

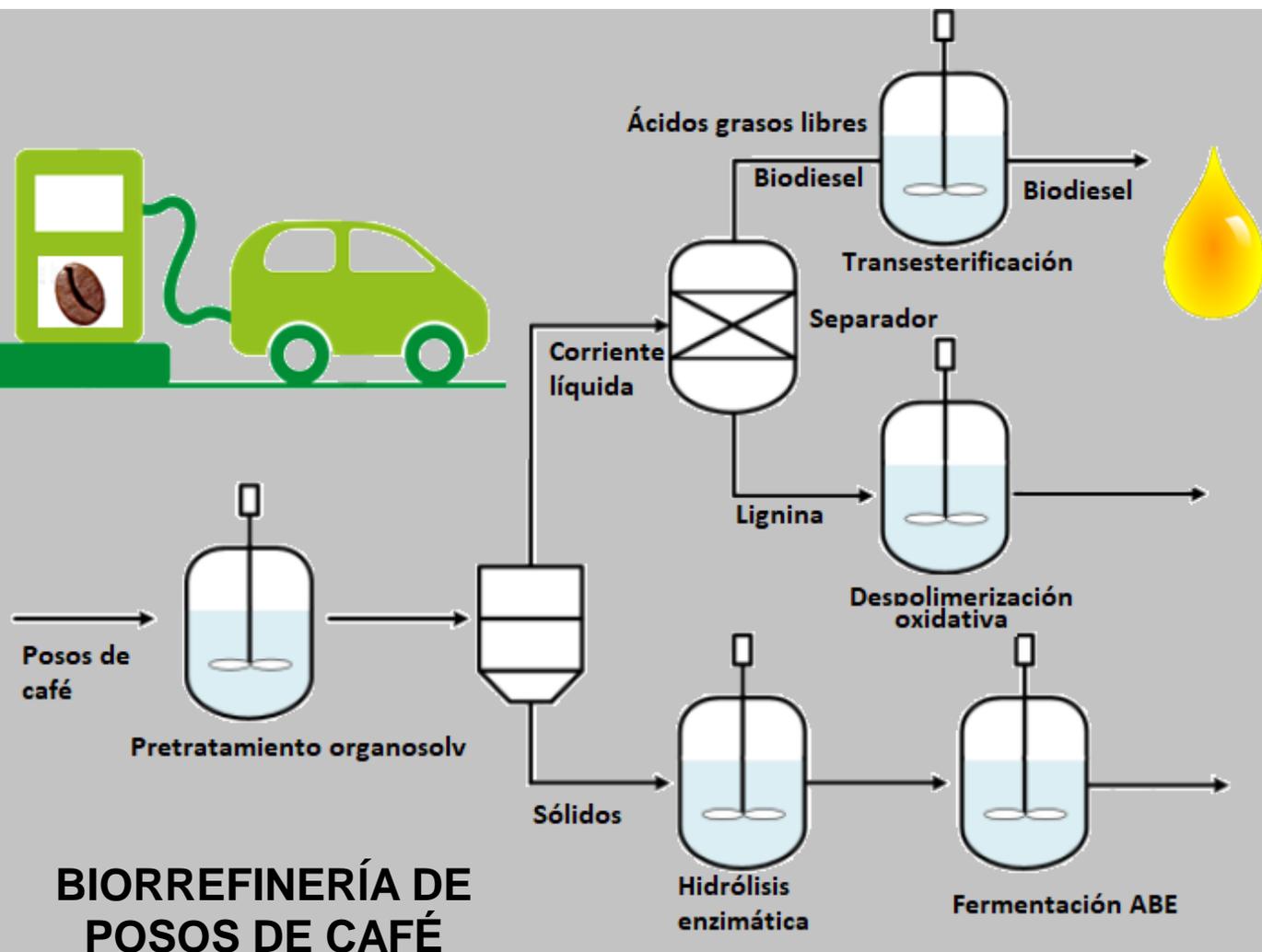
ISSN

2954-3444

Revista SNIQBA



Revista de la Sociedad Nacional de Ingeniería
Química y Bioquímica Aplicada, A.C.



Rev. SNIQBA

Vol. 1, No. 2

Diciembre, 2022

www.sniqba.com.mx/journal

Semestral.

DERECHOS DE AUTOR

Las Figuras, calidad de los esquemas y la contenidos generales de esta publicación son de plena responsabilidad de los autores.

Prohibida su reproducción total o parcial sin permiso escrito del titular del derecho.

Información legal

REVISTA SNIQBA, año 1 No. 2, Agosto - Diciembre 2022, es una Publicación semestral de investigación multidisciplinaria relacionada con las ingenierías Química y Bioquímica, editada por la Sociedad Nacional de Ingeniería Química y Bioquímica Aplicada, A.C., Carretera a Cedral KM 5+600, Ejido San José de las Trojes, Matehuala, SLP, C.P. 78700, Tel. +52(488)1290604, www.sniqba.com.mx/journal/, Editor responsable: Víctor Manuel Ovando Medina. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo No. 04-2022-041412005500-102, ISSN: “**2954-3444**”, ambos entregados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este Número, Víctor Manuel Ovando Medina, Carretera a Cedral KM 5+600, Ejido San José de las Trojes, Matehuala, SLP, C.P. 78700, fecha de última modificación, 20 de diciembre de 2022.

Indizada en

Latindex

Folio: 27577

**Volumen 1, No. 2
2022, MEXICO**

Revista SNIQBA es una publicación sobre conocimiento relevante y reciente de cualquier campo de interés en Investigación de la Ingeniería Química y Bioquímica.

Rev. SNIQBA es revisada por pares que publica:

- Artículos originales de investigación
- Comunicaciones cortas
- Estudios de caso
- Actas en suplementos (artículos completos de congresos del área de Ingeniería Química y Bioquímica)

Rev. SNIQBA es una publicación semestral sin fines de lucro; Se solicita una tarifa de recuperación de \$50 USD (\$1000 MX) para la publicación solamente después de ser aceptados.

Revista SNIQBA

Indizada en **Latindex**
Folio: 27577

ISSN:
2954-3444

Arbitraje Vol. 1, No. 2, Diciembre 2022

- Dra. Abigail Reyes Munguía, UASLP
- Dra. Erika Nohemi Rivas Martínez, UAAAN
- Dra. Iveth Dalila Antonio Carmona, UAAAN
- Dr. Omar González-Ortega, UASLP
- Dra. Raúl González García, UASLP
- Dr. David Guerrero Zárate, UJAT
- Dr. Rafael Díaz Sobac, U. Veracruzana
- Dr. Mario Moscosa Santillán, UASLP
- Dr. Eduardo Peña Cabrera, U de Gto.
- Dra. Lucero Rosales Marines, UAdeC
- M.C. A.G. Escobar Villanueva
- Dr. Hugo Martínez Gutiérrez, IPN
- Dr. Miguel Angel Corona Rivera, UASLP
- Dr. Edgar Omar Castrejón González, IT de Celaya
- Dr. Alfredo Márquez Herrera, U de Gto.

***Revista
SNIQBA***

ISSN:

2954-3444

EDITOR EN JEFE

Dr. Víctor M. Ovando-Medina

SECCIONES

- **Materiales:** Biomateriales, Nanoestructuras, Polímeros, Cerámicos y Compositos, Impresión 3-D aplicado a la ingeniería Química
- **Bio-procesos:** Ingeniería de Bioprocesos, Biotecnología Médica, Biotecnología de Alimentos y Biotecnología Ambiental
- **Procesos:** Simulación y control, Optimización de procesos químicos, Diseño y Modelado, Cinética y diseño de reactores y Procesos de separación
- **Ambiental:** Sustentabilidad, Remediación, Prevención y control y Catálisis.
- **Sustentabilidad Energética:** Fuentes alternas de energía, Políticas Energéticas
- **Alimentos:** Nutrición, Fisicoquímica de alimentos, Inocuidad de alimentos y Tecnologías emergente

Rev. SNIQBA

ISSN:

2954-3444

ÍNDICE

Rev. SNIQBA

Página

EFFECTO DE EXTRACTOS ELABORADOS A BASE DE ORUJO DE UVA EN LA VIDA POSCOSECHA DE LA FRESA (Fragaria vesca L.) <i>Dolores Gabriela Martínez Vázquez, Raúl Rodríguez Herrera, Sarahí del Carmen Rangel Ortega, Ana Verónica Charles Rodríguez, Lluvia de Abril Alexandra Soriano Melgar</i>	1-7
EXTRACCIÓN DE METABOLITOS SECUNDARIOS DE ROSMARINUS OFFICINALIS L. MEDIANTE LA ASISTENCIA SIMULTANEA DE ULTRASONIDO-MICROONDAS <i>Yesenia Damaris Franco Aguirre, Aidé Sáenz Galindo, Claudia M. López Badillo, Adalí O. Castañeda Facio, Raúl Rodríguez Herrera, Sandra Cecilia Esparza González</i>	8-16
OPTIMIZACIÓN DE UN REACTOR DE ESCALA PILOTO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL UTILIZANDO CAVITACIÓN HIDRODINÁMICA <i>Alejandra Rodríguez Alfaro, Carlos Hernández Benítez, Francisco Javier Rodríguez Valadez</i>	17-23
MODELADO Y SIMULACIÓN DE UN FERMENTADOR POR LOTES PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE RESIDUOS DE PLÁTANO <i>Ana A. Ibarra Bañuelos, Jazael G. Moguel-Castañeda, Rafael Gómez-Rodríguez y Eliseo Hernández-Martínez</i>	24-33
EVALUACIÓN DE UNA BIORREFINERÍA PARA EL APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DE LA PLANTA DE PLÁTANO <i>Ángel Ciré Landa-Martínez, Jorge A. Romero-Bustamante, Miguel A. Morales Cabrera, Eliseo Hernández-Martínez</i>	34-43
DISEÑO CONCEPTUAL Y OPTIMIZACIÓN DE UNA BIORREFINERÍA DE POSOS DE CAFÉ <i>José Daniel Rojas-Dorantes, Jorge Arturo Romero-Bustamante, Víctor M. Rivera, Eliseo Hernández-Martínez</i>	44-53

ISSN:

2954-3444

Vol. 1, No. 2
Diciembre
2022,
MEXICO

ÍNDICE

Rev. SNIQBA

Página

APROVECHAMIENTO DEL ALMIDÓN DE CAMOTE (*Ipomoea batatas* (L.) Lam. Convolvulaceae) PARA LA FORMULACIÓN DE RECUBRIMIENTOS COMESTIBLES

54-62

Norma Leticia Flores-Martínez, Patricia Ibarra-Torres, Lorenzo Jarquín-Enríquez, Hugo Jiménez-Islas

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ABSORCIÓN EN EL ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL A NIVEL INDUSTRIAL CONSIDERANDO DIFERENTES SOLVENTES

63-73

Luis Roberto Rebolledo Franny, Jorge Arturo Romero Bustamante, Eliseo Hernández Martínez, Miguel Ángel Gutiérrez Limón, Miguel Ángel Morales Cabrera

STUDY OF THE MOLECULAR REORIENTATION DYNAMICS IN meso-PHENYL BODIPYs BY NMR SPECTROSCOPY

74-80

Celín Lozano-Pérez, Román Torres, Eduardo Arias, Ivana Moggio, Raquel Ledezma

PROPIEDADES ELECTRONICAS Y ESTRUCTURALES DE HETEROESTRUCTURA DE VAN DER WAALS FORMADAS POR GRAFENO Y MoS₂

81-90

Efraín Carrillo Aguilar, Leonardo Flores González, Yuliana Elizabeth Ávila Alvarado, Isidro Guzmán Flores

ISSN:

2954-3444

Vol. 1, No. 2
Diciembre
2022,
MEXICO

EFFECTO DE EXTRACTOS ELABORADOS A BASE DE ORUJO DE UVA EN LA VIDA POSCOSECHA DE LA FRESA (*Fragaria vesca* L.)

EFFECT OF GRAPE WASTE EXTRACTS ON THE POSTHARVEST LIFE OF STRAWBERRY (*Fragaria vesca* L.)

Dolores Gabriela Martínez Vázquez^a, Raúl Rodríguez Herrera^b, Sarahí del Carmen Rangel Ortega^a, Ana Verónica Charles Rodríguez^a, Lluvia de Abril Alexandra Soriano Melgar^{bc*}

^aDepartamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Saltillo, Coahuila, México,

^bFacultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, México

^cCátedras CONACyT. Investigadoras e investigadores por México.

* lldaasorianome@conacyt.mx

Received September 29, 2022; Revised: October 26, 2022; Accepted October 27, 2022

Resumen

En este trabajo se consideró el uso del orujo de uva como tratamiento poscosecha para extender la vida de anaquel de la fresa. Se prepararon dos diferentes extractos de orujo de uva, uno acuoso y otro etanólico, este último al 70% (v/v); ambos fueron obtenidos mediante un método de extracción híbrido (ultrasonido-microondas). Los extractos se aplicaron en la fresa en dos diferentes diluciones (1:10 y 1:5) mediante inmersión, empacándolas en domos de poliestireno y almacenándolas a 2°C. A lo largo de 10 días de almacenamiento se evaluaron diferentes parámetros de calidad como: color, contenido de sólidos solubles totales (°brix), acidez titulable y contenido de antocianinas. Los resultados muestran que los extractos etanólicos de orujo de uva conservaron principalmente el color y el contenido de antocianinas de las fresas, además de no afectar el contenido de sólidos solubles totales y acidez titulable. Por lo que estos extractos pueden ser un tratamiento efectivo para la conservación de la fresa durante la poscosecha.

Palabras clave: orujo de uva, compuestos bioactivos, vida poscosecha, fresa.

Abstract

In this work, the use of grape waste as a postharvest treatment to extend the shelf life of strawberries was considered. Two different grape waste extracts were prepared, aqueous and ethanolic extracts (70%, v/v); both were obtained by a hybrid extraction method (ultrasound-microwave). The extracts were applied to the strawberry in two different dilutions (1:10 and 1:5) by immersion, packed in polystyrene domes and stored at 2°C. During 10 days of storage, different quality parameters were evaluated, such as: color, total soluble solids content (°brix), titratable acidity, and anthocyanin content. The results show that grape waste ethanolic extracts mainly preserved the color and anthocyanin content of strawberries, and did not affect the total soluble solids and titratable acidity content. Therefore, these extracts can be an effective treatment for strawberry preservation during postharvest.

Keywords: grape waste, bioactive compounds, postharvest life, strawberry.

Introducción

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés) en el año 2009 reportó que la demanda de la producción de alimentos se incrementaría junto con el crecimiento poblacional, por lo que la agricultura a nivel mundial se enfrentará a grandes retos para producir los alimentos necesarios. Para apoyar la seguridad alimentaria, es necesario enfocar esfuerzos en la reducción de desperdicios de alimentos y, por lo tanto, en la conservación de éstos; ya que los productos hortofrutícolas pueden tener pérdidas de hasta el 50% de su producción durante la precosecha, la poscosecha y el tiempo de consumo (Porat *et al.*, 2018).

La mayor tasa de pérdidas se produce durante la poscosecha, siendo mayor en productos que son más perecederos o cuya vida útil es corta, lo cual genera enormes pérdidas económicas (Parfitt *et al.*, 2010). Con la finalidad de reducir las pérdidas poscosecha, se han utilizado pesticidas sintéticos; sin embargo, éstos pueden tener efectos nocivos para la salud y al ambiente, por lo que existe preocupación mundial respecto al uso excesivo de fungicidas y/o pesticidas, generando así la necesidad de alternativas para controlar agentes patógenos que atacan a los cultivos y los productos agrícolas (Nicolopoulou-Stamati *et al.*, 2016).

En la actualidad, existe una gran cantidad de tratamientos para ampliar la vida útil de los productos poscosecha, entre los que se encuentra la refrigeración. Sin embargo, algunos productos como los tropicales o subtropicales almacenados a bajas temperaturas pueden desarrollar daños por frío, por lo que lo más adecuado es complementar a este tratamiento con otras tecnologías (Indiarto *et al.*, 2020). Algunos de los tratamientos físicos con mayor aplicación durante los últimos años incluyen la radiación ultravioleta (UV), ozono, luz pulsada, ultrasonido, plasma frío, entre otros; cuya acción es disminuir el contenido microbiológico e incrementar los componentes nutraceuticos de los alimentos de origen vegetal (Matamoros-Rodríguez, 2017). Otra alternativa es la aplicación de compuestos naturales dentro de los que resalta el uso de ácidos orgánicos (ácido cítrico y ascórbico), aminoácidos (cisteína), soluciones de calcio, propóleos y, recientemente, antioxidantes (ácido salicílico y otros fenoles) (Artés *et al.*, 2007; Toivonen y Brummell, 2008; Mogosanu *et al.*, 2017; Lata *et al.*, 2018). El empleo de compuestos antioxidantes se debe a que los procesos de descomposición y rancidez de los alimentos incluyen reacciones de estrés oxidativo;

por lo que el uso de compuestos fenólicos y su sinergia son los más representativos de los compuestos antioxidantes empleados para la preservación de los alimentos de origen vegetal (Schweizer *et al.*, 1999).

