importantes de la Puna Salteña como San Antonio de Los Cobres, Olacapato,
Salar de Pocitos, Santa Rosa de Los Pastos Grandes y Tolar Grande.

#### 3. Resultados y Discusión

#### Evaluación de agua dulce

El agua dulce es un recurso escaso en la Puna. Los mecanismos de recarga a los acuíferos de los ambientes puneños están relacionado a las escasas lluvias que ocurren en la región o a la infiltración eficaz de los cursos fluviales.

La explotación sostenible de los acuíferos en esta región depende de la comprensión del funcionamiento del acuífero, especialmente de los procesos de recarga y las características químicas. La ausencia de conocimientos sobre la magnitud y la frecuencia de la recarga de las aguas subterráneas hace que los recursos hídricos subterráneos sean vulnerables a una extracción excesiva, lo que podría conducir al agotamiento de los recursos de agua dulce.

En la región de la puna de Salta, se describen a continuación las principales cuencas, pertenecientes al Sistema de Puna y Salares.

Tabla 1. Cuencas de la puna de la provincia de Salta.

Cuencas de la puna
Del Salar de Arizaro
Del Salar de Pocitos o Quirón
Del salar de Diablillos
Del Salar Centenario
Del Salar Pastos Grandes
Del Salar de Rincón
Del Salar de Llullaillaco
Del Salar de Río Grande
Del Salar de Tolar chico
Del Salar de Pular
Del Salar del Hombre Muerto

Estos ambientes pueden ser definidos como sistemas cerrados en el que el escurrimiento se reparte en varias subcuencas endorreicas, aisladas entre sí por macizos y cordones que cierran las depresiones; los pequeños cursos de agua convergen hacia estos bolsones y forman salinas y/o lagunas, y el agua se pierde generalmente por infiltración en los abanicos aluviales pedemontanos. La entrada a los sistemas proviene de las escasas lluvias y del derretimiento de nieve, por lo que la gran mayoría de los cursos permanecen secos durante el estiaje, mientras que en el periodo de lluvias conforman, por el volumen de agua, pequeños arroyos.

En la Tabla 2 se puede observar la caracterización de muestras de agua en sus parámetros para determinar su calidad:

N° Muestra	Fuente	Procedencia		
1	Santa Rosa de Los Pastos Grandes	Directo de dren		
2	San Antonio Los Cobres	Salida prefiltro- planta de tratamiento		
3	Agua de Castilla (San Antonio Los Cobres)	Vertiente		
4	Olacapato	Agua superficial		
5	Tolar Grande	Vertiente		

Tabla 2. Descripción de fuentes de agua para consumo humano

Tabla	3.	Caracterización	de	fuentes	de	agua	para
consur	no	humano					

Parámetro (unidades)	M1	M2	M3	M4	M5
рН	8,3	8,1	8,2	7,6	7,4
CE (microS/cm)	539	692	685	164	159
SDT (mg/l)	340	436	432	155	100
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	16	44	43	20	13
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	5,2	8,04	7,9	9	1,4
Na <sup>+</sup> (mg/l)	60	82,5	84,9	10	12
K <sup>+</sup> (mg/l)	12,1	8,8		1,7	1
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	41	112	110	10	8
SO4 <sup>2-</sup> (mg/l)	52	51	49	25	28
CaCO <sub>3</sub> (mg/l)	60	145	139	90	40
As (mg/l)	menor a 0,03	0,22	0,28	-	0,03
B (mg/l)	1,91	-	-	-	1,61

Los parámetros se encuentran dentro de los valores recomendados por el Código Alimentario a excepción de Arsénico, cuyo valor recomendado es menor a 0,01 mg/l. Sin embargo, se puede decir que todos los valores hallados superaron el máximo de aceptabilidad del riesgo asociado a la exposición a As carcinógeno  $(10^{-5})$ . El riesgo carcinógeno para quienes consumen agua potable de red fue de 2,36 x  $10^{-3}$  y para quienes consumen agua de otras procedencias, de 4,76 x  $10^{-3}$ .

Los valores de boro determinados se encuentran superando los límites recomendados. Los límites máximos recomendados para Boro en aguas de consumo humano de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud es de 0,5 mg/l; para la Comunidad Económica Europea es de 1 mg/l

Sin embargo la Organización Mundial de la Salud, posterior a las dos Directivas citadas, indica para el boro un valor límite en las aguas potables de 2,4 mg/l, (OMS, 2009). En este marco los parámetros de la región estarían dentro de los límites recomendados.

La ingestión de cantidades grandes de boro puede producir daño del estómago, los intestinos, el hígado, el riñón y el cerebro.

El agua es usada para muchos fines, cada uno de ellos requiere una calidad determinada. Es posible encontrar tecnologías alternativas que suplanten el agua (ej. Transporte de material en minería).

**Salares:** Los salares son humedales que por su composición representan reservas de agua dulce de importancia para la biodiversidad de la región. Los salares son cuencas endorreicas compuestas por un área acuífera de agua salobre con litio y otra área con agua de baja salinidad ("dulce"). Si bien dichas aéreas se mantienen separadas por su densidad, existe entre ellas un área de mezcla (Marazuela et. al., 2018). Las fuentes naturales de recarga de agua de los salares son la lluvia y los ríos temporales, mientras que la descarga es por evaporación.

En la superficie de la cuenca se da la acumulación de sales, debido a la cercanía del nivel del agua del acuífero con dicha superficie. Por ende, la alteración y daño de la interfaz salina podría repercutir sobre las aéreas de agua salobre y agua dulce, causando su mezcla (Holzbecher, 2005). Asimismo, un desbalance hídrico causado por una amplia descarga de agua salobre, podría movilizar al agua dulce hacia el área salina provocando su salinización (Houston et al., 2011).

#### Clima

La región en estudio presenta hacia al oriente isohietas de 50 a 100 mm/año, comprendiendo zonas de más humedad que hacia el occidente, con valores de precipitaciones menor a 50 mm/año. Esto se correlaciona con la concentración de los salares y con las tecnologías aplicadas en la actividad minera.



Figura 1. Isoyetas media anual en la Puna Argentina (García et al, 2016).

#### La administración

En la administración se solicitan los permisos de uso de agua y las concesiones de agua, teniendo en cuenta los requisitos previstos en la ley de agua de la provincia de Salta (Ley 7.017). Los estudios de impacto ambiental aprobados son requerimientos para el uso del agua de proyectos mineros.

Los organismos de control frente a la explotación de agua dulce deben conocer los volúmenes de agua industrial que demandará el proyecto y plantear el concepto de balance hidrológico, es decir la estimación de ingresos que se producen al sistema acuífero y los egresos que ocurren como consecuencia de la explotación.

Los estudios tendientes a definir la cantidad y calidad del agua dulce para uso industrial deberían comenzarse en forma simultánea a la exploración y explotación de la salmuera. Estos estudios y análisis se deben continuar a través de monitoreos durante toda la vida del proyecto productivo.