Por su parte, la industria agrícola genera grandes cantidades de residuos sólidos orgánicos, cuya disposición final es un problema ambiental de difícil solución. En general, los desechos agroindustriales contienen una gran cantidad de compuestos bioactivos y fitoquímicos (carotenoides, polifenoles, antioxidantes, fibras, vitaminas, enzimas, aceites, oligosacarinas, estimulantes, etc.) que pueden generar valor agregado dentro de la misma industria alimentaria, con un potencial económico importante (Sagar *et al.*, 2018).

La uva (*Vitis vinifera* L. Vitaceae) es una de las frutas más cultivadas en todo el mundo, con un tercio de la producción total utilizada en la vinificación. Los procesos de vinificación producen cantidades sustanciales de residuos orgánicos sólidos como el orujo de uva (Nassiri-Asl y Hosseinzadeh, 2016). El orujo de uva generalmente consiste en pieles, tallos y semillas, así como ácidos orgánicos, azúcares residuales y algunas cantidades de alcohol (etanol). Este desecho es una buena fuente de fitoquímicos, incluyendo compuestos fenólicos y fibra dietética (Apolinar-Valiente *et al.*, 2015), ácido tartárico, lignocelulosa, biocombustible o como composta (Muhlack *et al.*, 2018), protoantocianidinas con propiedades antivirales (Friedman, 2014), compuestos con propiedades antiparasitarias (quercetina, miricetina, ácido gálico y derivados) (Mansour *et al.*, 2013; Calixto-Junior *et al.*, 2016); compuestos con propiedades antibacterianas (Rama *et al.*, 2020), compuestos elicitors de plantas para la protección contra *Phytophthora parasítica* (Benouaret y Goupil, 2015) o como agentes citotóxicos contra líneas celulares de origen tumoral de cervix (García-Becerra, 2010). De entre todos los compuestos presentes en los orujos de uva, los flavonoides (Pereira *et al.*, 2019) y las antocianinas son los de mayor interés comercial para su aplicación en la industria de alimentos funcionales (Muñoz *et al.*, 2021).

Se estima que a nivel mundial existen pérdidas poscosecha de productos hortofrutícolas aproximadas entre 15 y 85%, las principales causas de estas pérdidas son las pudriciones, daño mecánico, trastornos fisiológicos y la inadecuada o falta de tecnología que regule la maduración y la senescencia de los productos agrícolas (García, 2008).

La fresa es una de las frutas de color rojo con mayor aceptación mundial y una fuente rica en vitamina C, minerales, flavonoides y carotenoides (Mitcham *et al.*, 2013), se caracteriza por ser un producto delicado y altamente perecedero con una vida útil muy corta, la cual no supera los 10 días, debido a su elevada respiración y carencia de barrera exterior que limita su retención de agua, lo que provoca que se generen pérdidas poscosecha por daños antes mencionados, generando grandes pérdidas económicas (Alcántara, 2009). Durante los últimos años, los tratamientos a base de compuestos naturales han sido el foco de atención, ya que éstos pueden ser más sustentables, sostenibles y biocompatibles, controlando los diferentes agentes patógenos que se desarrollan durante la poscosecha de diferentes productos. El presente trabajo contempló el uso del orujo de uva como tratamiento poscosecha para extender la vida de anaquel de la fresa. Se prepararon dos diferentes extractos de orujo de uva, uno acuoso y otro etanólico, este último al 70% (v/v); ambos fueron obtenidos mediante un método de extracción híbrido (ultrasonido-microondas). Los extractos se aplicaron en la fresa en dos diferentes diluciones (1:10 y 1:5) mediante inmersión, empacándolas en domos de poliestireno y almacenándolas a 2°C. A lo largo de 10 días de almacenamiento se evaluaron diferentes parámetros de calidad como: color, contenido de sólidos solubles totales (°brix), acidez titulable y antocianinas.

Sección Experimental

La fresa utilizada en esta investigación se adquirió recién cosechada proveniente del Rancho Guadalupe ubicado en la localidad de Huachichil (El Huache), Arteaga, Coahuila de Zaragoza, México. El cultivo de fresa se realiza bajo condiciones de invernadero con riego por goteo y fertirriego automatizado. Los frutos fueron recolectados y transportados en condiciones de frío (alrededor de 15°C) al Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. Los frutos de fresa fueron seleccionados por tamaño, color y libre de daños, posteriormente fueron lavados con agua y jabón para eliminar los contaminantes de campo.

El orujo de uva es originario de los viñedos localizados en Parras, Coahuila. Los residuos deshidratados a una temperatura entre 50 – 60°C, utilizando una estufa de secado convencional por un periodo de entre 48 – 60 h, fueron molidos en un molino convencional hasta obtener un polvo tamizado con una malla No. 100 (tamaño de partícula 150 µm).

Para la obtención de los extractos se mezcló el polvo de orujo de uva (44 g) en el solvente (1 L) y se sometió al proceso de extracción híbrido: Ultrasonido (Potencia: 20 W, Frecuencia: 25 KHz, Tiempo: 20 min) – Microondas (Potencia: 800 W, Temperatura: 70°C, Tiempo: 5 min). El extracto obtenido fue filtrado y almacenado en un ultra-congelador a -80°C hasta su posterior aplicación.

En la aplicación de los extractos en la fresa, éstas fueron tratadas primero con un desinfectante comercial (Microdyn® 7.5 mL/L durante 5 min, según indicaciones del fabricante), posteriormente, se enjuagaron con agua purificada y se aplicaron los diferentes tratamientos. Éstos se llevaron a cabo por inmersión durante 2 min, los extractos empleados fueron a partir de diferentes solventes (agua y etanol), empleando grupo testigo (sólo agua). Las fresas fueron empacadas en domos de poliestireno y almacenadas a la temperatura de refrigeración de 2°C.

Se realizó un diseño experimental de bloques completamente al azar, considerando cinco tratamientos: (i) Testigo o control (sin tratamiento), (ii) Extracto etanólico [dilución 1:10; concentración 4400 ppm], (iii) Extracto etanólico [dilución 1:5; concentración 8800 ppm], (iv) Extracto acuoso [dilución 1:10; concentración 4400 ppm], (v) Extracto acuoso [dilución 1:5; concentración 8800 ppm]. El muestreo se llevó a cabo los días 0, 4, 7 y 10 durante los cuales se evaluaron diferentes parámetros de calidad como lo son el color, el contenido de sólidos solubles totales (°brix), la acidez titulable y el contenido de antocianinas.

Los datos experimentales fueron analizados mediante un análisis de varianza realizando una prueba *post hoc* de Tukey con un 95% de confianza. El software utilizado fue el NCSS, versión 2004.

Resultados y Discusión

Uno de los principales parámetros de calidad de naturaleza sensorial de los frutos frescos para la aceptación por parte del consumidor son las pruebas colorimétricas, que consisten en la medición del color superficial de los frutos. En la figura 1a, se observa que el efecto de los diferentes extractos en la luminosidad del fruto fue en detrimento, mientras que el parámetro croma (C, figura 1b) o grado de saturación del color, osciló entre valores de 30 a 40 para cualquier tratamiento.

La coordenada a^* (figura 1c), que van desde los rojos (a^+) a los verdes (a^-), mostraron una disminución del color rojo de la fruta mostrando una mayor estabilidad

de ésta coordenada cromática en presencia del extracto etanólico. La coordenada cromática b^* (figura 1d), que va desde el color amarillo (b^+) al azul (b^-), mostró un comportamiento similar al de la coordenada a^* , es decir, un menor cambio en presencia del extracto etanólico. Finalmente, la presencia de los extractos provocó una menor variabilidad en el tono o matiz (escala $^{\circ}$ hue, figura 1e) y en el cambio total del color (ΔE , figura 1f), a lo largo del tiempo de muestreo.

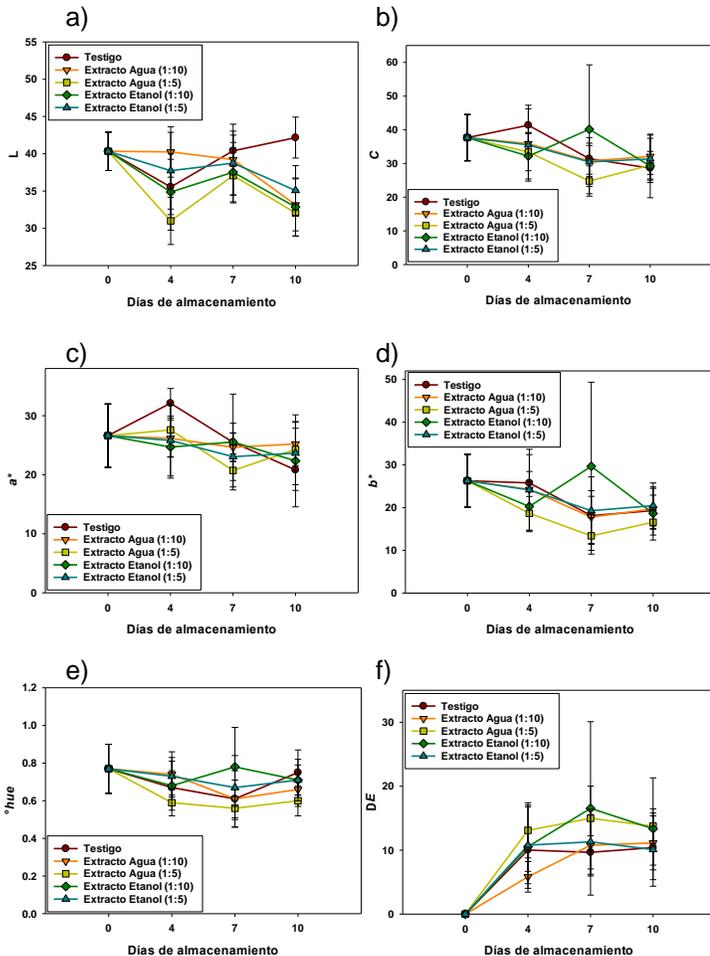


Figura 1. Efecto de extractos de orujo de uva en parámetros colorimétricos de fresa almacenada a 2°C.

Los cambios en los diferentes parámetros de color, en relación a las condiciones de almacenamiento del fruto, pueden deberse a la ruptura de la estructura celular del fruto a bajas temperaturas por el congelamiento del agua presente, ocasionando la formación de exudados acuosos, liberándose del fruto pigmentos y diferentes fitoquímicos.

En cuanto a los sólidos solubles totales (SST), el mayor cambio se observó en el día cuatro, observándose un valor mayor de la fruta control, respecto al de los frutos tratados con los diferentes extractos. La variación de este parámetro en la fresa en presencia de los extractos etanólicos fue mínima a lo largo del tiempo de almacenamiento, tal como se observa en la figura 2. Estudios realizados por Woodward (1972) reportan que la sacarosa, la glucosa y la fructuosa son los azúcares más representativos presentes en fresa madura. La glucosa y la fructuosa se encuentran en proporciones similares en frutos maduros y constituyen un 83% del total de los azúcares.

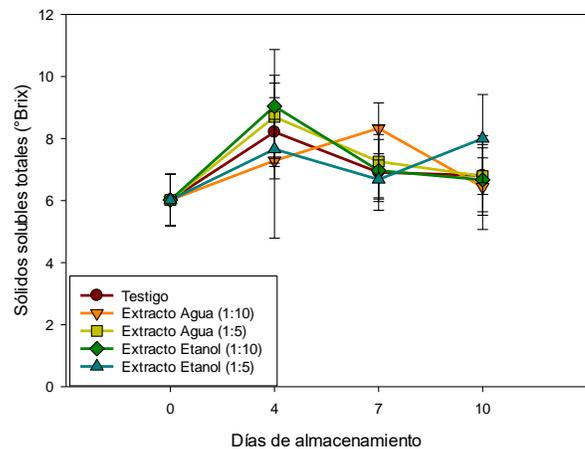


Figura 2. Efecto de los diferentes extractos en el contenido de SST en fresa almacenada a 2°C.

La acidez titulable es una medida del cambio de concentración de los ácidos orgánicos del fruto (Ulrich, 1970). El ácido cítrico es el más abundante en la fresa, seguido del málico, succínico y ascórbico, razón por la cual los resultados de acidez titulable se expresan en porcentaje de ácido cítrico, siendo que el aumento del mismo podría relacionarse con la mejor conservación del fruto, cuando éste se encuentra en su estado óptimo de maduración (Proexant, 2004). De acuerdo a la figura 3, la acidez titulable de los frutos que fueron inmersos en los diferentes extractos, presentaron un valor ligeramente menor en el % ácido cítrico, respecto al del fruto control; sin embargo, la variación de este parámetro fue mínima a lo largo del tiempo de almacenamiento.

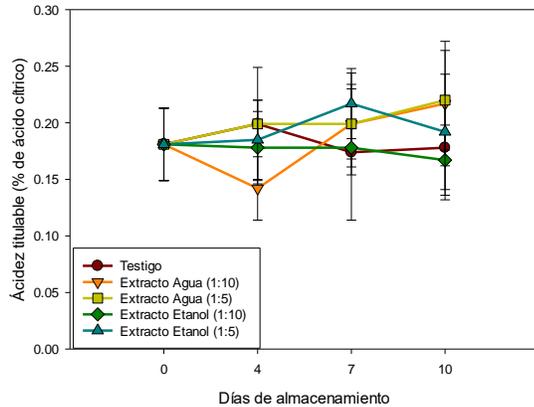


Figura 3. Efecto de los diferentes extractos en la acidez titulable en fresa almacenada a 2°C.

La acidez titulable nos permite conocer la evolución del grado de madurez en las fresas, parámetro resultante de la relación entre la cantidad de ácido cítrico presente respecto a la de los sólidos solubles totales (índice de madurez, figura 4) (Ellis, 1994). La fresa es un fruto no climatérico, es decir, que su madurez óptima es alcanzada en la propia planta y, por lo tanto, no madurará durante la poscosecha. Por lo anterior, la posible variación en el contenido de ácido cítrico mostrada en los resultados del presente trabajo, puede deberse a la pérdida de sólidos solubles durante la formación de exudados acuosos anteriormente mencionados por efecto del deterioro de la pared celular y/o por la variación experimental durante el muestreo, ya que la determinación de este parámetro requiere la destrucción del fruto durante la toma de muestra.

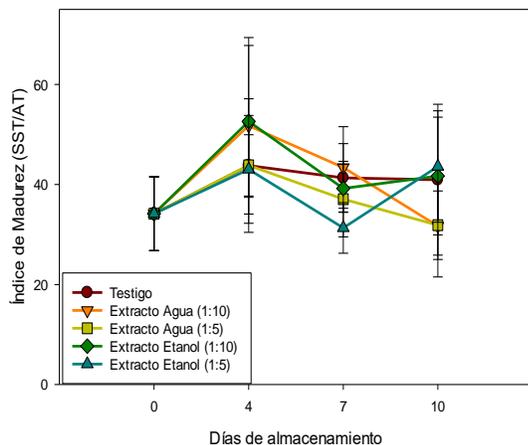


Figura 4. Efecto de los diferentes extractos en el índice de madurez en fresa almacenada a 2°C

El color es uno de los parámetros de calidad que más información proporciona sobre la vida de anaquel de las fresas, pudiendo ser monitoreada mediante

técnicas colorimétricas, como los parámetros L, a* y b*, que se refieren a la luminosidad, coloración que va de rojo a verde, y coloración que va de amarillo a azul, respectivamente (color externo), como ya se explicó con anterioridad, y mediante espectrofotometría visible (color total). El color total se mide con la concentración de antocianinas, siendo la cianidina 3-glucosido, la mayoritaria en la fresa (García y Aguilera, 1995; Giusti y Wrolstad, 2001). Las fresas recién cosechadas presentan un color rojo-rosáceo, brillante, que con el tiempo y temperatura ambiente pasa a rojo-marrón, opaco. Esta disminución del color rojo es causada por el oscurecimiento oxidativo, observándose un oscurecimiento de la fresa, presentando un color más cercano al marrón que al rojo, la cual se relaciona con la presencia de reacciones de pardeamiento u oscurecimiento enzimático de Maillard y de degradación de ácido ascórbico, siendo variables estos cambios de coloración según las condiciones de temperatura, y tiempo de almacenamiento (García y Aguilera, 1995). De acuerdo a lo observado en la figura 5, los resultados obtenidos en el presente estudio, el extracto acuoso (dilución 1:5) fue el que mostró una mayor estabilidad en el contenido de antocianinas.

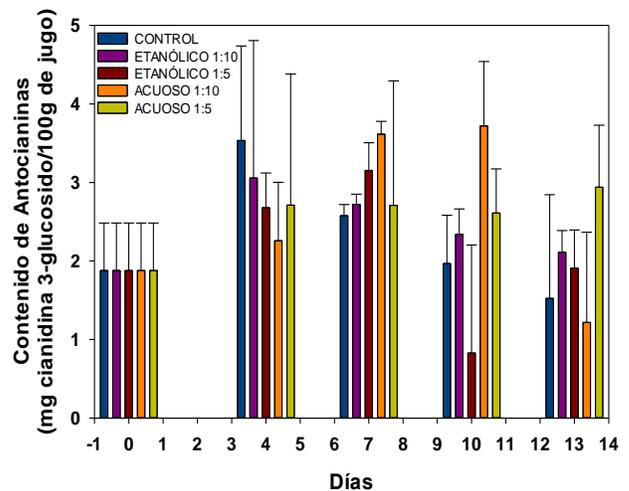


Figura 5. Efecto de los diferentes extractos en el contenido de antocianinas en fresa almacenada a 2°C.

En general, al final del tiempo de muestreo, se observó una disminución del contenido de antocianinas con respecto al día inicial; adicionalmente en el día 10, la cantidad de antocianinas presente en los frutos con los tratamientos acuosos y en el etanólico (1:10) fue mayor al del fruto control.

Conclusiones

El comportamiento de los parámetros de calidad poscosecha de la fresa son altamente dependientes de las condiciones de almacenamiento (tiempo y temperatura), así como, del tratamiento al que sea sometido antes o durante el almacenamiento. Las bajas temperaturas al que se somete el fruto, afectan directamente a su textura, ocasionándole un daño estructural celular, lo que ocasiona la liberación de exudados acuosos que conllevan a la pérdida y degradación de nutrientes, como lo son las antocianinas. El valor de la acidez titulable, permanece sin variación importante, así como, los sólidos solubles, puestos que por ser la fresa un fruto no climatérico, estos parámetros no pueden modificar su índice de madurez, ya que su valor óptimo de éste lo consiguen mientras se encuentran todavía en la planta. Los extractos etanólicos de orujo de uva permitieron la conservación principalmente del color y del contenido de antocianinas de las fresas, pudiendo ser empleado como un tratamiento poscosecha en estos frutos.

Referencias

- Alcántara, M.L. (2009). Estimación de los daños físicos y evaluación de la calidad de la fresa durante el manejo poscosecha y el transporte simulado, Universidad Politécnica de Valencia, España, Tesis de doctorado, 7-53.
- Artés, F., Gómez, P.A., Artés-Hernández, F. (2007). Physical, physiological and microbial deterioration of minimally fresh processed fruits and vegetables. *Food Science and Technology International*, 13(3), 177-188.
- Apolinar-Valiente, R., Romero-Cascales, I., Gomez-Plaza, E., López-Roca, J.M., Ros-García, J.M. (2015). The composition of cell walls from grape marcs is affected by grape origin and enological technique. *Food Chemistry*. 167, 370-377.
- Ellis, M.J. (1994). The methodology of shelf life determination. In *Shelf life evaluation of foods*. Springer, Boston, MA. pp. 27-39
- García, J.M., Aguilera, C. (1995) Postharvest heat treatment on Spanish strawberry (*Fragaria x ananassa* cv. Tudla). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 1489-1492.
- García, M.A. (2008). Películas y cubiertas de quitosano en la conservación de vegetales, *Revista Ciencia y Tecnología de Alimentos*, La Habana, Cuba, Vol. 18, N° 1, pp. 71-76.
- García Becerra, L.E. (2010). Actividad biológica e identificación de compuestos del extracto de orujo de uva (*Vitis vinifera*. var. Ruby Cabernet). Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Giusti, M.M., Wrolstad, R.E. (2001). Characterization and measurement of anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, F1.2.1-F1.2.13.
- Benouaret, R., Goupil, P. (2015). Grape marc extract-induced defense reactions and protection against *Phytophthora parasitica* are impaired in NahG tobacco plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(30), 6653–6659.
- Friedman, M. (2014). Antibacterial, antiviral, and antifungal properties of wines and winery byproducts in relation to their flavonoid content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(26), 6025-6042.
- Indiarto, R., Izzati, A.N., Djali, M. (2020). Post-harvest handling technologies of tropical fruits: a review. *International Journal*, 8(7), 3951-3957.
- Lata, R., Chowdhury, S., Gond, S.K., White Jr, J.F. (2018). Induction of abiotic stress tolerance in plants by endophytic microbes. *Letters in Applied Microbiology*, 66(4), 268-276.
- Matamoros Rodríguez, G. (2017). Aplicación de luz ultravioleta de onda corta (UV-C) como tratamiento poscosecha y su efecto sobre características fisicoquímicas y calidad fitosanitaria en el fruto de papaya (*Carica papaya* L.) híbrido "Pococi". Tesis. Universidad de Costa Rica. 111 pp.
- Mitcham, E.J., Crisosto, C.H., Kader, A.A. (2013). Fresa (frutilla): Recomendaciones para mantener la calidad poscosecha. *Postharvest Technology Center*. UC Davis EUA. http://postharvest.ucdavis.edu/frutasymelones/fresa_Frutilla
- Mogoşanu, G.D., Grumezescu, A.M., Bejenaru, C., Bejenaru, L.E. (2017). Natural products used for food preservation. In *Food Preservation*. Academic Press. pp. 365-411.
- Muhlack, R.A., Potumarthi, R., Jeffery, D.W. (2018). Sustainable wineries through waste valorization: A review of grape marc utilization for value-added products. *Waste Management*, 72, 99-118.
- Nassiri-Asl, M., Hosseinzadeh, H. (2016). Review of the pharmacological effects of *Vitis vinifera* (Grape) and its bioactive constituents: an update. *Phytotherapy Research*, 30(9), 1392-1403.
- Nicolopoulou-Stamati, P., Maipas, S., Stamatis, P., Hens, L. (2016). Chemical pesticides and human health: The urgent need for a new concept in agriculture. *Frontiers in Public Health*, 4, 1-8.

- Parfitt, J., Barthel, M., Macnaughton, S. (2010). Food waste within food supply chains: quantification and potential for change to 2050. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 365, 3065-3081
- Pereira, D.T.V., Tarone, A.G., Cazarin, C.B.B., Barbero, G.F., Martinez, J. (2019). Pressurized liquid extraction of bioactive compounds from grape marc. *Journal of Food Engineering*, 240, 105-113.
- Porat, R., Lichter, A., Terry, L.A., Harker, R., Buzby, J. (2018). Postharvest losses of fruit and vegetables during retail and in consumers' homes: Quantifications, causes, and means of prevention. *Postharvest Biology and Technology*, 139, 135-149.
- Proexant (2004). Manual de la frutilla disponible en www.proexant.org.ec.
- Rama, J.L.R., Mallo, N., Biddau, M., Fernandes, F., de Miguel, T., Sheiner, L., Choupina, A., Lores, M. (2020). Exploring the powerful phytoarsenal of white grape marc against bacteria and parasites causing significant diseases. *Environmental Science and Pollution Research International*. 28(19), 24270-24278.
- Sagar, N.A., Pareek, S., Sharma, S., Yahia, E.M., Lobo, M.G. (2018). Fruit and vegetable waste: Bioactive compounds, their extraction. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(3), 512-531.
- Schweizer, P., Pokorny, J., Abderhalden, O., Dudler, R. (1999). A transient assay system for the functional assessment of defense-related genes in wheat. *Molecular Plant-Microbe Interactions*, 12(8), 647-654.
- Toivonen, P.M., Brummell, D.A. (2008). Biochemical bases of appearance and texture changes in fresh-cut fruit and vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, 48(1), 1-14.
- Ulrich, R. (1970). Organic acids. En: *Biochemistry of Fruits and Their Products*. Academic Press. New York, USA. 1, 89-118.
- Woodward, J.R. (1972). Physical and chemical changes in developing strawberry fruits. *Journal Science Food Agricultural*, 23, 465-473.

EXTRACCIÓN DE METABOLITOS SECUNDARIOS DE *ROSMARINUS OFFICINALIS L.* MEDIANTE LA ASISTENCIA SIMULTANEA DE ULTRASONIDO-MICROONDAS

EXTRACTION OF SECONDARY METABOLITES FROM *ROSMARINUS OFFICINALIS L.* THROUGH THE SIMULTANEOUS ASSISTANCE OF ULTRASOUND-MICROWAVES

Yesenia Damaris Franco Aguirre¹, Aidé Sáenz Galindo^{1*}, Claudia M. López Badillo¹, Adalí O. Castañeda Facio¹, Raúl Rodríguez Herrera¹, y Sandra Cecilia Esparza González².

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés, S/N, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México.

² Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Odontología, Adolfo López Mateos, S/N, C.P. 2512, Saltillo, Coahuila, México.

E-mail: aidesaenz@uadec.edu.mx

Received: September 29, 2022; Revised: October 31, 2022; Accepted: November 01, 2022

Resumen

En múltiples investigaciones se han empleado los metabolitos secundarios extraídos de *Rosmarinus Officinalis L.* para innumerables aplicaciones, debido a que contiene propiedades de gran interés como capacidad antioxidante, antifúngica, anticancerígena y antibacteriana, por mencionar algunas. No obstante, existen diversas metodologías para la extracción de este tipo de metabolitos, sin embargo, muchas de ellas resultan ser ineficientes ya que presentan tiempos de extracción considerables, bajos rendimientos y altos costos. En este trabajo se desarrolló una metodología de extracción simultánea mediante la asistencia de Ultrasonido-Microondas para la obtención de metabolitos secundarios de hojas secas de *Rosmarinus Officinalis L.* empleando un reactor Ultrasonic Microwave Cooperative Workstation modelo XO-SM400 y utilizando como disolvente etanol al 96%. Mediante esta técnica se logró reducir considerablemente el tiempo de extracción y se obtuvo un rendimiento del 24.32%, siendo este en promedio 6.26% mayor que los resultados obtenidos por técnicas convencionales. Además, mediante FTIR-ATR y HPLC-MS se observó que esta metodología permite extraer compuestos que son de gran interés pertenecientes a las familias de los flavonoides, polifenoles y ácidos carboxílicos en donde se destaca el ácido rosmarínico y (+)-Galocatecol. Se llevaron a cabo, pruebas de susceptibilidad de difusión de disco de Kirby-Bauerse para medir la actividad antibacteriana contra *Staphylococcus aureus*. La susceptibilidad de la prueba fue exitosa en todos los extractos logrando obtener un porcentaje de inhibición mayor mediante la metodología simultánea alcanzando un halo de inhibición de 29 mm de diámetro. Finalmente, mediante la técnica de DPPH, se obtuvo un porcentaje de inhibición antioxidante del 69.13%. Se concluye que la metodología simultánea de ultrasonido-microondas, es una alternativa para obtener un porcentaje mayor de extracto, en menor tiempo y que además presenta capacidad antioxidante y antibacteriana superior a los extractos obtenidos por metodologías convencionales.

Palabras clave: Extracción, *Rosmarinus Officinalis L.*, Ultrasonido, Microondas, Asistencia simultánea.

Abstract

In multiple investigations, the secondary metabolites extracted from *Rosmarinus Officinalis L.* have been used for innumerable applications, because it contains properties of great interest such as antioxidant, antifungal, anticancer and antibacterial capacity, to name a few. However, there are various methodologies for the extraction of this type of metabolites, but many of them turn out to be inefficient since they present considerable extraction times, low yields and high costs. In this work, a simultaneous extraction methodology was developed using the assistance of Ultrasound-Microwaves to obtain secondary metabolites from dry leaves of *Rosmarinus Officinalis L.* using an Ultrasonic Microwave Cooperative Workstation model XO-SM400 reactor and using 96% ethanol as solvent. Using this technique, the extraction time was considerably reduced and a yield of 24.32% was obtained, this being on average 6.26% higher than the results obtained by conventional techniques. In addition, by means of FTIR-ATR and HPLC-MS it was observed that this methodology allows the extraction of compounds that are of great interest belonging to the families of flavonoids, polyphenols, and carboxylic acids, where rosmarinic acid and (+)-Galocatechol stand out. Kirby-Baurse disc diffusion susceptibility tests were performed to measure antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*. The susceptibility of the test was successful in all the extracts, obtaining a higher percentage of inhibition by the simultaneous methodology, reaching an inhibition halo of 29 mm in diameter. Finally, by means of the DPPH technique, a percentage of favorable antioxidant inhibition of 69.13% was obtained. It is concluded that the simultaneous ultrasound-microwave methodology is an alternative to obtain a higher percentage of extract, in less time and that it also has antioxidant and antibacterial capacity superior to the extracts obtained by conventional methodologies.

Keywords: Extraction, *Rosmarinus Officinalis L.*, Ultrasound, Microwave, Simultaneous assistance.

Introducción

Las plantas son una fuente invaluable de nuevas moléculas biológicamente activas debido a que producen diversos metabolitos secundarios, muchos de los cuales presentan actividad antifúngica y antibacterial, entre otras (Jain et al., 2019).

Rosmarinus Officinalis L., mejor conocido como “romero” es un arbusto perennifolio aromático mediterráneo, de hasta 3 m de altura que puede crecer y reproducirse en diversas condiciones de clima y suelo por lo que se puede encontrar en una abundante variación morfológica y bioquímica (por ejemplo, hábito de crecimiento, tamaño de la hoja, tamaño y color de la flor, compuestos volátiles) que ha sido ampliamente cultivado desde la antigüedad con fines medicinales, culinarios y ornamentales (Hammer et al., 2020). Mediante diversos análisis fitoquímicos han identificado la presencia de 28% de terpenos y 24% de fenoles en distintas muestras de *Rosmarinus Officinalis L.* (Pardo et al., 2022). Existen más de 67 compuestos descritos que han sido encontrados en los extractos de *Rosmarinus Officinalis L.*, pertenecientes a familias tales como monoterpenoides, monoterpenos, sesquiterpenos, alcoholes, cetonas, monoterpenos oxigenados y diterpenoides, de los cuales se destacan la presencia de ácido rosmarínico, limoneno. Eucaliptol, β -cariofileno, alcanfor, α -pineno y α -terpineol (Ali et al., 2020).

Diversas investigaciones han demostrado las propiedades antioxidantes que poseen los metabolitos secundarios de *Rosmarinus Officinalis L.* las cuales son incluso mayores que las obtenidas con antioxidantes artificiales tales como BHA, BHT y galato de propilo (Nieto et al., 2018). Por otro lado, el extracto de hoja de *Rosmarinus Officinalis L.* posee actividad antibacterial ya que afecta a la membrana celular de las bacterias, por lo que la actividad citotóxica afecta directamente a la fase mitótica de las bacterias Gram positivas y Gram negativas. Por destacar, *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella spp.* y *Staphylococcus aureus*, estos microorganismos son susceptibles a los componentes del extracto de romero (Centeno et al., 2010). Por lo tanto, los compuestos bioactivos del romero destacan por sus propiedades biológicas específicas que resultan de gran interés para distintas aplicaciones industriales (Pizani et al., 2022).

Se han reportado diferentes metodologías de extracción mediante procesos físicos, químicos y microbiológicos para la obtención de metabolitos del *Rosmarinus Officinalis L.*, por ejemplo: destilación por arrastre de vapor, arrastre por disolventes, fluidos supercríticos etc. No obstante, estas metodologías presentan diversas desventajas como el tiempo de extracción, el costo, el impacto ambiental y la toxicidad de los disolventes empleados. (Camargo, 2021). Recientemente el desarrollo de técnicas de extracción optimizadas y amigables con el medio ambiente han tomado importancia, como lo es la

asistencia de ultrasonido (Dogan et al., 2019) y microondas (Oskar et al., 2019) las cuales han demostrado en múltiples investigaciones, compensar muchas de las deficiencias antes mencionadas, proporcionando una reducción considerable de tiempo, costos e impactos ambientales y además un aumento en la extracción de compuestos (Alirezalu et al., 2020). Por tal motivo es de gran importancia el desarrollo de alternativas para la obtención de los extractos naturales (Flores et al., 2020) como es el uso de tecnologías híbridas de ultrasonido-microondas.

Es por eso por lo que se propone el desarrollo de una nueva alternativa para la obtención de extractos de *Rosmarinus officinalis L.* empleando tecnologías híbridas de ultrasonido-microondas con el objetivo de incrementar los beneficios que nos han traídos estas técnicas por separado.

Sección Experimental

De forma previa, durante el otoño se cosecharon hojas de *Rosmarinus Officinalis L.* las cuales se dejaron secar a temperatura ambiente por 15 días para finalmente triturarlas en un molino. Posteriormente se realizaron extracciones etanólicas empleando 100 g de materia orgánica en 700 ml de etanol al 96% por distintas metodologías las cuales se especifican en la Tabla 1.

Tabla 1. Extractos obtenidos de *Rosmarinus Officinalis L.*

Muestra	Tipo de extracción
RUM	Simultanea ultrasonido-microondas
RU	Asistencia de ultrasonido
RM	Asistencia de microondas
RTA	Agitación a temperatura ambiente

La extracción se llevó a cabo empleando un reactor híbrido (Ultrasonic Microwave Cooperative Workstation modelo XO-SM400) (Figura 1) con asistencia de sonoquímica por 30 minutos y de manera simultánea la asistencia de ondas microondas con una potencia de 800 w en una temperatura controlada de 40°C. A continuación, se filtró y evaporó el solvente con un rotavapor para

finalmente dejarlo secar a temperatura ambiente hasta obtener un extracto sólido.



Figura 1. Ultrasonic Microwave Cooperative Workstation modelo XO-SM400

Para llevar a cabo la caracterización primeramente se realizó un análisis mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) empleando un equipo marca Perkin-Elmer, mediante Attenuated Total Reflectance (ATR), las muestras fueron analizadas sin ningún tipo de tratamiento previo, trabajando en un intervalo de 4500 a 580 cm^{-1} , con 2 cm^{-1} de resolución, con 32 adquisiciones.