#### La sociedad en la zona de la puna

En la región se identifican las siguientes comunidades originarias consideradas vulnerables de la puna salteña, en las cuales se diagnosticó mediante encuestas su situación frente al agua.

- Indígena Collas Unidos, San Antonio de los Cobres
- Tolar Grande.
- Salar De Pocitos
- Santa Rosas de Los Pastos Grandes
- Quewar de Olacapato.
- Coyas del Desierto. Pirca, Sansana, Corralitos, Arcarsosque. S.A. de los Cobres.



Figura 2 A. Principal fuente de agua





Al no tener la población un 100% de cobertura de la red de agua potable, existen serias deficiencias en contar con un recurso esencial para sus actividades cotidianas. El 36% de la población encuestada no cuenta con calidad de agua para beber y 80% no dispone de instalaciones para lavarse las manos con agua y jabón. (Figura 2 A y Figura 2 B).



## Figura 3. Tipo de instalación sanitaria que utilizan miembros del hogar.

El 81% de la comunidad cuenta con letrina como instalaciones sanitarias, y 9% no poseen baños (Figura 3).

El agua es un factor decisivo de la calidad de vida de los pueblos. Sin duda las comunidades se encuentran en situación injusta donde el abastecimiento de agua potable y el saneamiento es escaso.

El saneamiento básico, como acciones mínimas que deben adoptarse en una comunidad para que las personas puedan vivir en un ambiente saludable incluye el abastecimiento de agua para consumo humano, el manejo y disposición final adecuada de las aguas residuales y excretas y el manejo y disposición final adecuada de los residuos sólidos municipales.



#### Figura 4. Gestión de residuos en la comunidad

En figura 4 se observa que la inadecuada gestión de residuos es práctica de la comunidad, siendo el 36,40 % de la población con prácticas de quema de los residuos y el 27, 30% los entierra en pozos.



Figura 5. Existencia de enfermedades crónicas en la comunidad

Las inadecuadas prácticas de manejo pueden impactar en la salud de la población. Así, el 47% de las comunidades expresaron que sufren enfermedades crónicas. (Figura 5).

#### Actividades de la región

San Antonio de los Cobres en cuanto a su estructura socio productiva, la agricultura es casi inexistente, la ganadería está representada por la cría de rebaños de ovejas y manadas de llamas que permiten la obtención de lanas y carne. Estas actividades domésticas utilizan agua en cantidades mínimas. Sin embargo, la Puna presenta la zona con mayor potencialidad de desarrollo minero de la provincia, y esto ya se manifiesta por los múltiples emprendimientos mineros de la zona, que actualmente se encuentran en distintas fases de desarrollo. En la provincia de Salta existe minería metalífera de oro, plata, cobre y litio y minería no metalífera como la del boro.

Se estima que, en los próximos años, manteniendo la política minera, la provincia de Salta tendrá un importante cambio en la economía argentina a raíz de la puesta en producción de algunas minas y optimización de otras.

El litio ha tomado un impulso considerable en los últimos años. La metodología de extracción del litio consiste en la evaporación de salmueras las presentan en región cuales la salteña concentraciones que rondan los 200 a 700 mg/litro de litio. La extracción y procesamiento del producto final, el carbonato de litio, conlleva la generación residual de una serie de sales como potasio, sodio, calcio, magnesio, hierro, boro, bromo, cloro, nitratos, cloruros, sulfatos y carbonatos. Para la extracción de salmuera se evaporan 500.000 litros de agua por tonelada final de carbonato de litio generándose 115 Ton de residuos que si bien no tiene característica de peligrosos deben disponerse de manera adecuada. (Flexer, 2021). Esta agua salada no es utilizada por las poblaciones locales, las cuales se abastecen de agua dulce proveniente de vertiente o pozo. El agua es utilizada en el proceso industrial que fabrica el carbonato de litio a razón de 50.000 litros por tonelada de carbonato de litio. (Flexer, 2021).

Así, el riesgo de reducir la cantidad de agua dulce se genera por dos situaciones: el uso industrial y la potencial conexión de acuífero de agua dulce que fluyan a los acuíferos de agua salada a medida que estos son bombeados hacia la superficie, siempre y cuando no se cumpla con la tasa máxima de extracción. Ante este panorama debe disponerse de estudios sobre características, extensión y recargas de acuíferos. Sin embargo las acciones para evitar daños potenciales medioambientales irreversibles no deberían posponerse sobre la base de investigaciones científicas que no hayan probado y cuantificado plenamente una relación casual entre la causa y el daño potencial.

#### Estudio de impacto ambiental

El Estudio de Impacto Ambiental (EsIAs) debe centrarse a prevenir los problemas ambientales que pueden generar la explotación de la actividad y su afectación a los cuerpos de agua y lagunas naturales que son la fuente de vida de la flora y fauna local, que incluso en distintos casos están declaradas como reservas naturales.

Un proceso de evaluación de impacto ambiental debe incluir una serie de pasos que lo hacen intrínsecamente una herramienta objetiva, eficaz e integral, en cuanto a lograr un análisis interdisciplinario de una acción determinada. Entre ellas se destacan:

- Desarrollar un nivel de conocimiento técnico amplio e integrado de los impactos e incidencias ambientales de las actividades mineras
- Identificar anticipadamente los efectos ambientales negativos y positivos de las actividades mineras y diseñar en forma oportuna las acciones que minimicen los efectos ambientales negativos y maximicen los efectos positivos
- Permitir a la autoridad tomar decisiones de aprobación, rechazo o rectificación con pleno conocimiento de los efectos

negativos y positivos que implica la actividad minera

- Permitir a la autoridad ejercer un debido control sobre la dimensión ambiental, a fin de garantizar que las actividades mineras no perjudiquen el bienestar y salud de la población.
- Lograr la participación coordinada de los distintos actores involucrados, es decir lograr la coordinación simultánea de los proponentes, la ciudadanía y la autoridad.

Asimismo, la evaluación ex post es necesaria con otros instrumentos de gestión, como las auditorías ambientales observando el cumplimiento de la reglamentación vigente, las medidas de mitigación llevadas a cabo, de los monitoreos y otras.

Un proceso de evaluación de impacto ambiental para proyectos de inversión minera debe ser diseñado para compatibilizar la protección ambiental y la ejecución de estas actividades con el propósito de no deteriorar la calidad de vida de la población, permitir un uso sostenido de los recursos naturales y a su vez propiciar el desarrollo de un país.

#### Propuesta del manejo integral del recurso hídrico (MIRH) en la puna salteña.

Cada una de las instituciones puede hacer un manejo sectorial del agua como ser los responsables del agua para abastecimiento de la población. De igual modo las instituciones de ambiente, minería y recursos hídricos deben ejercer su responsabilidad, considerando que el agua es transversal y cada sector en algún momento defiende su poder de decisión. Las instituciones deben enmarcarse en un plan de gestión y sus componentes.