Posteriormente se llevó a cabo la caracterización mediante cromatografía líquida de alta resolución de fase inversa en un sistema Varian HPLC que incluye un muestreador automático acoplado a un espectrómetro de masas (MS) con trampa de iones de cromatografía líquida y equipado con una fuente de iones de electropulverización (ESI). Las muestras (5 μL) se inyectaron en una columna Denali C18. Los eluyentes fueron ácido fórmico (0,2 %, v/v; disolvente A) y acetonitrilo (disolvente B). Se aplicó el siguiente gradiente: inicial, 3% B; 0–5 min, 9 % B lineal; 5-15 min, 16% B lineal; 15–45 min, 50% B lineal. El caudal se mantuvo a 0,2 ml/min y la elución se controló a 245, 280, 320 y 550 nm. Los parámetros de la fuente de iones fueron: voltaje de pulverización de 5,0 kV y voltaje y temperatura del capilar de 90,0 V y 350 °C, respectivamente. Finalmente, los datos se recopilaron y procesaron utilizando el software MS Workstation (V 6.9).

Una vez caracterizados, se midió la capacidad antioxidante, por lo que previamente se preparó el radical DPPH a una concentración de 60 μM , en solución etanólica. Se utilizaron los diferentes

extractos en solución etanólica en una concentración de 1:100. Se empleó como blanco de lectura etanol al 96% y como control una solución de DPPH con etanol al 96%. En un tubo de ensayo se añadieron 2900 µL de solución etanólica de DPPH y 100 µL de muestra para posteriormente dejarlos reaccionar por 30 minutos. Por último, se leyó el espectrofotómetro a una longitud de onda de 517 nm. Para determinar el porcentaje de inhibición de radicales se usó la siguiente fórmula.

$$\% \text{ reducción de DPPH} = \frac{(A_c - A_m)}{A_c} * 100$$

A_c: Absorbancia de la solución control.

A_m: Absorbancia de la muestra.

Finalmente, se midió su capacidad antibacterial por lo que previo al bioensayo se realizaron tabletas de 1 g de cada uno de los extractos, empleando una prensa y un dado de acero de 10 mm de diámetro. Se cultivó *Staphylococcus aureus* en un tubo estéril de 10 ml con caldo nutritivo y se dejó en la incubadora con agitación constante a una temperatura de 37°C por 24 horas. Posteriormente se prepararon 16 cajas de agar sal y manitol, a continuación, se cembro la bacteria activada y se colocaron 3 tabletas de cada muestra por duplicado. Finalmente se incubó a 37°C por 48 h y se tomaron los resultados del bioensayo.

Resultados y Discusión

Se obtuvieron extractos sólidos en polvo de distintas tonalidades (Figura 2) en donde se destaca una coloración más intensa en RUM.



Figura 2. Extractos obtenidos de *Rosmarinus Officinalis L.*

Los rendimientos obtenidos fueron mayores en la extracción llevada a cabo mediante metodología simultánea (RUM) obteniendo un rendimiento del 24.32% el cual en promedio es 6.26% mayor que las demás técnicas (Tabla 2). Además, el rendimiento al emplear de manera simultánea ultrasonido-microondas, obtuvo un porcentaje mayor a los rendimientos reportados en la literatura mediante otras metodologías. Barrazueta et al., reportaron un rendimiento de 7.99% en extractos de romero, empleando la asistencia de ultrasonido con cosolvente de etanol al 70% y CO₂ supercrítico (Barrazueta et al., 2015). Ortiz et al., realizaron extractos de romero mediante hidrodestilación con un rendimiento de 2.7% siendo este significativamente menor al obtenido en este trabajo (Ortiz et al., 2016). Finalmente, Luna et al. utilizaron tres distintas técnicas, siendo estas, asistencia de ultrasonido, calentamiento convencional y arrastre a temperatura ambiente para obtener extractos de *Rosmarinus Officinalis L.* en donde reportaron rendimientos de 19.17%, 16.66% y 8.22% respectivamente (Luna et al., 2020). Por lo tanto, todo apunta a que la asistencia simultánea de ultrasonido-microondas aumenta el rendimiento de extracción de los metabolitos secundarios presentes en *Rosmarinus Officinalis L.*

Tabla 2. Rendimientos obtenidos de las extracciones de *Rosmarinus Officinalis L.*

Clave	Rendimiento (%)
RUM	24.32
RTA	20.85
RU	17.71
RM	15.61

Los resultados obtenidos por FTIR-ATR de los extractos de *Rosmarinus Officinalis L.* (Figura 3) presentaron el mismo comportamiento en todos los tratamientos en los cuales podemos identificar estiramientos del enlace O-H el cual aparece alrededor de los 3400 cm⁻¹ hasta los 3200 cm⁻¹ aproximadamente, los cuales pueden hacer referencia a la presencia de alcoholes fenoles y éteres.

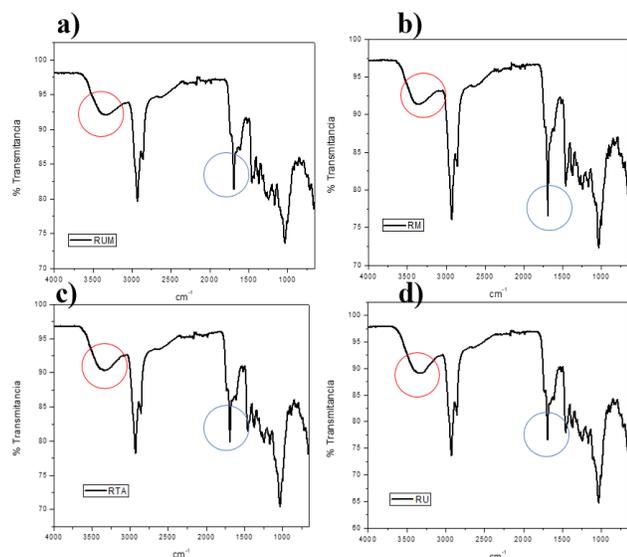


Figura 3. Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR) de los extractos obtenidos de hojas secas de *Rosmarinus Officinalis* L. a) RUM b) RM c) RTA d) RU

La vibración de estiramiento del grupo carbonilo C=O aparece entre 1725 cm^{-1} y 1705 cm^{-1} , el cual puede hacer referencia a la presencia de cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres, mientras que para las cetonas aromáticas se observa un estiramiento entre 1700 cm^{-1} y 1680 cm^{-1} .

Boughendjioua et al., reportaron mediante FTIR estiramientos similares encontrados en extractos de *Rosmarinus Officinalis* L., ellos resaltaron la presencia de estiramientos característico de los compuestos terpenoides, tales como: C-H ($\sim 2900\text{ cm}^{-1}$), estiramiento C=O ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$), amplia extensión O-H ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) y extensión C-O ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) (Boughendjioua et al., 2017). Entre los terpenoides más reportados que *Rosmarinus Officinalis* L. posee, encontramos el acetato de bornilo, alcanfor, α/β cariofileno α -pineno, borneol y 1,8-cineol (Flores et al., 2020).

Sin embargo, estos estiramientos se pueden atribuir a algunos compuestos pertenecientes a otros grupos funcionales reportadas en la literatura tales como el ácido carnósico, carnosol, ácido rosmarínico, epirosmanol y rosmaridifenol (Centeno et al., 2010) en los cuales podemos apreciar estos tipos de enlaces (Figura 4). Recientemente Agatonovic et al., realizaron un análisis de los espectros superpuestos obtenidos mediante FTIR-ATR de extractos de *Rosmarinus Officinalis* L., ácido rosmarínico y ácido

carnósico (Figura 5), demostrando que los estiramientos de estos compuestos coinciden con los obtenidos en los extractos (Agatonovic et al., 2021).

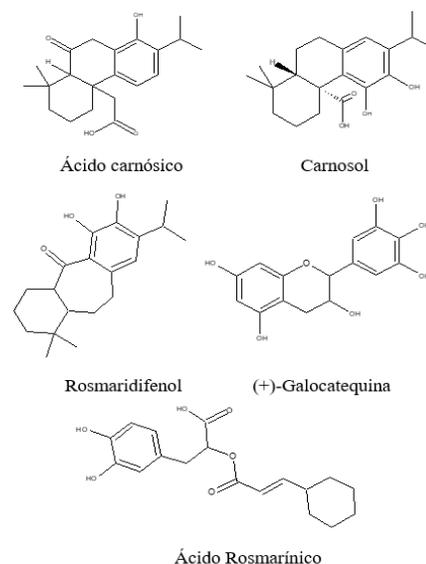


Figura 4. Estructuras de algunos compuestos reportados en la literatura encontrados en los extractos de *Rosmarinus Officinalis* L.

Por otro lado, Berechet et al., asociaron que los estiramientos que aparecen de 2920 cm^{-1} a 2852 cm^{-1} , 1727 cm^{-1} a 1687 cm^{-1} y 1452 cm^{-1} a 1035 cm^{-1} son bandas correspondientes a los lípidos, amidas y carbohidratos, respectivamente contenidos en *Rosmarinus Officinalis* L. (Berechet, et al., 2019).

Mediante el análisis de HPLC-MS/ESI se lograron identificar 5 compuestos, una catequina, dos metoxiflavonoides, un ácido hidroxicinámico y una antocianina (Tabla 3). Es importante destacar que solo en el extracto de RUM se identificó Penodina y en RTA 3,7-dimetilquercetina, mientras que los demás compuestos se repitieron en los distintos extractos.

Todos los compuestos identificados han sido reportados en la literatura como potentes antioxidantes (Plumb et al., 2002). Además, Isorhamnetina 3-O-glucósido, Peonidina y Acido rosmarínico han presentado inhibición del crecimiento de *Staphylococcus aureus* y *Salmonella typhimurium* y una citotoxicidad baja (Razavi et. al., 2009).

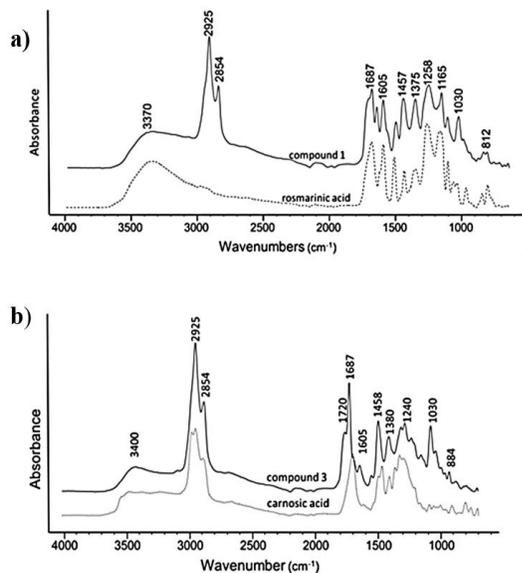


Figura 5. Espectros FTIR-ATR superpuestos de: (a) Extracto de *Rosmarinus Officinalis L.* y ácido Rosmarínico (b) Extracto de *Rosmarinus Officinalis L.* y ácido carnósico (Agatonovic et al.,2021).

Tabla 3. Análisis de HPLC-MS/ESI de extractos obtenidos de *Rosmarinus Officinalis L.*

Muestra	TR	Masa (m/z)	Compuesto	Familia
RU	24.771	305	(+)- Galocatequina	Catequinas
	33.031	476.9	Isorhamnetina 3-O-glucósido	Metoxiflavonoides
	36.377	358.9	Ácido rosmarínico	Ácidos hidroxicinámicos
RM	28.988	305	(+)- Galocatequina	Catequinas
	36.706	477	Isorhamnetina 3-O-glucósido	Metoxiflavonoides
	39.856	359	Ácido rosmarínico	Ácidos hidroxicinámicos
RUM	25.681	304.9	(+)- Galocatequina	Catequinas
	36.817	359	Ácido rosmarínico	Ácidos hidroxicinámicos
	46.755	299.3	Penodina	Antocianinas
RTA	26.802	304.9	(+)- Galocatequina	Catequinas
	34.675	476.9	Isorhamnetina 3-O-glucósido	Metoxiflavonoides
	37.615	359	Ácido rosmarínico	Ácidos hidroxicinámicos
	48.349	329	3,7-dimetilquercetina	Metoxiflavonoides

(TR) Tiempo de retención.

En la Tabla 4 se observan los porcentajes de inhibición antioxidante por el método DPPH de los extractos de *Rosmarinus Officinalis L.*

Los extractos con menor porcentaje de inhibición fueron RTA y RUM con 82.53% y 69.13% respectivamente mientras que los extractos con mayor porcentaje de inhibición fueron RM y RU presentando un porcentaje de inhibición de 84.76% y 83.73.

Tabla 4. Porcentajes de inhibición antioxidante por el método DPPH.

Muestra	Absorbancia Promedio	Inhibición (%)
RTA	0.07±0.004	82.53
RM	0.07±0.002	83.73
RU	0.06±0.001	84.77
RUM	0.12±0.002	69.14

A pesar de que el porcentaje del extracto obtenido de manera simultánea (RUM) presenta menos inhibición antioxidante que los demás tratamientos, este porcentaje resulta mayor a los reportados en la literatura. Choi et al., reportaron 67.4% de inhibición en extractos asistidos con ultrasonido (Choi et al., 2010) y posteriormente Araujo et al., reportaron 25.70% de inhibición en extractos de romero obtenidos mediante infusiones etanolicas (Araujo et al., 2014).

Por último, la prueba antibacterial realizada mediante los estándares interpretativos de susceptibilidad a la difusión en disco de Kirby-Baue, los cuales para especies de *Staphylococcus* son reportados solo como susceptibles cuando el diámetro es mayor a 18 mm, intermedios si el diámetro es de 15-17 mm o resistentes cuando el diámetro es menor a 14 mm, todos los extractos obtenidos de *Rosmarinus Officinalis L.* mostraron inhibición (Tabla 5) contra *Staphylococcus aureus*.

Para un analisis mas eficiente, se realizo una comparacion de los resultados en los distintos extractos (Figura 6), de tal manera que se logró identificar mayor rendimiento y mayor capacidad inhibitoria conta *Staphylococcus aureus* en RUM, esto ultima se puede atribuir a la presencia de Penodina, compuesto que ha sido estudiado con anterioridad por Razavi et. al., en el cual se reporta

amplia inhibición específicamente contra esta bacteria.

Tabla 5. Estándares interpretativos de susceptibilidad a la difusión en disco de Kirby-Baue de los extractos de *Rosmarinus Officinalis L.*

Muestra	Estándares interpretativos	Diámetro promedio de inhibición (mm)
RUM	Susceptible	29.8
RU	Susceptible	23.7
RM	Susceptible	23.3
RTA	Susceptible	24.8

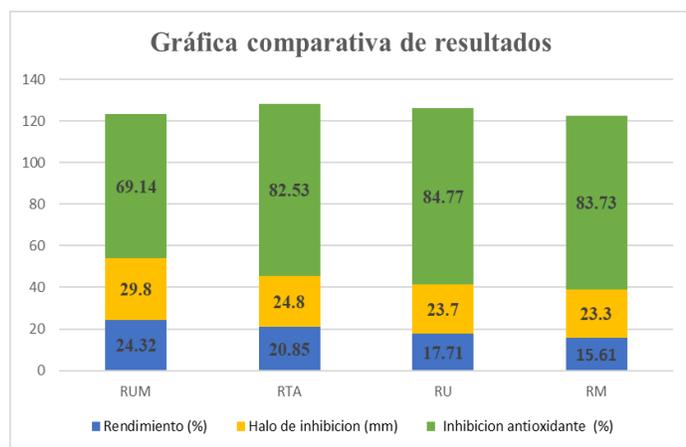


Figura 6. Comparación de los resultados de las distintas pruebas realizadas a los diferentes extractos obtenidos de *Rosmarinus Officinalis L.*

Conclusión

La metodología simultanea de ultrasonido-microondas es una alternativa para obtener un porcentaje mayor de extracto, en menor tiempo, utilizando menos recursos y sin desechos tóxicos o contaminantes. Además, *Rosmarinus Officinalis L.* es una planta que contiene metabolitos secundarios que presentan capacidad antioxidante y antibacteriana. Por lo tanto, esta metodología puede ser una alternativa viable para la obtención de compuestos orgánicos empleados en distintas industrias mediante métodos más verdes.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por la beca con No. CVU 1147562 otorgada y al apoyo proporcionado a través del proyecto SEP-CONACYT Ciencias Básica 2017-2018 CB2017-2018 A1-S-44977. Finalmente se agradece a la Universidad Autónoma de Coahuila y a la Facultad de Ciencias Químicas.

Referencias

Agatonovic-Kustrin, Snezana, et al. "HPTLC and ATR/FTIR Characterization of Antioxidants in Different Rosemary Extracts." *Molecules* 26.19 (2021): 6064. <https://doi.org/10.3390/molecules26196064>

Ali, A., Oon, C. C., Chua, B. L., Figiel, A., Chong, C. H., Wojdylo, A., ... & Łyczko, J. (2020). Volatile and polyphenol composition, anti-oxidant, anti-diabetic and anti-aging properties, and drying kinetics as affected by convective and hybrid vacuum microwave drying of *Rosmarinus officinalis L.* *Industrial Crops and Products*, 151, 112463. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112463>

Alirezalu, K., Pateiro, M., Yaghoubi, M., Alirezalu, A., Peighambaroust, S. H., & Lorenzo, J. M.. (2020). Phytochemical constituents, advanced extraction technologies and techno-functional properties of selected Mediterranean plants for use in meat products. *Trends in Food Science & Technology*, 100, 292-306. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.04.010>

Araujo Corrales, Genessis Nataly. (2014). Bebida a base de romero (*rosmarinus officinalis*) y medición de antioxidantes por el método DPPH. Diss. Universidad de Guayaquil. Facultad de Ingeniería Química. [En línea] Revisado el 28/09/2022 en: <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/7187>

Barrazueta, Sandra, Guillermo Mendoza, and Tiziana Fornari. (2015). "Uso de ultrasonidos en la extracción de plantas labiadas combinando etanol y CO2 supercrítico." *Alimentos, Ciencia e Ingeniería*;23(1) 37-46. [En línea] Revisado el 28/09/2022 en: https://repositorio.uta.edu.ec/jspui/handle/1234_56789/12941

Berechet, M. D., Constantinescu, R. R., Maria, R. A. P. A., Chirila, C., Stanca, M., Simion, D., & Gurau, D. F. (2019). Antifungal And Antibacterial Treatments based on natural compounds for lining leather and footwear articles. *Revista de Pielarie*

- Incaltaminte*, 19(4), 201.
<https://doi.org/10.24264/lfj.19.4.5>
- Boughendjioua, H., & Boughendjioua, Z. (2017). Fourier transformed infrared spectroscopy analysis of constituents of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil from Algeria. *Inorganic materials*, 14, 15. [En línea]. Revisado el 24/10/2022 en: https://www.florajournal.com/archives/2017/vol5_issue4/PartB/6-3-5-602.pdf
- Camargo, A. D. P. S. (2021). Nuevas tecnologías. Alternativas de aprovechamiento de los residuos en la agroindustria, 31.
- Centeno S. & Calva M. (2010). Antifungal activity of extract of *Rosmarinus officinalis* and *Thymus vulgaris* on *Aspergillus flavus* and *A. ochraeus*. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, Rev. 12: 564-582.
<https://doi.org/10.3923/pjbs.2010.452.455>.
- Choi, In-Young, Young-Ju Song, and Wang-Hyu Lee. (2010) "DPPH radical scavenging effect and antimicrobial activities of some herbal extracts." *Horticultural Science & Technology* 28.5: 871-876.
<https://doi.org/10.9721/KJFST.2013.45.4.501>
- Dogan, Kubra, Perihan Kubra Akman, and Fatih TÖRNÜK. (2019). "Improvement of bioavailability of sage and mint by ultrasonic extraction." *International Journal of Life Sciences and Biotechnology* 2.2, 122-135.
<https://doi.org/10.38001/ijlsb.582148>
- Flores-Villa, Emmanuel, et al. "Romero (*Rosmarinus officinalis* L.): su origen, importancia y generalidades de sus metabolitos secundarios." *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas* 23.1 (2020): 1-17.
<https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2020.0.266>
- Flores-Villa, Sáenz-Galindo, Castañeda-Facio & Narro-Céspedes. (2020). Romero (*Rosmarinus officinalis* L.): su origen, importancia y generalidades de sus metabolitos secundarios. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 23: 1-17.
<https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2020.0.266>
- Genena, A. K., Hense, H., Smânia Junior, A., & Souza, S. M. D. (2008). Rosemary (*Rosmarinus officinalis*): a study of the composition, antioxidant and antimicrobial activities of extracts obtained with supercritical carbon dioxide. *Food Science and Technology*, 28, 463-469.
<https://doi.org/10.1590/S0101-20612008000200030>
- Hammer, M., & Junghanns, W. (2020). *Rosmarinus officinalis* L.: Rosemary. In *Medicinal, Aromatic and Stimulant Plants* (pp. 501-521). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38792-1_15
- Jain, C., Khatana, S., and Vijayvergia, R. (2019). Bioactivity of secondary metabolites of various plants: a review. *Int. J. Pharm. Sci.* 10, 494–404.
[https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.10\(2\).494-04](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.10(2).494-04)
- Luna-Sanchez, K. A. (2020). Estudio de extracción asistida por sonoquímica de compuestos orgánicos a partir del romero (*Rosmarinus officinalis* L.) con posibles aplicaciones antibacterianas. [Tesis de licenciatura no publicada]. Universidad Autónoma de Coahuila. Facultad de Ciencias Químicas.
- Nieto, G., Ros, G., & Castillo, J. (2018). Antioxidant and antimicrobial properties of rosemary (*Rosmarinus officinalis*, L.): A review. *Medicines*, 5(3), 98.
<https://doi.org/10.3390/medicines5030098>
- Ortiz-Rojas, Y. (2016). Aprovechamiento de la actividad antioxidante de extractos y aceites esenciales de romero (*Rosmarinus officinalis* L.), tomillo (*Thymus vulgaris* L.) y menta (*Mentha spicata* L.) como aditivo funcional en aceites comestibles. Escuela de Posgrados. [En línea] Revisado el 28/09/2022 en: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/57914>
- Oskar Bera, Elmas Oktem Olgun, Oltan Canli, Nemanja Milosavljević, Boris Antić, Zoran Zeković, (2019). Microwave-assisted extraction of peppermint polyphenols – Artificial neural networks approach, *Food and Bioproducts Processing*, Volume 118, 258-269, 0960-3085.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.09.016>
- Pardo, L., Arias, J., y Molleda, P. (2022). Elaboración de nanopartículas de plata sintetizadas a partir de extracto de hojas de romero (*Rosmarinus officinalis* L.) y su uso como conservante. *La Granja: Revista de Ciencias de la Vida*. Vol. 35(1):45-58.
<http://doi.org/10.17163/lgr.n35.2022.04>
- Pizani, R. S., Viganó, J., de Souza Mesquita, L. M., Contieri, L. S., Sanches, V. L., Chaves, J. O., ... & Rostagno, M. A. (2022). Beyond aroma: A review on advanced extraction processes from rosemary (*Rosmarinus officinalis*) and sage (*Salvia officinalis*) to produce phenolic acids and diterpenes. *Trends in Food Science & Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.07.001>

Plumb, G. W., et al. "Antioxidant properties of gallicocatechin and prodelphinidins from pomegranate peel." *Redox Report* 7.1 (2002): 41-46.

<https://doi.org/10.1179/135100002125000172>

Razavi, Seyed Mehdi, et al. "Biological activity of quercetin-3-O-glucoside, a known plant flavonoid." *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 35.3 (2009): 376-378.

<https://doi.org/10.1134/S1068162009030133>

OPTIMIZACIÓN DE UN REACTOR DE ESCALA PILOTO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL UTILIZANDO CAVITACIÓN HIDRODINÁMICA

OPTIMIZATION OF A PILOT SCALE REACTOR FOR BIODIESEL PRODUCTION USING HYDRODYNAMIC CAVITATION

Alejandra Rodríguez Alfaro, Carlos Hernández Benítez, Francisco Javier Rodríguez Valadez*

Subdirección de Biotecnología y Electroquímica Ambiental. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C., Parque Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, 76703, México

E-mail: arodrigueza@cideteq.mx

Received September 28, 2022; Revised: October 31, 2022; Accepted November 02, 2022

Resumen

En esta investigación se determinaron las condiciones óptimas de producción de biodiésel a partir de aceite de soya y metanol, en un reactor a escala piloto asistido por un dispositivo de cavitación hidrodinámica (CH); el dispositivo de cavitación consiste en un tubo Venturi de 2 mm de diámetro en la contracción; el cual está instalado dentro del prototipo de escala piloto. Las condiciones óptimas de operación para la síntesis de biodiésel obtenidas por el ANOVA, fueron al aplicar relación molar aceite:metanol de 1:5.4, porcentaje de catalizador (% KOH) de 1.5 %m/m, en un tiempo de reacción de 25 min. El máximo porcentaje de conversión a biodiésel observado y estimado fue de 94% y 94.4%, respectivamente. Las condiciones experimentales de presión, flujo y temperatura fueron controladas para obtener un número de cavitación (C_v) entre 0 y 1. El volumen total de mezcla para cada experimento (aceite y metanol) fue de 20 L, es decir "volumen de operación". La conversión de triglicéridos fue determinada mediante el uso de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Durante cada experimento no se aplicó agitación mecánica, así como control de temperatura. El consumo energético fue de 17 Wh/kg, es inferior en comparación con la producción convencional de biodiésel.

Palabras clave: biodiésel, cavitación hidrodinámica, número de cavitación, Venturi, optimización

Abstract

In this research, the optimum conditions to produce biodiesel from soybean oil and methanol were determined in a pilot-scale prototype assisted by a hydrodynamic cavitation device (HC), this device consists of a 2 mm diameter Venturi tube in the contraction, which is installed inside the prototype. The optimal operating conditions for the synthesis of biodiesel obtained by ANOVA were applying a molar ratio of oil: methanol of 1:5.4, percentage of catalyst (% KOH) of 1.5% m/m, in a reaction time of 25 min. The maximum percentage of conversion to biodiesel observed and estimated was 94% and 94.4%, respectively. The experimental conditions, such as pressure, flow, and temperature were controlled to obtain a cavitation number (C_v) between 0 and 1. The total volume of mixture for each experiment (oil and methanol) was 20 L, it means "operational volume". The triglycerides conversion was determined by high-performance liquid chromatography (HPLC). During each experiment, no mechanical agitation was applied, as well as temperature control. The energy consumption was 17 Wh/kg, lower than the conventional method for biodiesel production.

Palabras clave: biodiesel, Hydrodynamic cavitation, cavitation number, Venturi, optimization

Introducción

El biodiesel es un combustible renovable utilizado en las máquinas de combustión interna, es un monoalquil éster de ácidos grasos, derivado de aceites vegetales o animales. Generalmente, la producción de biodiesel se lleva a cabo por transesterificación de aceites vegetales con un alcohol y, en presencia de un catalizador (alcalino, ácido, entre otros). El tiempo de reacción es de aproximadamente 1 a 2 horas, a una temperatura entre 50 y 60 °C. El consumo energético para este método que se ha reportado es de 36.55 Wh/kg (Yu et al., 2010). Sin embargo, la principal desventaja en la producción de biodiesel es la escasa disponibilidad de materia prima en México y, los altos costos de producción. Actualmente, el costo de producción de biodiesel se encuentra entre 10 y 50% por encima del precio de venta del diésel fósil (Zhang et al., 2003).

Debido al agotamiento de los combustibles fósiles, diversas investigaciones se han enfocado en la búsqueda de alternativas que puedan sustituir el uso de éstos por biocombustibles (Garibay et al., 2009). Entre ellos destaca el biodiesel, por las diversas ventajas que posee. La aplicación de biodiesel no afecta en la eficiencia térmica de los motores; ya sea utilizado en su forma pura, o en dilución con diésel fósil (Ghayal et al., 2013). Además, contribuye a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, partículas, hidrocarburo total y compuestos polis aromáticos, conocidos por sus efectos tóxicos sobre la salud humana (Lapuerta et al., 2008). También, se han desarrollado tecnologías con posibilidad de ser económicamente viables en la producción de biodiesel, tales como reactores asistidos por cavitación ultrasónica e hidrodinámica (Gogate, 2008; Ghayal et al., 2013; Pal et al., 2010; Chuah et al., 2017).

La cavitación es un fenómeno que al aplicar una alta concentración de energía sobre un líquido se forman cavidades (burbujas), que posteriormente crecen e implotan; o bien se puede definir como la ruptura de un medio líquido a bajas presiones (Gogate, 2008). El fenómeno de cavitación hidrodinámica ocurre cuando un líquido pasa a través de una contracción; reduciendo la presión hasta la presión de vapor (P_v) del líquido; es decir, las moléculas cambian de estado líquido a vapor, formando cavidades. Con la implosión de las cavidades, el vapor regresa al estado líquido (Domínguez, 2018). Mientras que el cambio de presión se da cuando el líquido pasa por una contracción en una tubería; es decir ocurre una caída de presión.

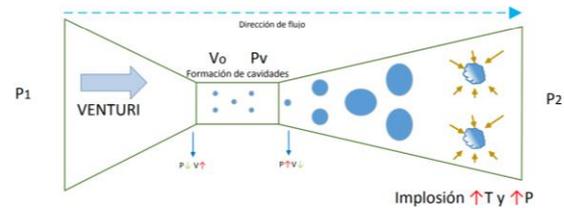


Figura 1. Proceso de formación de cavidades por cavitación hidrodinámica

En la Figura 1, se muestra un ejemplo de un líquido atravesando por un tubo Venturi, que al pasar por la contracción; se generan las cavidades.

La intensidad de la cavitación se mide a partir del número de cavitación (C_v), que se muestra en la ecuación 1. Es un número adimensional y relaciona las condiciones del líquido que pasa a través del dispositivo de cavitación (Gogate, 2008).

$$C_v = \frac{P_d - P_v}{\frac{1}{2} \rho v_o^2} \quad (\text{ec. 1})$$

Donde P_d es la presión en la contracción; P_v es la presión de vapor del líquido; v_o es la velocidad del líquido en la contracción y ρ es la densidad del líquido. Idealmente, el C_v debe mantenerse entre 0 a 1 para efectos positivos en sobre la reacción de transesterificación. A $C_v > 1$, las cavidades no implotan (Gogate et al, 2000).

En el presente trabajo presentan los resultados de la producción de biodiesel a partir de aceite de soya y metanol, con hidróxido de potasio (KOH) como catalizador. La síntesis de biodiesel se llevó a cabo por medio de una reacción de transesterificación asistida con cavitación hidrodinámica. Los experimentos se llevaron a cabo en un prototipo a escala piloto con un volumen de trabajo de 20 L; además permite controlar el C_v entre 0 y 1. El propósito del presente trabajo de investigación es desarrollar un prototipo de reactor de bajo costo de inversión que, de acuerdo con sus características, sea capaz de reducir el consumo energético; aprovechando el fenómeno de cavitación. Además, se optimizaron los consumos de materia prima; tales como relación molar aceite:metanol y porcentaje de catalizador; disminuyendo el tiempo de reacción.

Sección Experimental

El reactor a escala piloto fue construido para operar en lote (Figura 2). Los principales componentes son: una bomba de capacidad de 2 HP; tubería de recirculación; tanque de mezcla y tres tubos Venturi de 2 mm de diámetro de contracción. Sin embargo, en el presente trabajo, únicamente se empleó un tubo como dispositivo de cavitación.

Los reactivos empleados fueron aceite de soya de comercial (sin usar); metanol grado industrial; como catalizador KOH, grado reactivo (Macron).

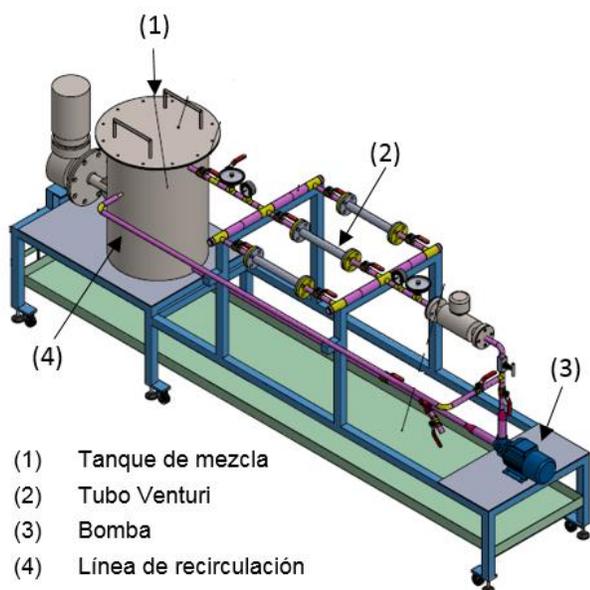


Figura 2. Reactor a escala piloto

Mediante un diseño de experimentos (DOE) de superficie de respuesta Box-Behnken, se evaluó el efecto de tres factores tales como: relación molar aceite:metanol, porcentaje de catalizador (%m/m KOH) y tiempo; sobre el porcentaje de conversión de triglicéridos. Los datos experimentales fueron ajustados por medio de un software para análisis estadístico. En la Tabla 1 se mencionan los datos experimentales empleados para el DOE.

En cada experimento, los reactivos se introdujeron en el tanque de mezcla (metanol, catalizador y aceite). La mezcla de un volumen de 20 L pasó por el tubo Venturi continuamente durante 30 minutos; tomando muestras a los 2, 4, 6, 8, 10, 16, 20 y 30 minutos. A fin de favorecer la homogenización de reactivos; el fluido fue recirculado por toda la línea hidráulica regresando al tanque de mezcla. Por lo que no se aplicaron agitación mecánica ni calor externos. Por medio de válvulas se controló el flujo de recirculación

y la presión de entrada al dispositivo de cavitación. Las condiciones de operación en cada experimento se muestran en la Tabla 2, las cuales fueron controladas con la finalidad de mantener el Cv entre 0 y 1 durante cada experimento. Por otro lado, el Cv fue calculado con la ecuación 1.