Es válido realizar una buena gestión del agua de modo preventivo, para evitar problemas a futuro y gestionar los recursos naturales a través del conocimiento de los mismos.

El ser humano necesita el suministro de agua para su vida cotidiana y los conflictos se generan cuando el agua es escasa. En la puna existen adversidades relacionadas a la cantidad y calidad de agua. Se debe gestionar el agua para evitar futuros conflictos relacionados al mal manejo y además porque un problema de contaminación puede llegar a ser muy costoso y puede llevar mucho tiempo revertir la situación. Al agua subterránea es importante gestionarla desde la prevención.

La importancia del manejo de los residuos peligrosos, desechos cloacales, industriales y manejo de los residuos sólidos en forma integral es crucial para no afectar el recurso limitado.

#### 4. Conclusiones

La sociedad y las instituciones responsables de la gestión de los recursos hídricos y el ambiente deben tener una real comprensión de las aguas subterráneas y superficiales y de las herramientas que existen para protegerlas y utilizarlas de manera sostenible.

El estudio de la calidad y cantidad de agua en la región de la Puna salteña es un tema complejo que requiere un abordaje interdisciplinario. La integración de estos conocimientos constituye un elemento fundamental a la hora de la gestión del agua para lograr sustentabilidad en su uso. Se debe asumir el compromiso de mejorar la calidad del agua de las localidades de San Antonio Los Cobres, Olacapato, Salar de Pastos Grandes y Tolar Grande, reduciendo la contaminación natural y de las actividades, lo que implicaría la minimización de emisión de productos químicos y materiales peligrosos; aumentando considerablemente el reciclado y la reutilización sin riesgos.

Es necesario implementar tecnologías simples e innovadoras de captación de As, programas de comunicación de riesgos y políticas en salud para disminuir riesgos debidos a ingesta de agua con contenidos arsenicales en esta región.

Debe existir un marco legal y tecnológico propicio para impulsar nuevas tecnologías de aprovechamiento del litio en salmuera de manera de reemplazar la actual tecnología evaporítica.

Las agencias gubernamentales deben realizar estudios hidrológicos e hidrogeológicos propios, así como también efectuar redes de monitoreo de agua a nivel cuencas, con el fin de elaborar información de base y evaluar los impactos individuales y acumulativos de la minería de litio en cada cuenca. Asimismo, mediante el análisis de los impactos ambientales, el Estado podrá evaluar afectaciones económicas y sociales a las comunidades locales.

Las autoridades deben asegurarles a las comunidades el acceso a información objetiva, completa y comprensible. En esta línea, la generación de información propia por parte de las agencias gubernamentales debe ser un vehículo para el fortalecimiento de las comunidades, ya que estas podrán contar con una fuente de información alternativa a los reportes provistos por las mineras.

Con el objetivo de disminuir la asimetría de poder entre comunidades y mineras, las autoridades gubernamentales deben participar activamente a lo largo de todo el proceso de consulta. También deben informar y capacitar a las comunidades indígenas sobre sus derechos, y proveerles los medios legales y profesionales para su debido ejercicio.

El Estado debe satisfacer las necesidades primarias de las comunidades del lugar y hacer cumplir derechos básicos, como son el derecho a la educación, a la salud y a un empleo digno. Solo así las comunidades podrán salir del condicionamiento en que se encuentran. Se debe generar un proceso para la toma de decisión que esté basado en información objetiva sobre el sistema, que permita la adaptación a condiciones inciertas y que incorpore en el mayor grado posible las características económicas, ambientales y sociales del recurso dentro de los criterios de decisión.

#### 5. Referencias

Flexer V. (2021). *Congreso Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente* 2021. Chubut. Argentina.

García R. y Moya Ruiz F. A. (2003). *Las posibilidades de explotación de Agua Mineral en la Puna Salteña*. Provincia de Salta. República Argentina. Consultora Hidrogeológica. Informe Interno. Inédito.

García, R., Rocha Fasola, V, Moya Ruiz F. y Tálamo E. (2011). *"El Ambiente Hidrogeológico de la Puna Salteña"*. VII Congreso Argentino de Hidrogeología y V Seminario Hispano Latinoamericano Sobre Temas Actuales de la Hidrología Subterránea. Salta, República Argentina.

García, R., Rocha Fasola V. y Moya Ruiz F. (2016). *"El Agua Subterránea en la Puna Salteña. Argentina". Recurso Estratégico para el Desarrollo de la Región.* Relatorio. Asociación Argentina de Geólogos Economistas. XI Congreso Argentino de Geología Económica. Salta, Argentina.

GWP (2008). *Principios de la Gestión Integrada de Recursos Hídricos*. Bases para el Desarrollo de Planes Nacionales.

Houston, J. et al. (2011) "The evaluation of brine prospects and the requirement for modifications to filing standards". Econ. Geol. 106 (7), 1125–1239. En Flexer, V., Baspineiro, C. y Galli, C. (2018) Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing.

López Steinmetz, L. C., Diaz S. L. (2018). Estimación de riesgo carcinógeno por exposición crónica al arsénico a través del agua de consumo en la puna, Jujuy. Rev Argent Salud Pública. 9(37): 15-21

Moya Ruiz F.; García, R.; Rocha, V.; Ferretti, J.; Massei, G y R. González. (2008). "Sistema Acuífero Río Trapiche: Un Modelo de Reservorio de Agua Subterránea en Cuencas Endorreicas de la Puna Argentina". IX Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea, Quito, Ecuador.

Marazuela, M. et al. (2018) "3D mapping, hydrodynamics and modelling of the freshwater-brine mixing zone in salt flats similar to the salar de Atacama (Chile)". Journal of Hydrology.

UNESCO-WWAP. (2003). Informe de Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo. Agua para todos, agua para la vida. Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos (WWAP). Ediciones Mundi-Prensa.

World Health Organization. (2009). Boron in drinking-water: background document for

development of WHO guidelines for drinkingwater quality. https://apps.who.int/iris/handle/10665/70170.

## 45TCQA - Gestión de sustancias y residuos peligrosos en la universidad

### Management of hazardous substances and waste at the university

Gloria Plaza1

. <sup>1</sup>Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Salta Institución. Avda. Bolivia 5150 gplaza507@gmail.com

#### Resumen

Se plantea como desafío la gestión de sustancias y residuos peligrosos en la universidad como modelo para el desarrollo sustentable regional. El diagnóstico de gestión de sustancias y residuos peligrosos utilizando el método FODA para determinar fortalezas, oportunidades, debilidades y amenaza en la actual gestión de sustancias y residuos peligrosos permite optimizar la gestión. Se analiza la oportunidad de valoración de residuos peligrosos en lo académico, investigación y extensión. El ciclo de vida de producto es el principio que orienta la toma de decisiones. El éxito del funcionamiento de la institución en el marco de la nueva propuesta reglamentaria depende en gran medida del compromiso, la participación y la asignación de recursos técnicos, humanos y económicos por parte de las autoridades. Es necesario poner en el centro de atención a las universidades y establecer su rol de cambio regional hacia la sustentabilidad, tratando de situarla de manera activa en la generación de conocimientos necesarios e innovadores para lograr dicho objetivo.

Palabras clave: sustancias y residuos peligrosos, gestión, universidad, reglamentación.

#### Abstract

The management of hazardous substances and waste at the university is raised as a challenge as a model for regional sustainable development. The diagnosis of hazardous substances and waste management using the SWOT method to determine strengths, opportunities, weaknesses and threats in the current management of hazardous substances and waste allows optimization of management. The opportunity for the valuation of hazardous waste is analyzed in academia, research and extension. The product life cycle is the guiding principle for decision making. The successful operation of the institution within the framework of the new regulatory proposal depends to a large extent on the commitment, participation and allocation of technical, human and financial resources by the authorities. It is necessary to put the universities at the center of attention and establish their role of regional change towards sustainability, trying to place it actively in the generation of necessary and innovative knowledge to achieve this objective.

Keywords: hazardous substances and waste, management, university, regulation

#### 1. Introducción

Actualmente, en el país y a nivel mundial se plantea como desafío la gestión de sustancias y residuos peligrosos que están asociadas a diversas actividades que garantizan el desarrollo regional fortaleciendo las dimensiones económicas y sociales. Una inadecuada gestión de las mismas afectan a la salud y al ambiente (Plaza, 2016).

La universidad, como centro de enseñanza superior, debe aceptar su responsabilidad y asumir la protección del medio ambiente como una tarea propia que es necesario abordar desde dos puntos de vista: por un lado desde la perspectiva de la universidad como un organismo contaminante más que debe conocer y controlar el impacto que sus actividades tienen sobre el medio; por otro lado desde la perspectiva de la universidad como institución que forma a los profesionales del mañana y que tiene la obligación que inculcar en sus alumnos la conciencia ambiental y las buenas prácticas ambientales en su ámbito profesional (Salinas, 2008)

#### 2. Materiales y métodos

- a. Se realiza un diagnóstico de la situación actual
- Se aplica el método FODA para determinar fortalezas, oportunidades, debilidades y amenaza en la actual gestión de sustancias y residuos peligrosos
- c. Se analizan estrategias de mejora en el marco de la jerarquía de gestión.
- d. Se propone lineamientos para la reglamentación especifica

#### 3. Resultados y Discusión

#### a. Diagnóstico

Dentro de los residuos que se generan en los laboratorios de Química y afines, se generan a nivel general ácidos y bases, material inflamable, corrosivos, compuestos orgánicos volátiles. Particularmente, se puede generar disolventes orgánicos halogenados y no halogenados, como flúor, cloro, bromo, éter, tolueno, fenol, acetona, etc.; compuestos mercuriados como termómetros y sales y soluciones con mercurio; ácidos orgánicos e inorgánicos como cítrico, clorhídrico, sulfúrico: bases como sosa e hidróxidos; sales como sulfatos y nitratos; aceites minerales, envases vacíos de vidrio, plástico y metal; materiales contaminados con productos químicos, como guantes, papel, vasos etc. Las enfermedades relacionadas a los residuos peligrosos son principalmente las siguientes: anomalías inmunológicas, cáncer, daño y defectos de nacimiento, reproductivo enfermedades respiratorias У pulmonares, problemas de funcionamiento hepático, problemas de funcionamiento neurológico, problemas de funcionamiento renal, entre otros. Los residuos químicos que más daño generan, son los que tienen alta toxicidad, alta resistencia a la degradación química o biológica asociada a procesos naturales, como son el plomo y el mercurio.

El almacenamiento interno en la Universidad Nacional de Salta se encuentra a cargo el responsable del droguero central de la universidad. La gestión externa se realiza con transportista y operador contratado.



## Figura 1. Circuito de gestión de residuos

El control de la gestión la realiza el Programa de sustancias y residuos peligrosos con un responsable a cargo. En Figura 3 y 4 se esquematiza sus funciones, entre ellas, el correcto etiquetado y almacenamiento con carácter vinculante.

Las etiquetas deben dar información de las características peligrosas de la o las sustancias contenidas en el recipiente. Esta información es de suma utilidad para asegurar un manejo y almacenamiento temporario seguro. El almacenamiento debe hacerse teniendo en cuenta las compatibilidades de sustancias almacenadas, como así también el nivel de riesgo asociado. Los residuos generados por laboratorios se envían a depósito central y desde allí se retiran por transportista autorizado para ser entregados al operador contratado. Este último será el encargado de entregar los residuos al operador para su destrucción total.



Figura 2: Característica peligrosa a identificar en etiquetas, Tóxico, Corrosivo, Inflamable, Comburente, Explosivo, Nocivo y Peligro al medio ambiente



Figura 3. Gestión interna de residuos peligrosos en Universidad Nacional de Salta



#### Figura 4: Gestión externa en la Universidad Nacional de Salta

Se realiza el diagnóstico de la situación actual y se desarrollar un análisis utilizando la herramienta FODA, (Fortalezas, Oportunidades, Debilidades y Amenazas).

## Tabla1. FODA para analizar el diagnóstico realizado

Fortalezas	Oportunidades
F1. Compromisos de las	O1. Recomendación de
autoridades de la	implementar los
institución en la gestión	principios de los
de sustancias y residuos	Objetivos del Desarrollo
peligrosos	Sustentable a través de la
	gestión y gobierno de la
F2. Promulgación de	universidad en sus
política v organización	diferentes aspectos:
del Comité Central de	empleo, finanzas,
Gestión Ambiental e	servicios universitarios,
Higiene v Seguridad.	instalaciones,
8 ) ~ -8	adquisiciones, recursos
	humanos y gestión
F3. Entrega de residuos	académica y de
de laboratorio	estudiantes.
correctamente	
etiquetado con	O2 Identificación de
identificación de	recursos renovables y no
característica peligrosa	renovables y problemas
en el punto limpio.	que genera la inadecuada
	que genera la madecuada
F4: Almacenamiento	laboratorio:
temporario seguro	contaminación de agua
1 8	contaminación de agua,
E5. Identificación de	de los acosistemas
roductores de residuce	de los ecosistenias.
productores de residuos	
pengrosos.	O3. Conocimiento y
	aplicación de la

	economía circular donde		
	el aprovechamiento		
	iuega un rol estratégico		
Debilidades	Amenazas		
D1. Deficiente	A1. La pandemia		
capacitación para la	condujo a realizar		
adecuada gestión de	prácticas de laboratorio		
residuos y la seguridad	en el marco virtual,		
en los laboratorios de la	cuando la formación		
Universidad en el marco	efectiva es a través de		
de la reglamentación	ensayos presenciales en		
vigente.	laboratorio con		
	integración de una		
D2 Entraga al punto	competencia de valor		
limpio de la universidad	que es la destreza de		
de residuos	manejo en laboratorios.		
desconocidos			
desconocidos,	A2 Los laboratorios		
	encaran las prácticas con		
D3. Falta de	el enfogue en la		
responsabilidad de los	economía lineal		
profesionales en relación	ceononna mear.		
a la solución de pasivos			
ambientales a su cargo	A3. Deficiente		
en el momento de su	ensenanza sobre el		
Jubilación.	proceso de reciclado con		
	el analisis de ahorro de		
D4. Poco control de la	energia y agua en		
gestión de sustancias y	relacion al proceso que		
residuos peligrosos	procesa materia prima		
mediante auditorias			
programadas.	A4. Falta de operadores		
	para la totalidad de		
	residuos generados en la		
	universidad		