Tabla 1. Factores y niveles propuestos para el DOE

Factor	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
A: Relación molar aceite:metanol, mol:mol	1:4	1:5	1:6
B: porcentaje de catalizador KOH, %m/m	1	1.25	1.5
C: Tiempo, min	10	20	30

Tabla 2. Condiciones experimentales

Parámetro	Valor
Presión de entrada P, psi	38 a 60
Temperatura T, °C	18 a 40
Flujo Q, L/min	2 a 5.3
Cv	0 a 1
Tiempo de reacción, min	30
Volumen de reacción, L	20

Para detener la reacción de transesterificación, cada muestra recolectada fue neutralizada con una solución de ácido clorhídrico (HCl, JT Baker) al 10%. Posteriormente, las muestras fueron centrifugadas a 4500 rpm por 10 minutos; lo anterior para extraer la fase de biodiésel. La fase de biodiésel fue filtrada a través de un filtro de 0.45 μm de porosidad. Después, se extrajo una alícuota de cada muestra filtrada, para disolverla con una solución de 2 propanol/n-hexano (5:4 v/v). La determinación de % de conversión de triglicéridos se llevó a cabo usando un equipo de HPLC (Agilent 1260 Series con una columna C18); siguiendo el método propuesto por Avramović et al., (2010).

Resultados y Discusión

El análisis de datos experimentales se realizó mediante la metodología de superficie de respuesta a fin de determinar cuáles factores tienen mayor efecto sobre la variable de respuesta. En la Tabla 3, se puede observar el ANOVA obtenido a partir de las corridas planteadas. Un factor es significativo si el

valor P es inferior a 0.05, mientras que el valor de F es mayor. Por lo que de acuerdo con la Tabla 3, los factores más significativos fueron porcentaje de catalizador ($P=0.0003$) y relación molar ($P=0.0092$). Mientras que, el tiempo y las interacciones entre factores no resultaron ser significativas.

Los resultados descritos anteriormente, se pueden observar mediante la gráfica de superficie de respuesta de la Figura 3, la cual muestra que al incrementar la relación molar y porcentaje de catalizador; se incrementa el porcentaje de conversión. De acuerdo con los resultados, fue posible determinar las condiciones óptimas de síntesis de biodiésel, los cuales fueron: 1:5.4 de relación molar; 1.5% de catalizador y 25 minutos de tiempo de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 3. Análisis de varianza

Fuente	Suma de cuadrados	g.l.	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
A	21.9784	1	21.9784	16.92	0.0092
B	96.6745	1	96.6745	74.43	0.0003
C	4.69711	1	4.69711	3.62	0.1156
A ²	5.77693	1	5.77693	4.45	0.0887
AB	1.83602	1	1.83602	1.41	0.2878
AC	0.912025	1	0.912025	0.7	0.4402
B ²	4.37343	1	4.37343	3.37	0.126
BC	0.0121	1	0.0121	0.01	0.9269
C ²	2.9797	1	2.9797	2.29	0.1903
Error total	6.49399	5	1.2988		
Total (Corr.)	144.033			$R^2=95.49\%$ R^2 ajustada=87.37%	

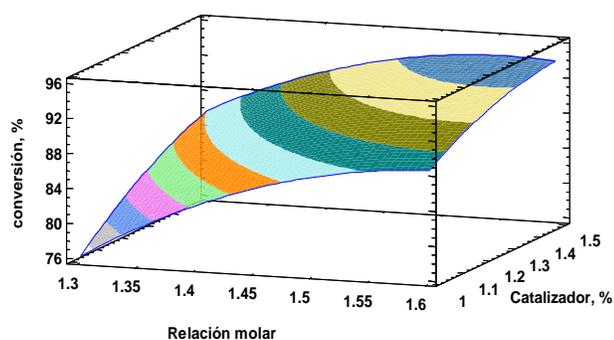


Figura 3. Superficie de respuesta

En general, en la reacción de transesterificación el porcentaje de conversión de triglicéridos a metil ésteres es dependiente del porcentaje de catalizador empleado (Chuah et al, 2017). Las curvas de conversión de triglicéridos con respecto al tiempo se muestran en las figuras 4, 5 y 6. En dichas figuras se puede observar que los mayores % de conversión se obtuvieron en aquellas pruebas donde el porcentaje de catalizador fue el más alto (1.5% KOH m/m). Esto, debido a que, al incrementar el porcentaje de catalizador, se incrementa la generación de iones metóxido que reaccionan con la molécula del triglicérido; favoreciendo a la formación de metil ésteres durante el mecanismo de reacción. También, se atribuye a que, durante la reacción de transesterificación se llevan a cabo reacciones secundarias; donde el catalizador alcalino reacciona con los ácidos grasos libres presentes en el aceite comercial; dando lugar a la formación de jabón sódico, donde una fracción del catalizador es consumida. Por lo tanto, a mayor cantidad de álcali, resulta mayor remanente para la síntesis de biodiésel. Por otro lado, durante los primeros 10 minutos, se observa que la velocidad inicial de reacción es mayor conforme se incrementó el porcentaje de catalizador; aumentando a la conversión. En todos los experimentos, a los 10 minutos de reacción se observa que se llegó al punto de equilibrio de la reacción.

Tabla 4. Condiciones óptimas de síntesis de biodiesel

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Relación molar	1.4	1.6	1.54
Catalizador, %	1	1.5	1.5
Tiempo, min	10	30	25
Conversión, %	94.44 %		

La relación molar aceite:alcohol es uno de los factores más importantes, ya que en la estequiometría de la reacción de transesterificación, se requiere 1 mol de triglicérido por 3 moles de alcohol; para producir 3 moles de metil éster y 1 mol de glicerol. Generalmente en la síntesis de biodiésel, se propone que el alcohol sea el reactivo en exceso, o bien, emplear una relación molar superior a 1:4 aceite:alcohol.

Analizando el efecto de la relación molar aceite:metanol se observa que, durante los minutos 2 y 4; los porcentajes de conversión determinados fueron ligeramente superiores con relación molar 1:4 y 1:5, que con 1:6. Los valores obtenidos hasta el minuto 10 se pueden observar en la Tabla 5.

Este efecto, posiblemente ocurrió, ya que al tener menor volumen de metanol y, con el efecto de la cavitación; se aumentó la transferencia de masa entre los dos líquidos inmiscibles. Por lo tanto, la velocidad inicial de reacción se incrementó, ya que es considerada como la etapa limitante.

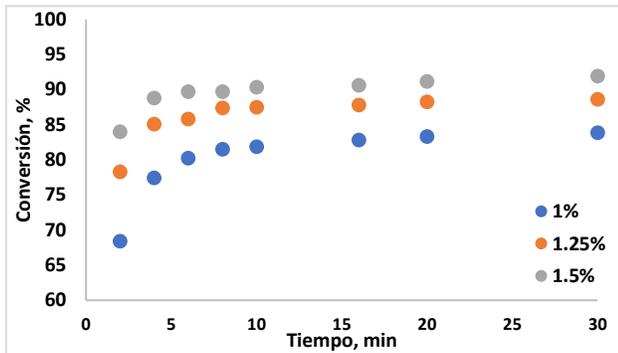


Figura 4. Conversión de triglicéridos a relación molar 1:4

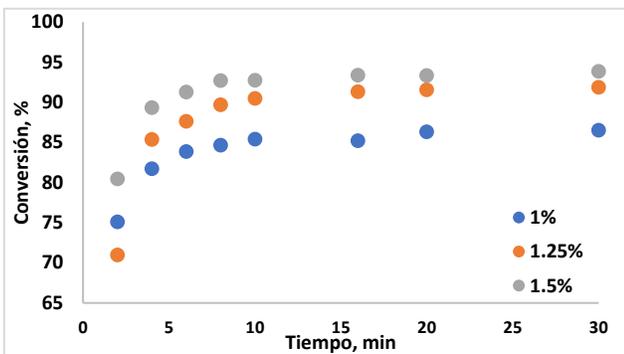


Figura 5. Conversión de triglicéridos a relación molar 1:5

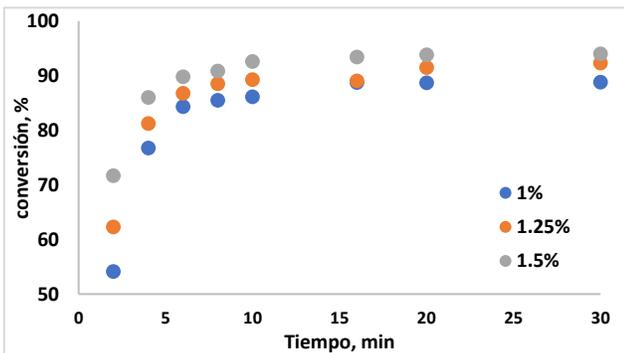


Figura 6. Conversión de triglicéridos a relación molar 1:6

Sin embargo, al transcurrir 10 minutos, los mayores porcentajes de conversión se obtuvieron con la relación molar 1:5 y 1:6; siendo 94% el máximo valor, con 1.5% de catalizador empleado. El mismo efecto

fue observado por Chuah et al., (2017), donde evaluó la síntesis de biodiésel con relación molar 1:4 a 1:7; obteniendo el valor óptimo con relación molar 1:6. Debido que, a menor cantidad de metanol, la formación de metil ésteres se limita, ya que este reactivo también se consume en la formación de glicerol. Pero, al aplicar una relación molar superior a 1:6, ya no es un efecto significativo sobre la conversión.

Tabla 5. Conversión de triglicéridos

Relación molar, mol:mol	Catalizador, %	Muestra, min				
		2	4	6	8	10
1:4	1	68.42	77.45	80.27	81.53	81.90
	1.25	78.33	85.11	85.83	87.41	87.54
	1.5	84.02	88.85	89.73	89.72	90.39
1:5	1	75.11	81.74	83.88	84.68	85.43
	1.25	71.00	85.39	87.65	89.70	90.50
	1.5	80.47	89.35	91.29	92.74	92.76
1:6	1	54.14	76.71	84.33	85.50	86.10
	1.25	62.25	81.24	86.75	88.53	89.24
	1.5	71.68	85.98	89.80	90.81	92.61

En la Tabla 6, se muestran los Cv promedio determinados por cada experimento, así como el porcentaje de conversión máximo. Como se mencionó anteriormente, para lograr obtener Cv entre 0 a 1; se controlaron las variables independientes que impactan sobre el Cv. La presión de entrada (P_d) se mantuvo en 30 a 60 psi; la temperatura de 18 a 40 °C; y el flujo volumétrico de recirculación de 2 a 5.3 L/min; tal como se mencionan en la Tabla 2.

Tabla 6. Cv promedio obtenidos

Prueba	relación molar, mol:mol	catalizador, %	Cv	Conversión, %
1	5,1	1	0.79	86.52
2	5,1	1.25	0.39	86.7
3	4,1	1	0.33	83.90
4	6,1	1	0.45	88.80
5	4,1	1.5	0.60	91.95
6	6,1	1.5	0.37	94.0
7	4,1	1.25	0.49	88.66
8	6,1	1.25	0.46	92.27
9	5,1	1.25	0.45	91.13
10	5,1	1.5	0.34	93.86
11	5,1	1.25	0.40	91.06

De acuerdo con el comportamiento del Cv durante los experimentos, se observó que conforme se aumenta la presión de entrada (P_a); manteniendo la velocidad constante; el Cv aumenta. Mientras que si se aumenta la velocidad y la presión se mantiene constante; el Cv disminuye. Por lo que se debió realizar un arreglo de válvulas del prototipo entre presión y flujo volumétrico; a fin de mantener las variables en el intervalo deseado (Tabla 2). El Cv esperado debe ser inferior a 1 ($C_v < 1$) ya que se asume que la implosión de las cavidades es más violenta; favoreciendo en la ruptura de la interfaz entre el aceite y el metanol, además de favorecer a la transferencia de masa entre reactivos (Bargole et al., 2019). Por otro lado, durante el fenómeno de cavitación se crean regiones locales altamente energéticas; es decir debido a la recuperación de presión (aproximadamente 1000 atm); se genera temperatura del orden de 5000 K, seguido de la generación de turbulencia en el líquido (Gutiérrez et al., 2019). Los fenómenos mencionados anteriormente, favorecen en la disminución del tiempo de reacción, así como los costos operativos; ya que no es necesario agregar calor externo para mantener una temperatura entre 50 a 60°C; tal como se realiza en los métodos convencionales de producción de biodiésel.

Anteriormente, en las actividades desarrolladas por Coronado et al., (2018), se compararon los datos experimentales de dos pruebas; una con cavitación hidrodinámica (tubo Venturi de 2 mm de diámetro) y la segunda sin cavitación, denominado "blanco"; es decir, el líquido no pasó por el tubo Venturi. Ambas pruebas se desarrollaron en el mismo prototipo, bajo condiciones similares de catalizador (2% KOH m/m); relación molar (6:1); temperatura (50°C) y presión (72 psi). Transcurridos 10 min, se determinaron 91% y 96% de conversión para las pruebas blanco y con CH, respectivamente. En comparación con los resultados del presente trabajo; en la prueba con relación molar 1:6 y 1.5% de catalizador; el valor de conversión de triglicéridos determinado fue de 92.61%; es decir, se comprueba que existe un efecto significativo positivo en la aplicación de CH sobre la síntesis de biodiésel.

El fenómeno de cavitación favorece en la reducción del consumo energético, ya que se comprobó que, debido a las condiciones energéticas generadas durante el fenómeno, se acelera el proceso de transferencia de masa en regiones puntuales del líquido; a su vez es posible obtener una conversión mayor a 90% en 10 minutos. Por lo tanto, se disminuye el tiempo de reacción.

Con la finalidad de determinar el consumo energético; se cuantificaron los volúmenes de biodiésel y glicerina producidos al final de cada experimento. También se contempló a la potencia de la bomba (2 HP), en un tiempo de reacción de 10 minutos; resultando un consumo energético de 17 Wh/kg de biodiésel. En la Tabla 7, se muestran datos comparativos de consumo energético en diferentes trabajos de investigación, así como con la producción convencional de biodiésel. En la síntesis de biodiésel por transesterificación convencional se ha reportado un consumo 36.55 Wh/kg, mayor a 50% comparado con lo determinado en el presente trabajo.

Tabla 7. Consumo energético de diferentes sistemas

Tipo	Consumo energético	Referencia
Ultrasonido	32.79 Wh/kg	Meza, (2020)
Convencional	36.55 Wh/kg	Yu et al., (2010)
Hidrodinámica	17 Wh/kg	Presente trabajo

Con la finalidad de retirar el jabón sódico y el catalizador remanentes en el biodiésel producido, éste fue lavado con agua potable hasta obtener un pH neutro en la fase acuosa. Después, el biodiésel se calentó a 100 °C para evaporar el contenido de agua presente en el producto. Al concluir el procedimiento de lavado y secado, se procedió a la determinación de calidad del biodiésel; aplicando los métodos establecidos por las normas de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales por cada parámetro (ASTM por sus siglas en inglés). Mientras que la norma ASTM D6751 especifica los parámetros y límites físicos con los que debe cumplir el biodiésel (B100). En la tabla 8, se muestran los valores de calidad obtenidos en las muestras de biodiésel, mientras se comparan con lo establecido con la norma ASTM D6751. Por lo tanto, el biodiésel obtenido, cumple con la calidad recomendada para ser aplicado como combustible.

Tabla 8. Calidad de Biodiésel B100

Parámetro	Método ASTM	Resultado	Límite por ASTM D6751
Punto de nube	D2500	0 °C	-
Punto de inflamabilidad	D93	104 °C	93°C mínimo
Viscosidad cinemática	D445	5.7 mm ² /s	1.9-6.0 mm ² /s
Densidad	D1298	0.865 g/cm ³	-
Agua y sedimentos	D2709	0%	0.05% máximo

Conclusiones

La aplicación de CH con tubo Venturi, resultó favorable sobre la reacción de transesterificación, ya que se obtuvo porcentaje de conversión > 90% en 25 minutos; sin necesidad de agregar calor y agitación externos. Mientras que el factor con mayor efecto sobre la variable de respuesta es el porcentaje de catalizador (B). El segundo factor resultó ser la relación molar (A). De acuerdo con el análisis estadístico, las condiciones óptimas de operación para la síntesis de biodiesel son: 1.5% de catalizador; 1:5.4 de relación molar aceite:metanol; y 25 minutos de tiempo. Pero se estableció que, transcurridos 10 minutos, se alcanzó el equilibrio de reacción. Por lo que se concluye que, mediante la aplicación de CH, se reducen costos energéticos y se disminuye el tiempo de reacción. El biodiésel producido cumple con las especificaciones de los parámetros físicos establecidas en la norma ASTM D675.