#### Aprovechamiento de residuos peligrosos

El aprendizaje de los Residuos Peligrosos en las asignaturas de química de distintas carreras, es fundamental para generar mecanismos, estrategias y metodologías de aprendizaje sobre la prevención, manipulación, reciclado, prevención de riesgo, almacenamiento y tratamiento de los mismos para que el impacto sea mínimo en el medio ambiente. El manual de gestión de residuos debe registrar todas las normas adecuadas para realizar una práctica de laboratorio seguro, inclusive con el reciclado de los residuos.

La escasa o baja cultura de recuperación, reutilización y reciclaje de residuos peligrosos en laboratorio se traduce a escala industrial, originando problemas ambientales agudos a la salud y al ecosistema. Se pretende priorizar la minimización de la generación de residuos peligrosos utilizando prácticas de reducción en origen, reutilización y reciclado de residuos peligrosos. Asimismo en esta jerarquía de gestión, se debe realizar el tratamiento de los residuos para anular el riesgo como actividad previa a una disposición segura. Propuestas de prácticas atendiendo el ciclo de vida de sustancias peligrosas

Los residuos peligrosos se generan cuando se llevan a cabo prácticas de laboratorio en el que el docente enseña el análisis de elementos y procesos químicos. En dicho proceso, los estudiantes son generadores de residuos peligrosos sin que en su mayoría tengan en cuenta la magnitud del impacto al medio ambiente.

#### Responsabilidad Común pero Diferenciada. Autogestión

El principio de responsabilidad común se concibe como aquel mediante el cual se reconoce que los residuos peligrosos son generados a partir de la realización de actividades que satisfacen necesidades de la sociedad, como lo es la actividad educativa. La gestión integral de los residuos peligrosos es una corresponsabilidad social y requiere la participación conjunta, coordinada y diferenciada de todos los actores que integran la institución. inclusive del Estado según corresponda, bajo un esquema de eficiencia ambiental, tecnológica, económica y social.

La autogestión es el uso de cualquier método, habilidad y estrategia a través de las cuales los partícipes de una actividad puedan dirigirse hacia el logro de sus objetivos con autonomía de gestión. Se realiza en nuestra institución por medio del establecimiento de metas, planificación, programación, seguimiento de tareas, autoevaluación, auto intervención, autodesarrollo y auditorías.

La universidad se enfoca en el ciclo de vida de las sustancias peligrosas utilizadas en todas las prácticas que se realizan en laboratorios, sobre la base de la responsabilidad común pero diferenciada. Su éxito depende en gran medida del compromiso, la participación y la asignación de recursos técnicos, humanos y económicos por parte de las autoridades.

Así, tanto las prácticas de docencia como de investigación deberían contemplar el ciclo de vida del producto, por lo que se debe internalizar en las mismas las soluciones de los residuos (sólidos, líquidos y gaseosos) que ellas conllevan. El ciclo de vida de producto es el principio que orienta la toma de decisiones, considerando las relaciones y efectos que cada una de las etapas tiene sobre el conjunto de todas ellas. Comprende las etapas de la adquisición de materias primas, uso, aprovechamiento y disposición final e incluso el reciclaje. Bajo este principio se pretende que en cada una de las etapas mencionadas se oriente hacia la minimización de los residuos, así como al incremento de las prácticas de reciclaje y reutilización.

Con este enfoque, se toman mejores decisiones relativas a la planificación, el diseño y la operación, a fin de lograr la protección de la salud humana y el ambiente.

En la actualidad se evidencia la necesidad de instrumentar prácticas de minimización que se basan en el desarrollo de procedimientos tanto para las actividades académicas como de investigación y extensión. Se aplica manejando la caracterización de la materia residual para atenuar o eliminar el riesgo. Así, se recomiendan los siguientes procedimientos generales según las características de los residuos generados:

Metales pesados: Si se encuentra en estado sólido

- 1. Disolver con ácidos minerales concentrados
- 2. Eliminar el exceso de ácido
- 3. Diluir
- 4. Precipitar como sulfuro
- 5. Filtrar, lavar, secar

#### En solución acuosa

- 1. Diluir
- 2. Precipitar como sulfuro
- 3. Filtrar, lavar, secar

#### Ácidos (HNO3, H2SO4, AcOH, HCl):

- 1. Neutralizar
- 2. Diluir a concentración menor a 1M
- 3. Verter a desagüe

Bases (Lechada de cal, soda cáustica, carbonato de calcio):

- 1. Neutralizar
- 2. Diluir a concentración menor a 1M
- 3. Verter a desagüe

Sales inorgánicas y reductoras:

- 1. Agregar  $Na_2CO_3$  en exceso y agua
- 2. Dejar en reposo 24 horas
- 3. Agregar HCl 6M
- 4. Neutralizar
- 5. Diluir a concentración 1M
- 6. Verter a desagüe

Oxidantes (KMnO<sub>4</sub>, CrO<sub>4</sub> <sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> <sup>2-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, otros)

1. Agregar solución concentrada de NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o FeSO<sub>4</sub>, otros,

#### NaHB<sub>4</sub> y SO<sub>2</sub>

- 2. Neutralizar
- 3. Diluir a 1M
- 4. Verter a desagüe

Solventes Orgánicos (cloroformo, éter, hexano, metanol, etanol, propanol, butanol, tolueno, acetonitrilo, acetona, benceno, etc.):

- 1. Recuperación por destilación
- 2. Lo que no se recicle debe almacenarse en recipiente adecuado y correctamente etiquetado
- 3. Incinerar con operadores autorizados

# Control de la gestión adecuada de sustancias y residuos peligrosos

El análisis de riesgo a través de la auditoría ambiental es una herramienta importante para la predicción y el estudio de los factores que determinan los accidentes y sus consecuencias, incluyen un análisis de vulnerabilidad de las instalaciones y del peligro de las sustancias y residuos que se manejan. Se plantean en los informes los estados actuales y el compromiso de mejora por parte de los auditados.

#### Lineamientos de reglamentación para asegurar la gestión adecuada de residuos peligrosos en la universidad

Las normativas vigentes a nivel internacional, nacional y local deben ser el punto de partida para el manejo de los residuos peligrosos.

La reglamentación de la institución se enmarcará en los siguientes objetivos:

Proteger el ambiente a través de la gestión integral de los residuos peligrosos generados en la universidad; atendiendo a la gestión sustentable bajo criterios de racionalidad;

Promover a la optimización del desempeño ambiental en la institución

Prevenir y minimizar la generación de los residuos alcanzados por esta reglamentación en cantidad y peligrosidad, así como también los impactos negativos y riesgos que los mismos puedan producir sobre el ambiente o sobre la salud; y Promover el aprovechamiento de los residuos alcanzados por esta reglamentación mediante su recuperación, reutilización, reciclado, o cualquier otra forma de valorización.

La política ambiental en materia de los residuos alcanzados por esta ley, estará sujeta a los siguientes principios específicos:

- a) Principio de jerarquía en el manejo
- b) Principio de transparencia y publicidad
- c) Principio de trazabilidad
- d) Principio de proximidad
- e) Principio de gradualismo

En la reglamentación se detallarán las obligaciones de los actores, fijados en Figuras 2 y 3. Los residuos peligrosos deben ser correctamente identificados y almacenados. En caso de duda de identificación, se caracterizarán física, química y biológicamente los residuos peligrosos generados, para que se encuentren correctamente identificados, almacenados y para determinar la gestión que se aplicará a los mismos. En caso de controversia de identificación la caracterización en laboratorio es mandatoria.

Queda terminantemente prohibido el uso de termómetros de mercurio en el predio de la universidad,

El generador de residuos peligrosos es responsable por la gestión integral de los mismos. La responsabilidad del generador por los daños ocasionados por los residuos peligrosos cesa únicamente cuando: a) éste demuestre que ha habido una manipulación, transporte u operación inadecuada o defectuosa por parte de un tercero por quien no debe responder y, habiendo obrado con el empleo del debido cuidado y atendiendo a las circunstancias del caso, la acción no pudo ser evitada; o, b) cuando cesen en su condición de residuos; o, c) fueran entregados para su uso como insumo o materia prima de sustitución. Para el caso del productor de residuos peligrosos, como aquel responsable de la unidad operativa donde se genere, este deberá solucionar el pasivo ambiental que deja (residuos peligrosos) antes de hacer efectiva su jubilación.

La Universidad operará en lo posible sus propios residuos peligrosos en el mismo establecimiento en que fueran generados, no siendo por ello considerada operador.

#### 4. Conclusiones

Es necesario poner en el centro de atención a las universidades y establecer su rol de cambio regional hacia la sustentabilidad, tratando de situarla de manera activa en la generación de conocimientos necesarios e innovadores para lograr dicho objetivo. Se integrarán en las distintas funciones de la universidad, académica, de investigación y de extensión las actividades de reducción, aprovechamiento de manera disminuir la cantidad de residuos sometidos a tratamiento previa disposición final.

Es importante el desarrollo de conocimientos, habilidades y actitudes que contribuya al aprendizaje del manejo responsable de los residuos peligrosos en el área de química a nivel superior.

Estamos hablando de un aprendizaje por descubrimiento donde el estudiante participa activamente, tiene motivación personal, es autónomo y responsable y donde el conocimiento fruto del descubrimiento por él mismo se incorpore de una mejor forma.

Es importante que las instituciones de educación superior integren toda la problemática ambiental actual, donde no sólo se debe analizar y estudiar desde un punto de vista técnico, sino también desde lo social, económico, donde forme profesionales y ciudadanos responsables con la comunidad y el medio ambiente. El instrumento de auditoría ambiental servirá para verificar si se cumple la reglamentación vigente

Los lineamientos de reglamentación para asegurar la gestión adecuada de residuos peligrosos en la universidad comprende el umbral básico de gestión se sustancias y residuos peligrosos y que regirá en forma uniforme en todo el ámbito de la Universidad Nacional de Salta, como piso inderogable, que garantizará a todo integrante de la Institución una protección ambiental mínima por manejo de sustancias y residuos peligrosos.

La Universidad Nacional de Salta se propone ser referente en gestión de residuos bajo la filosofía de la mejora continua.

#### 5. Referencias

Resolución 024 (2010), *Gestión de sustancias y residuos peligrosos*.

Expte. Nº 009/2020 (2020). Conformación de Comité Central de Salud y Seguridad laboral para la Universidad Nacional de Salta (CCSYSL-UNSA) Gobierno de la Nación Argentina, 1991. Ley 24051. Residuos Peligrosos. Generación, Manipulación, Transporte y Tratamiento

Plaza Gloria y Graciela Duran (2011) Autogestión y corresponsabilidad en el manejo de sustancias y residuos peligrosos en la Universidad Nacional de Salta mediante el análisis de riesgo y el control de sus efluentes.. En publicación por concurso de monografías en el VI Jornadas Internacionales sobre Medio Ambiente. Escuela de la Magistratura. A publicarse en EUCASA. Plaza, Gloria, (2016). *Gestión de Sustancias y Residuos Peligrosos en Laboratorio* Ed. UNSa. ISBN 9789876331197..,

Salinas, R., Sansano, I Muñoz, A. *La universidad* y *la gestión de residuos: retos y oportunidades*. I Simposio Iberoamericano de I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos. Castellón, 23-24 de julio de 2008.

# 46TCQA - Ensayos con rociado térmico de aluminio por arco eléctrico en la pintura naval.

## Tests with thermal spraying of aluminum by electric arc in naval paint.

Riola Rodríguez, J.M.<sup>1</sup>, PhD, Garnica López, M.A.<sup>1</sup>, PhD

<sup>1</sup>Escuela Naval Almirante Padilla, Cartagena de Indias, Colombia. Chema.riola@rga-psi.es.

#### Resumen

La corrosión del acero es una serie de reacciones electroquímicas que se han convertido en la principal causa de mantenimiento de los cascos de los buques en su ciclo de vida. Esta investigación estudia el efecto de la corrosión sobre el acero naval con recubrimiento de aluminio bajo la técnica del rociado térmico o arco spray, para lograr buques más seguros y con menor coste de mantenimiento. La técnica de arco spray se basa en metalización por arco eléctrico basado en la teoría de Schoop-Günther que aplica capas metálicos que se funden por arco eléctrico, con lo que el aluminio es atomizado e impulsado contra la superficie del acero. El resto de las probetas de acero se han preparado con las diferentes imprimaciones utilizadas habitualmente en un astillero del sector, para poder comparar sus resultados tras ser sometidas a la cámara de niebla salina de la Escuela Naval Almirante Padilla (ENAP) bajo las normas ASTM B117, ASTM D610 y NTC 1156.

Palabras clave: Corrosión, Aluminio, Arco spray, ASTM B117.