Referencias

- Avramović, J., Stamenković, O., Todorović, Z., Lazić, M., & Veljković, V., (2010). The optimization of the ultrasound-assisted base-catalyzed sunflower oil methanolysis by a full factorial design. *Fuel Processing Technology*, 91(11), 1551–1557.
- Bargole, S., Carpenter, J., George, S., & Saharan, V. K., (2017). Process intensification of synthesis of biodiesel using a novel recirculating flow ultrasonication reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 122, 21–30.
- Chuah, L., Klemeš, J., Yusup, S., Bokhari, A., Akbar, M., & Chong, Z., (2017). Kinetic studies on waste cooking oil into biodiesel via hydrodynamic cavitation. *Journal of Cleaner Production*, 146, 47–56.
- Coronado, A., Hernández, C., & Rodríguez, J., (2018). Reporte de: Clúster de biodiesel avanzado. CONACYT-SENER, México.
- Domínguez, J. (2018). La cavitación hidrodinámica. *Ciencia Universitaria*, 16(1).
- Garibay, A., Vazquez, R., Serrano, L., Martínez, A., & Sánchez, M., (2009). Biodiesel a partir de microalgas. *BioTecnología*, 13(3).
- Ghayal, D., Pandit, A., & Rathod, V., (2013). Optimization of biodiesel production in a hydrodynamic cavitation reactor using used frying oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 322–328.
- Gogate, P., & Pandit, A. B., (2000). *Engineering Design Methods for Cavitation Reactors II: Hydrodynamic Cavitation*. *AIChE Journal*, 46(8), 1641–1649.
- Gogate, P., (2008). Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47 (4), 515–527.
- Gutiérrez, L., Arias, S., & Cardona, D., (2019). Cavitación Hidrodinámica: un Enfoque desde la Ingeniería y la Agroindustria. *Hydrodynamic Cavitation: Engineering and Agribusiness Approach*. *Scientia Et Technica*, 24(2), 283–304.
- Lapuerta M., Armas, O., & Fernandez, J., (2008). Effect of Biodiesel Fuels on Diesel Engine Emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(2), 198-223.
- Meza, D. (2020). Diseño y optimización de una planta piloto de elaboración de biodiésel usando cavitación ultrasónica. Tesis para obtener el grado de doctorado en Manufactura Avanzada. CIATEQ, A.C., México.
- Pal, A., Verma, A., Kachwaha, S., & Maji, S. (2010). Biodiesel production through hydrodynamic cavitation and performance testing. *Renewable Energy*, 35(3), 619–624.
- Yu, X., Wen, Z., Lin, Y., Tu, S. T., Wang, Z., & Yan, J., (2010). Intensification of biodiesel synthesis using metal foam reactors. *Fuel*, 89(11), 3450–3456.
- Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D. D., & Kates M., (2003): Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis *Bioresource Technology* 90, 229–240.

MODELADO Y SIMULACIÓN DE UN FERMENTADOR POR LOTES PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE RESIDUOS DE PLÁTANO

MODELING AND SIMULATION OF A BATCH FERMENTER FOR ETHANOL PRODUCTION FROM BANANA WASTE

Ana A. Ibarra Bañuelos, Jazael G. Moguel-Castañeda*, Rafael Gómez-Rodríguez y Eliseo Hernández-Martínez

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Circuito, Universitario Gonzalo Aguirre Beltrán S/N,
Centro, 91000 Xalapa-Enríquez, Ver.

E-mail: jamoquel@uv.mx

Received: September 30, 2022; Revised: October 31, 2022; Accepted: November 02, 2022

Resumen

En este trabajo se propone un modelo matemático flexible de un proceso de fermentación capaz de adaptarse a diferentes residuos de la planta de plátano para predecir la producción de etanol. Para evaluar el alcance de la propuesta, se consideran dos casos de estudio, como sustrato el pedúnculo y la cascara de plátano con cepas de levaduras *kluveromyces marxianus* y *Saccharomyces cerevisiae*, respectivamente. El modelo matemático considera inhibición por producto y sustrato. Es posible predecir el comportamiento de los casos de estudio mediante una estimación paramétrica no lineal, obteniendo coeficientes de determinación $R^2 > 0.90$. Además, con un análisis de sensibilidad se obtuvieron condiciones de operación que permiten aumentar la producción de etanol entre un 15-26% comparado a lo reportado en la literatura. Los resultados mostraron que las concentraciones iniciales de sustrato y biomasa encontradas para la cáscara de plátano son de 30 g/L y 2.5 g/L respectivamente y para el pedúnculo de 75 g/L y 2.5 g/L respectivamente. Los rendimientos máximos de etanol son 22.7 g/L para la cáscara de plátano y 37.5 g/L para el pedúnculo.

Palabras clave: Modelado matemático, estimación paramétrica, fermentación, producción de etanol.

Abstract

In this work, a flexible mathematical model of a fermentation process capable to adapt to different banana plant wastes to predict ethanol production is proposed. To evaluate the proposal approach, two study cases are considered, banana peduncle and banana peel as substrate with *kluveromyces marxianus* and *Saccharomyces cerevisiae* yeast strains, respectively. The mathematical model considers inhibition by product and substrate. It is possible to predict the behavior of the case studies by non-linear parametric estimation, obtaining determination coefficients $R^2 > 0.90$. In addition, a sensitivity analysis showed operating conditions that increase ethanol production by 15-26% compared to the literature. The results showed that the initial substrate and biomass concentrations for banana peel are 30 g/l and 2.5 g/L respectively and for peduncle are 75 g/L and 2.5 g/L, respectively. The maximum ethanol yields are 22.9 g/L for banana peel and 37.5 g/l for peduncle.

Keywords: Mathematical modeling, parametric estimation, fermentation, ethanol production.

Introducción

El plátano es la fruta más popular en el mercado mundial no solo por su textura, aroma y facilidad de comer, sino por su valor nutritivo.

Además, la demanda de plátano sigue aumentando anualmente (Bakar et al., 2018). Tan sólo entre 2017 a 2019 la producción mundial de plátano alcanzó los 116 millones de toneladas, lo que la convierte en la producción frutícola más importante del mundo.

(Ramírez, 2021). Por lo que, se genera una gran cantidad de desechos provenientes de la planta de plátano, donde el tratamiento inadecuado de estos residuos tiene un impacto negativo en el medio ambiente, generando gases de efecto invernadero, contaminando fuentes de agua y provocando problemas ecológicos. (Martínez *et al.*, 2018). No obstante, la cáscara y pedúnculo de plátano son buenos candidatos para su aprovechamiento, ya que contienen gran material lignocelulósico, el cual puede ser usado como sustrato en la generación de productos de valor agregado como el etanol. Los residuos lignocelulósicos están compuestos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, los cuales deben ser transformados a hidratos de carbono simples (C6 y C5) para ser convertidos a etanol mediante la fermentación (Gómez-Aguilar *et al.*, 2019).

En los últimos años, el interés en la producción de etanol a partir de distintas partes de la planta de plátano ha incrementado y se ha visto reflejado en la gran diversidad de trabajos de investigación basados en la experimentación o el modelado y simulación del proceso fermentativo. Entre los trabajos de experimentación, Monsalve *et al.* (2006) evaluaron la producción de bioetanol a partir de cáscaras de plátano mediante fermentación con *Saccharomyces cerevisiae* obteniendo un rendimiento de etanol de $7.92 \pm 0.31\%$. Actualmente, Sathendra *et al.* (2019) realizaron un trabajo experimental sobre la producción de etanol a partir del pedúnculo de plátano, utilizando el microorganismo *Kluyveromyces marxianus*, con el fin de encontrar condiciones de operación que favorezcan la producción de etanol. Si bien el trabajo experimental permite la obtención de datos reales del proceso, una de las desventajas es que requiere de largos tiempos de experimentación y evaluación, por lo que analizar el efecto de los parámetros resulta complejo. En ese sentido, el desarrollo de modelos matemáticos contribuye a reducir los tiempos de experimentación y permite el análisis del proceso de forma simple y económica. De modo que, se han desarrollado diversos modelos matemáticos para describir el comportamiento de la producción de etanol. Por ejemplo, Manikandan *et al.* (2008) estudiaron la producción de etanol a partir de la cáscara de plátano. Utilizando cinéticas de Monod y Leudiking-Piret calcularon los parámetros del proceso considerando la cepa *Saccharomyces cerevisiae*. Posteriormente, Contreras *et al.*, (2021) presentaron un modelo dinámico para simular el proceso de fermentación para la producción de bioetanol a partir de plátano de rechazo en un sistema por lotes, en donde se demuestra que el

modelo de Andrews puede describir la existencia de inhibición por sustrato o producto.

A pesar de que los trabajos reportados presentan modelos capaces de reproducir el comportamiento de la fermentación para la obtención de etanol, estos suelen ser muy específicos para cada sustrato, limitando su fácil extensión para el tratamiento de otros residuos de plátano. De modo que, la obtención de un modelo capaz de adaptarse a diferentes residuos proveniente de la planta de plátano puede contribuir a determinar mejores condiciones de operación, las cuales pueden ser la base para favorecer el escalamiento del proceso de producción del etanol. En este sentido, en este trabajo se presenta un modelo matemático de fermentación capaz de adaptarse a diferentes residuos de la planta de plátano para predecir la producción de etanol. El modelo matemático considera inhibición por producto basada en el modelo Jerusalimsky e inhibición por sustrato basada en el modelo de Andrews, que se adapta adecuadamente para describir el proceso para diferentes tipos de sustratos.

Metodología

Para analizar el proceso se proponen dos casos de estudio, el modelado de la fermentación de la glucosa previamente obtenida de una hidrólisis enzimática para la producción de etanol a partir de, i) pedúnculo de plátano con levaduras *kluyveromyces marxianus* y de ii) la cáscara de plátano con levaduras *Saccharomyces cerevisiae*. Las simulaciones del modelo propuesto se realizaron mediante el software Matlab, resolviendo de forma iterativa el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) mediante el comando *ode45*, que utiliza el método Runge-Kutta de cuarto orden para la solución del sistema.

Modelo matemático

Para describir el proceso de fermentación de etanol se considera un modelo matemático basado en un balance de masa general con las siguientes consideraciones:

- 1) El proceso se lleva a cabo en un reactor por lotes que está bien mezclado.
- 2) Existe inhibición por producto basada en el modelo Jerusalimsky e inhibición por sustrato basada en el modelo de Andrews.
- 3) La temperatura y presión del reactor se mantiene constante durante la operación.
- 4) El sistema es homogéneo, la fase sólida es soluble en el medio.

Por lo que, el siguiente conjunto de EDO describen el comportamiento para las especies involucradas biomasa (X), sustrato (S) y producto (P), tal que:

Balance de biomasa por componente:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (1)$$

Balance de sustrato por componente:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_{XS}} \mu X \quad (2)$$

Balance de producto por componente:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{Y_{PS}}{Y_{XS}} \mu X \quad (3)$$

Crecimiento celular:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + \left(\frac{S^2}{K_i}\right)} \left(\frac{K_p}{K_p + P}\right) \quad (4)$$

donde μ es la tasa de crecimiento específica [h^{-1}], μ_{\max} es el crecimiento específico máximo [h^{-1}], K_s es la constante de afinidad de sustrato [g/L], K_i es el coeficiente de inhibición del sustrato [g/L], K_p es la constante de inhibición por producto [g/L], S es la concentración del sustrato limitante del crecimiento [g/L], P es la concentración del producto [g/L], Y_{XS} y Y_{PS} son los coeficientes de rendimiento específico de la biomasa y producto respectivamente [g/g].

Estimación paramétrica

Para el ajuste del modelo matemático, se utilizan los datos experimentales y las condiciones iniciales de X_0 , S_0 y P_0 proporcionadas por cada caso de estudio. Para la estimación de parámetros se utiliza el método de Levenberg-Marquardt (Moré, 1978). El error entre los datos experimentales y lo obtenido por el modelo se calcula mediante la ecuación de mínimos cuadrados,

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5)$$

donde y_i representa el vector de datos experimentales, mientras que \hat{y}_i es el vector de datos interpolados que son obtenidos mediante el modelo. Estos parámetros estimados se utilizan para realizar el análisis de sensibilidad.

Análisis de sensibilidad

Para determinar los parámetros más sensibles se utilizó un análisis de sensibilidad paramétrico, donde la influencia de los cambios de los parámetros sobre las variables de estado (i.e., X , S y P) se analizan por medio de las funciones de sensibilidad (Z_p). La función de sensibilidad de los parámetros considera las derivadas con respecto a las variables de estado y a los parámetros, se pueden definir en forma vectorial como,

$$\frac{dZ_p(t)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial Z} Z_p(t) + \frac{\partial f}{\partial p}(t) \quad Z_p(0) = 0 \quad (6)$$

donde Z_p representa la sensibilidad dinámica, f se refiere a los balances de masa descritos por las Ecs. (1-3) y p es el vector de parámetros ajustados. La función de sensibilidad indica el efecto de la perturbación de los parámetros en la predicción en el tiempo (McLean y McAuley, 2012; Pianosi *et al.*, 2016).

Así mismo, se realiza el análisis de sensibilidad de las condiciones iniciales para obtener información sobre las variaciones en la dinámica del reactor y seleccionar las que permiten obtener mayor concentración del etanol. Se realizan 4 variaciones en la condicional inicial de biomasa, manteniendo constante el valor inicial del sustrato. Una vez que se conoce el valor inicial de biomasa que permite un mayor rendimiento, se realizan 4 cambios en la condicional inicial de sustrato. Los valores de las variaciones propuestas se encuentren cercanas a los valores de las condiciones iniciales de la biomasa y sustrato reportados en los casos de estudio.

Resultados y Discusión

Caso I: Hidrolizado de cáscara de plátano

Para el primer caso se evalúa el modelo matemático considerando como sustrato el hidrolizado de desechos de cáscara de plátano usando una cepa mutante de *Saccharomyces cerevisiae*.

Tabla 1. Condiciones de operación para el caso 1 (Manikandan <i>et al.</i> , 2008)	
Estados iniciales	Valores
X_0	1 g/L
S_0	40 g/L
P_0	0 g/L

En la Tabla 1 se encuentran las condiciones iniciales para la operación tomadas del caso de estudio I. Se evalúa el caso considerando que puede existir o no inhibición. Para el caso donde no se considera la inhibición la Ec. (4) se simplifica de tal forma que,

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (7)$$

Al realizar el ajuste del modelo frente a los datos reportados por Manikandan *et al.* (2008) se obtiene la estimación paramétrica reportada en la Figura 1. Se observa que el ajuste reproduce las tendencias observadas en los perfiles experimentales, obteniendo un coeficiente de determinación $R^2=0.908$ para el consumo de glucosa.

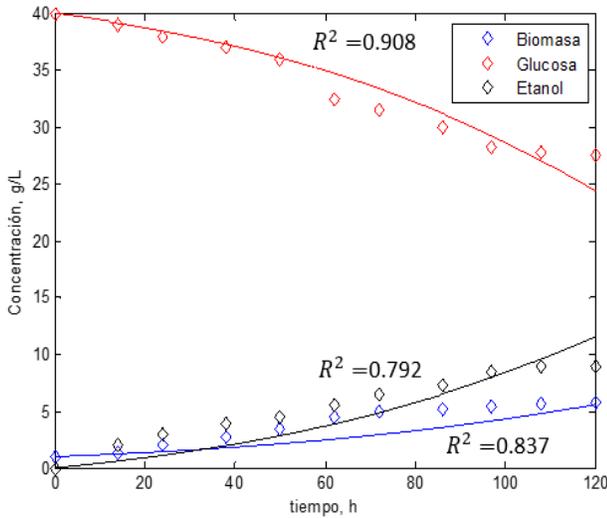


Figura 1. Ajuste del modelo sin inhibición comparado con datos experimentales reportados.

Sin embargo, en la predicción de la generación de biomasa, especialmente del etanol, se obtiene valores de R^2 por debajo de 0.9. Esto se puede atribuir a que, en el balance, se utiliza el modelo cinético de Monod, el cual presenta una baja precisión cuando se utilizan altas concentraciones de sustrato inicial, comparadas con la concentración de la biomasa inicial (Najafpour y Ismail, 2004). Para este caso se tiene una concentración inicial de glucosa y biomasa de 40 g/l y 1 g/l, respectivamente, por lo que el crecimiento de microorganismos se ve inhibido a causa del exceso de sustrato en el medio. Así mismo, de acuerdo con Baskar *et al.*, (2020) durante la fermentación de la glucosa, el rendimiento de la masa celular disminuye a medida que la concentración de etanol aumenta, por lo que la acumulación de producto en el medio puede provocar inhibición. Analizando los datos reportados se

observa una disminución del crecimiento de biomasa en las últimas horas del proceso, lo que puede asociarse al fenómeno de inhibición por producto.

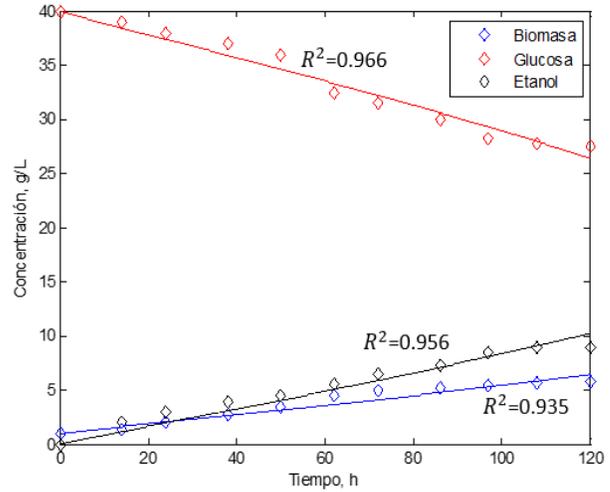


Figura 2. Ajuste del modelo con inhibición propuesta comparado con datos experimentales reportados.