#### Abstract

Steel corrosion is a series of electrochemical reactions that have become the main cause of ship hull maintenance throughout their life cycle. This research studies the effect of corrosion on naval steel with aluminum coating under the technique of thermal spraying or arc spray, to achieve safer ships with lower maintenance costs. The spray arc technique is based on electric arc metallization based on the Schoop-Günther theory that applies metallic layers on materials that do not have the quality of adhering to them. The process is carried out by means of metallic wires that are melted by an electric arc, with which the aluminum is atomized and propelled against the surface of the steel. The rest of the steel specimens have been prepared with the different primers commonly used in a shipyard, in order to compare their results after being subjected to the saline fog chamber of the Naval School Almirante Padilla (ENAP) under the ASTM B117, ASTM D610 and NTC 1156 standars.

Keywords: Corrosion, Aluminum, Arc spray, ASTM B117.

#### 1. Introducción

El estudio de los materiales para la construcción de los buques se ha convertido en una obsesión para la ingeniería naval, debido a la importancia que tienen en el ahorro de costos y durabilidad de los mismos. Por esta razón se estudian nuevos materiales y mejoras en los ya existentes, con el objetivo de mejorar su ciclo de vida (Fernández-Jove et al, 2019). El acero, una aleación de hierro con bajo contenido de carbono, es el material principal de construcción naval en todo el planeta debido a su alta resistencia, y por su parte, el aluminio es un metal no ferromagnético con unas propiedades muy útiles debido a su baja densidad (2710 kg/m<sup>3</sup>) y su alta resistencia a la corrosión. La corrosión generando unas pérdidas económicas alrededor del 4-6% del producto interno bruto en los países industrializados y por tanto debe ser estudiado (Quian et al, 2009) con mucho detalle.

Sanabria (2021) expone que los dos metales son una buena opción para la ingeniería naval, pero que la balanza se suele inclinar hacia el acero por su alta resistencia mecánica pero con la desventaja de su baja resistencia a la corrosión (Khande et al, 2021) en ambientes marinos. El aluminio es más económico, ligero, fácil de manejar, y posee alta resistencia a la corrosión debido a la presencia permanente del oxido natural alúmina, que le hace más pasivo con el medio ambiente, pero posee una menor resistencia mecánica. El objetivo buscado en este programa de I+D "Diseño Básico y Prototipo Virtual de una unidad tipo Buque de Apoyo Logístico y Cabotaje Liviano (BALC-L)" consiste en optimizar la protección de las estructuras navales de acero mediante el recubrimiento con el rociado térmico con aluminio que le permitan salvaguardar las estructuras en el tiempo, intentando aprovechar las mejores características de ambos elementos.

La Real Academia Española (RAE) define la corrosión como "el desgaste paulatino de los cuerpos metálicos por acción de agentes externos persista o no su forma", un proceso negativo, debido a que se produce un deterioro del material corroído y que además es causado por agentes externos de su entorno más próximo (Wahby et al, 2017) (Yshai et al, 2015)

#### 2. Materiales y métodos

Las reacciones presentes en los procesos de corrosión están constituidas por reacciones electroquímicas de reducción-oxidación en los que hacen falta cuatro elementos: electrodos, un ánodo y un cátodo en contacto, un electrolito que será el medio conductor por medio de un transporte de iones y una corriente eléctrica conectada a los electrodos. Una vez está establecida la conexión se pueden producir las siguientes reacciones:

- En el ánodo se produce la semireacción de oxidación:

$$Fe(s) \rightarrow Fe2+(aq) + 2e-$$
 (1)

- En el cátodo se produce la semireacción de reducción:

 $H2O(I) + 1 2 O2 (aq) + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} (aq)$  (2)

- Reacción redox completa:

Las reacciones ocurren de forma simultánea, el hierro cede electrones al sistema, aumentando su número de oxidación, siendo este material el que se sufre la corrosión. Por su parte, el cátodo capta los electrones liberados en el ánodo y disminuye su número de oxidación. Finalmente, los iones generados se combinan dando lugar a los productos de la corrosión.

En el ejemplo, el Fe2+ y el OH pasarán a formar hidróxido de hierro:

$$Fe2+(aq) + 2OH-(aq) \rightarrow Fe(OH)2$$
 (4)

En la industria naval se tiende a usar aceros con bajo porcentaje de carbono (figura 1) y de hecho, no superan el 0,21%. Se debe a que las planchas de acero empleadas deben ser duras pero lo



suficientemente dúctiles para adquirir las formas redondeadas e hidrodinámicas habituales.

#### Figura 1: Diagrama Fe-C. Fuente: UPM

Así, la mayoría de los aceros empleados para buques son hipoeutectoides, con un porcentaje de carbono menor del 0,77% y cuya microestructura resultante es una mezcla de perlita y hierro-II cuando el enfriado es lento.

Los ensayos en una cámara de niebla salina consisten en exponer las probetas de acero a una niebla salina durante cierto tiempo, bajo condiciones controladas. El tiempo ofrece una medida de la capacidad de resistencia del metal o del recubrimiento a dicho ataque corrosivo. Existen varios parámetros en la realización de estos ensayos como:

- Rango de temperatura 35 °C ± 1 °C.

- Rango de presión entre 10 y 25 psi, libre de impurezas y aceite.

- Posición de las probetas entre 15° y 30° respecto a la vertical.

- Deposición de niebla de 1 a 2 ml/h en un área de 80 cm2.

A continuación se muestran una fotografía (figura 2) de la cámara de niebla salina de la ENAP.



Figura 2: Cámara de niebla salina. Fuente: ENAP

La proyección térmica por arco eléctrico (Malek et al, 2013) es una técnica para aplicar recubrimientos metálicos resistentes a la corrosión con buena calidad en cuanto a adherencia y composición química. Los parámetros como voltaje, corriente, presión del aire y distancia de proyección se optimizan para aplicaciones específicas. Cuando se alcanza la superficie de la pieza el material se empieza a solidificar, por lo cual se genera una capa metálica densa que le sirve como protección contra la corrosión resistencia al desgaste, abrasión, conductibilidad térmica o eléctrica y muchas más propiedades que genera esta técnica.



#### Figura 3: proceso de rociado térmico. Fuente: SIFONE

El rociado térmico (figuras 3 y 4) requiere dos tipos de energía, la térmica para fundir al material a depositar que puede ser obtenida por la formación de un arco eléctrico y la cinética aplicada al material fundido para dar velocidad a las partículas y que se adhieran al material a revestir. En este caso, este modo de trabajar es muy conveniente para el proyecto dado que el aluminio se funde a más de 660°C, lo que impide su aplicación a temperatura ambiente. Y con esta técnica de arco eléctrico le puede proporcionar al material una temperatura cercana a los 5.000°C. Otros datos de la aplicación de esta técnica son una velocidad de partículas entre 100–300 m/s, un spray de 16 kg/h, una distancia del spray de 15-25 cm, una potencia de 6-80 kW y un flujo de aire por encima de los 60 m3/h. Y como

factores que se tienen que considerar antes de la aplicación de arco spray son la temperatura de la operación, aplicación estructural y la preparación de la superficie (Soo et al, 2000).



Figura 4: Aplicación pintura (Fuente: propia)

El procedimiento llevado a cabo para monitorear las probetas de acero naval ASTM A 131 en su comportamiento al agua de mar en la cámara de niebla salina fue la norma ASTM B117 (2011), complementad con el handbook de ASM (2004), la norma ASTM D610 (2017) y la norma técnica colombiana NTC 1156 (1998):

- Agente corrosivo, una solución de NaCl 5%.
- pH de la solución a 25° de 6,5 a 7,5.

- Temperatura de la cámara 35°C y humedad relativa de 95% a 98%.

- Temperatura y presión en saturador de 46°C a 49°C y de 0,83 a 1,24 Kg/cm2.

- Carga de niebla de 1 a 2 ml/h de promedio en 16 horas.



Figura 5: Probetas numeradas (Fuente: propia)

Las probetas a avaluar tenían las siguientes características:

- 1. sin protección
- 2. protección epóxica
- 3. protección antifouling
- 4. protección aluminio 350µm
- 5. protección aluminio 450µm

Además, se ha procedido a una ampliación introduciendo 6 nuevas probetas en la cámara de niebla salina siguiendo las mismas pautas anteriores, siempre dirigidas bajo la norma general ASTM B117. La idea es someter al proceso habitual de la pintura del astillero en la obra viva de los cascos de los buques para ir comparando su degradación con las distintas capas del tratamiento de pintura. Así, las probetas introducidas en la cámara (figura 6) tienen las siguientes imprimaciones para la obra viva en la que se van superponiendo las distintas capas hasta llegar a la pintura final:

1. Probeta con blasting

2. Probeta con blasting + imprimación

3. Probeta con blasting + imprimación + capa intermedia

4. Probeta con blasting + imprimación + capa intermedia + sellante

5. Probeta con blasting + imprimación + capa intermedia + sellante + antifouling

6. Probeta con blasting + imprimación + intermedia + sellante + antifouling + acabado



Figura 6: Probetas segunda serie (Fuente: propia)

#### 3. Resultados y Discusión

Se han establecido controles de espesor y peso aproximadamente cada 15 días y como resultados de la primera serie de probetas, se muestra en la figura 7 una fotografía a las 3.000 horas de ensayos en la cámara de niebla salina:



Figura 7: Estado tras 3.000 horas. (Fuente: propia)

De las mediciones de los pesos de las probetas a lo largo de las horas de ensayo se preparó la gráfica de la figura 8:



# Figura 8. Disminución del peso de las probetas con el tiempo. (Fuente: propia)

Y de la segunda serie de probetas, donde ya se puede apreciar visualmente el comienzo de la corrosión en las probetas, se pudo obtener el siguiente gráfico de la figura 9, con sólo 1.500 horas de ensayos en la cámara de niebla salina, donde se empieza a apreciar el desgaste por corrosión fundamentalmente en la probeta sin recubrimiento y en los recubrimientos de los tanques:



# Figura 9. Disminución del peso de la segunda serie de probetas con el tiempo. (Fuente: propia)

#### 4. Conclusiones

Se recomienda el uso de pinturas basadas en el procedimiento térmico de arco spray con pulverización de aluminio sobre acero naval dada su resistencia a la corrosión marina y que puede proveer a los bugues un mejor ciclo de vida al disminuir sus costes de mantenimiento. especialmente la necesidad de sacar los bugues del agua al digue seco cada 4 o 5 años, como exigen las estrictas normativas de las Sociedades de Clasificación, para evitar vías de aqua que afecten a su seguridad.

De los ensayos de una serie de probetas en la cámara de niebla salina con las distintas capas usadas actualmente en un astillero del Mar Caribe se deduce que la corrosión empieza a afectar al acero en un rango entre los 3 y 6 años, según el autor de la equivalencia, de acorde con las normativas de las Sociedades de Clasificación. Es por ello, la importancia de contemplar la posible aplicación de pinturas basadas en arco spray térmico de rociado de aluminio en la mejora de su ciclo de vida.

Se prevé seguir con los ensayos de las distintas capas de pintura hasta completar las 3.000 horas de ensayo tal como lo recomienda la norma ASTM B117 para sacar las debidas conclusiones a su finalización.

Además, se prevé seguir en esta línea de ensayos en la cámara de niebla salina, incluyendo con el aluminio elementos como el zinc en la búsqueda de encontrar las mejores propiedades.

#### 5. Referencias

Fernández-Jove, A.; Mackinlay, A.; Riola, J.M. (2019). Optimización del ciclo de vida en el buque de guerra: plan de mantenimiento y monitorización para la reducción de costes. VI International Ship Design & Naval Engineering Congress CIDIN, Colombiamar, Cartagena de Indias, Colombia.

Qian, M.; Soutar, A.; Tan, X.; Zeng, X.; Wijesinghe, S. (2009). *Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel.* Thin Solid Films. N° 57, p. 5237- 5242.

Sanabria, J. (2021). *Diferencia de la corrosión entre acero y aluminio*. Trabajo de Grado. ENAP, Cartagena de Indias, Colombia. 2021.

Khade, J., Khane; R., Sale; S., Gadone, R. (2017). *ZnO containing duplex coating to galvanized steel for corrosion resistance*. IJRIICC, 5(6), 1363-1368.

Wahby, M.; Atta., A.; Al-Lohedan, H.; El-saeed, A.; Tawfik, A. (2017). *Non–craked epoxy nanogel composite as anticorrosive coatings for aggressive marine environment*. International Journal Electrochemical Science, 12, 316-329.

Yuhai Q.; Jingjun X. (2015). An accelerated testing method for the evaluation of atmospheric corrosion resistance of weathering steels. Anti-Corrosion Methods and Materials, 62(2), 77-82. doi: https://doi.org/10.1108/ACMM-11-2013-1319.pdf

Malek, M.; Saad, N.; Abas, S.; Shah, N. (2013). *Thermal arc spray overview*. OP Conference Series: Materials science and engineering 46. doi: https://doi.org/10.1088/1757-899X/46/1/012028.pdf.

Soo, K.S.; Nor, H. (2000). *Thermal spray coating for* corrosion protection - breakthrough in corrosion protection and its control. Kuantan Pahang. 1-9.

ASTM (2011). ASTM B 117. Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. American Society for Testing Materials: New York.

ASM. (2004). Handbook of thermal spray technology. p. 329.

ASTM. (2012). ASTM D 610. Standard practice for evaluating degree of rusting on painted steel surfaces. American Society for Testing Materials: New York.

ICONTEC. (1998). Procedimiento para el ensayo en cámara salina. Norma Técnica Colombiana NTC 1156. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación: Bogotá.