Considerando lo anterior, se evaluó al modelo matemático considerando el efecto de inhibición. En la Figura 2 se muestra el ajuste paramétrico incluyendo los efectos inhibitorios por producto y sustrato, donde se observa una mejora en el grado de ajuste del modelo propuesto obteniendo coeficientes de determinación $R^2 > 0.90$. De acuerdo con el modelo sin inhibición, tener altas concentraciones de etanol y glucosa en el medio puede inhibir el crecimiento de las células y con ello disminuir la tasa de formación del producto.

Tabla 2. Parámetros obtenidos del modelo con y sin inhibición para el caso I				
Parámetro	Valor sin inhibición	Valor con inhibición	Zafar <i>et al.</i> , (2005).	Contreras <i>et al.</i> , (2021).
μ_{\max}	0.026± 0.014 1/h	1.122± 0.873 1/h	0.401 1/h	0.280 1/h
K_s	30.000± 15.61 g/L	14.169± 3.85 g/L	16.088 g/L	5.750 g/L
K_p		1.963± 1.036 g/L		
K_i		1.40± 1.15 g/L		
Y_{XS}	0.296± 0.162	0.401± 0.312	0.220	0.076
Y_{PS}	0.740± 0.558	0.757 ±0.507		

Esto mismo se ve reflejado en la conversión de biomasa y el rendimiento del etanol obtenido, pues con el modelo sin inhibición se obtienen valores de

0.401 y 0.757 respectivamente. Por otro lado, con el modelo que considera inhibición se obtienen valores menores, esto es 0.296 y 0.74 para biomasa y sustrato respectivamente.

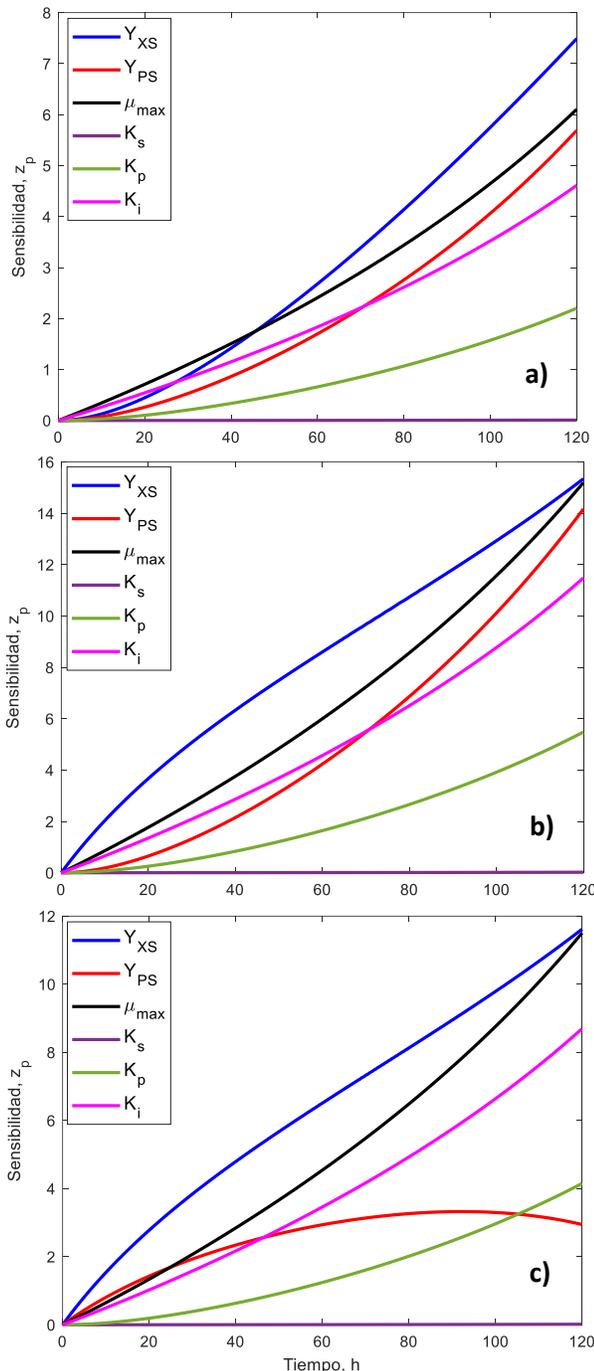


Figura 3 Análisis de sensibilidad local para: a) biomasa, b) glucosa y c) generación de etanol

Los parámetros obtenidos de la estimación se reportan en la Tabla 2 en conjunto a sus intervalos de confianza del 95%. Se puede observar que los

parámetros obtenidos tienen el mismo orden de magnitud que lo reportado en la literatura.

Análisis de sensibilidad caso I

Posteriormente, se realizó el análisis de sensibilidad local de los parámetros que describen al modelo (Figura 3). Para las tres variables biomasa, glucosa y etanol, los parámetros con mayor sensibilidad fueron los coeficientes de rendimiento de biomasa (Y_{XS}) seguida de la tasa de crecimiento específica (μ_{max}), por lo tanto su cambio afecta en mayor medida al crecimiento de los microorganismos y estos a su vez a la producción de etanol. Los parámetros con sensibilidad intermedia fueron Y_{PS} y K_i , específicamente la constante de inhibición del sustrato K_i es el tercer parámetro con mayor sensibilidad en la variable de etanol, lo que indica que este parámetro afecta su dinámica y es importante para su descripción.

Variación de condiciones iniciales caso I

Concentración inicial de biomasa

Considerando variaciones de concentración inicial de biomasa de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, y 2.5 g/L. En la Figura 4 se observa el efecto de variación de este parámetro en cada estado. Específicamente, en la Figura 4c se muestra que el aumento de la concentración inicial de biomasa favorece la producción de etanol, por lo que la concentración de biomasa será directamente proporcional a la concentración del etanol. Estos cambios de concentración se ven favorecidos en tiempos de producción largos, es decir, sería útil el aumentar la concentración inicial de biomasa con tiempos de fermentación mayores de 50 horas. Además, a partir del análisis de sensibilidad se determina que la condición inicial de biomasa a 2.5 g/L es la que permite tener un mayor rendimiento de etanol, por lo que se fija este valor para conocer la mejor condición inicial de sustrato en el proceso.

Concentración inicial de glucosa

Los valores de sustrato se variaron dentro del orden de magnitud de los valores reportados en los casos de estudio, considerando 10, 20, 30, 40 y 50 g/L. En la Figura 5 se presenta el efecto de la variación de esta condición inicial en la biomasa, sustrato y producto. En la figura 5b se observa que, la glucosa se agota rápidamente a concentraciones bajas de sustrato (10 y 20 g/L), mientras que para concentraciones altas de sustrato (40 y 50 g/L) la glucosa aún no se ha terminado. Esto hace referencia a que, si se agota el alimento de los microorganismos, la producción de etanol se detiene

y se tendrían que realizar cargas y enjuagues para mantenimiento al reactor en operación.

obtener concentraciones más altas de producto es necesario que el proceso opere durante más tiempo.

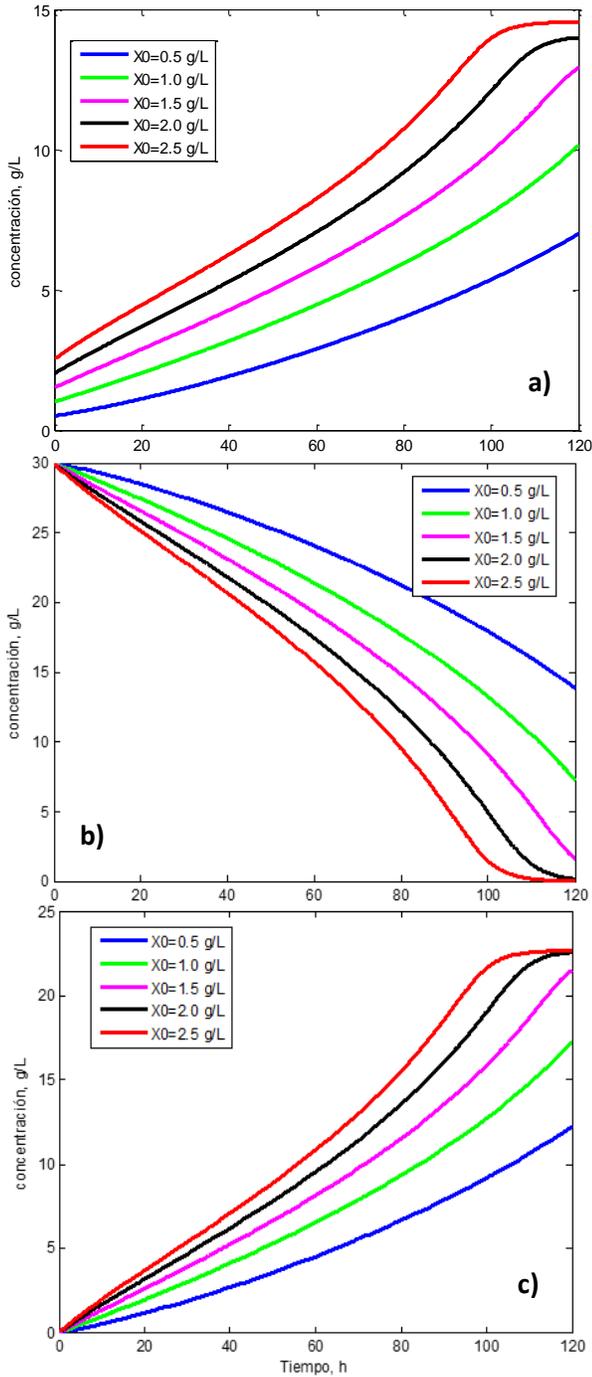


Figura 4 a) Perfil de producción de biomasa, b) consumo de glucosa y c) generación de etanol

Por otro lado, en la Figura 5c se observa que para valores iniciales de glucosa más altos (40 y 50 g/L) se presentan disminuciones en la concentración de etanol. Esto se puede asociar al fenómeno de inhibición por sustrato. Por lo que, si se quieren

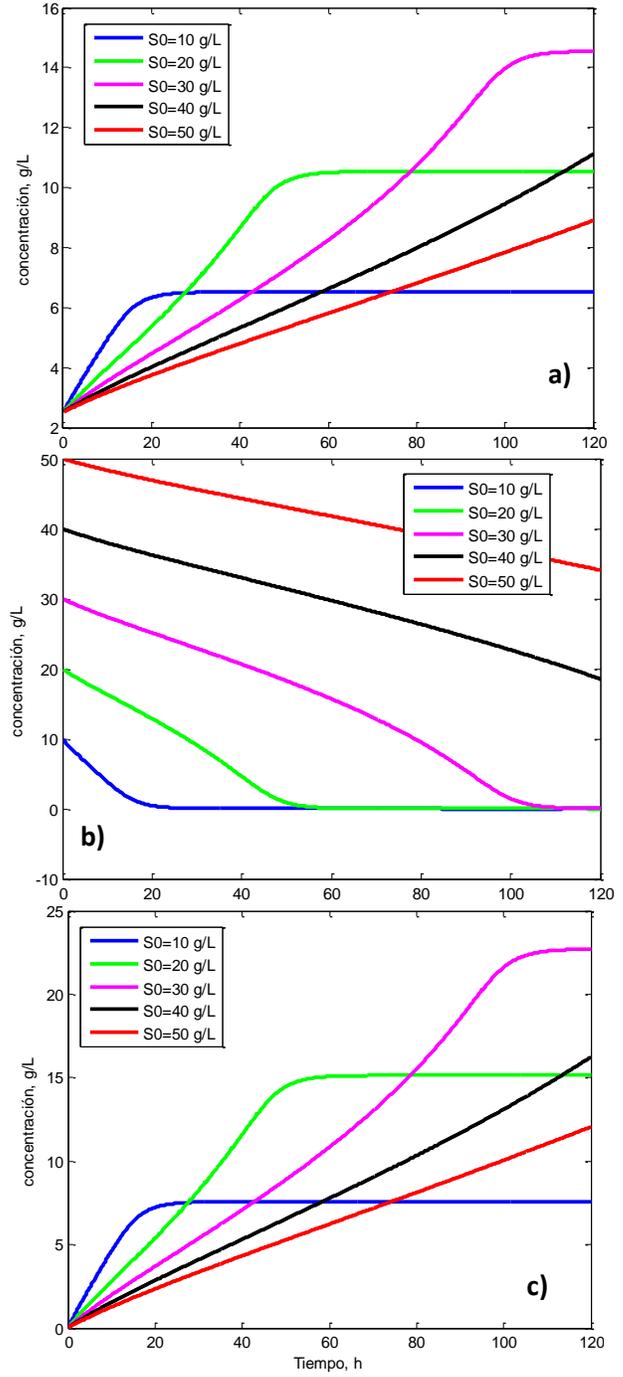


Figura 5. a) Perfil de producción de biomasa, b) consumo de glucosa y c) generación de etanol

Estableciendo de esta manera que para el caso de estudio I la mejor condición inicial de glucosa debe ser de 30 g/L ya que se alcanza el rendimiento máximo de etanol. Al realizar la simulación con las dos condiciones iniciales encontradas mediante el

análisis se puede obtener una producción de etanol de 22.7 g/L.

Caso II: Hidrolizado de pedúnculo de plátano

En el segundo caso se evalúa el modelo matemático considerando como sustrato el hidrolizado de residuos lignocelulósicos de pedúnculo de plátano utilizando *Kluyveromyces marxianus*. En la Tabla 3 se encuentran las condiciones iniciales para la operación tomadas de la literatura. estudio 2.

Tabla 3. Condiciones de operación para el caso 2 (Sathendra, et al., 2019)	
Estados iniciales	Valores
X_0	0.25 g/L
S_0	42 g/L
P_0	0 g/L

La Figura 6 muestra el ajuste del modelo propuesto comparado con datos experimentales reportados por Sathendra, et al. (2019) sin considerar la inhibición. A pesar de que se observa que el modelo reproduce la tendencia de los datos experimentales, para la glucosa se obtienen valores de $R^2=0.609$. Por otro lado, se obtuvieron coeficientes de determinación R^2 de 0.952 y 0.958 para los perfiles de consumo de biomasa y generación de etanol, respectivamente. Lo anterior hace evidente la necesidad de considerar este fenómeno en el modelo matemático que describe el proceso.

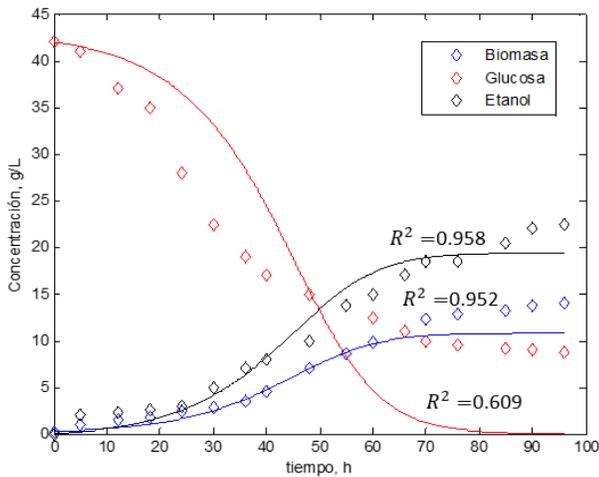


Figura 6. Ajuste del modelo sin inhibición comparado con datos experimentales reportados.

La Figura 7 muestra el ajuste paramétrico considerando los efectos de inhibición, donde se observa una mejora en el ajuste, en relación con la Figura 6, alcanzando para el perfil de glucosa un R^2

de 0.902. Esto sugiere que, semejante a lo encontrado en el caso I, en ambos procesos fermentativos existe la presencia de inhibición tanto por sustrato como por producto.

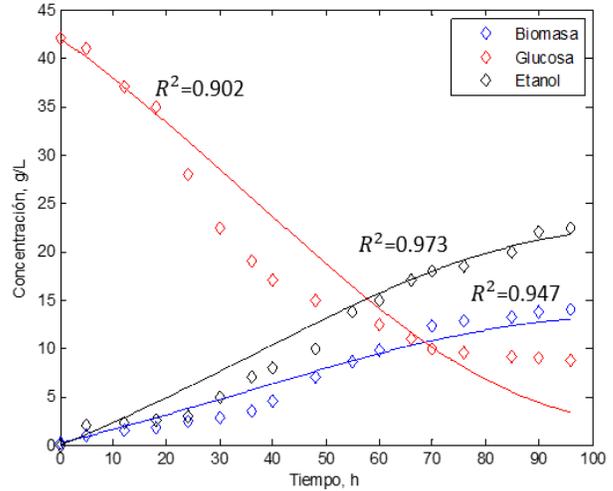


Figura 7. Ajuste del modelo con inhibición propuesto comparado con datos experimentales reportados.

Cabe mencionar que los parámetros obtenidos mediante el modelo sin inhibición se encuentran más alejados de los reportados en la literatura, caso contrario para los parámetros obtenidos mediante el modelo con inhibición que están en el mismo orden de magnitud que los ya reportados (Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros obtenidos del modelo con y sin inhibición para el caso II				
Parámetro	Valor sin inhibición	Valor con inhibición	Manikandan et al., (2008).	Longhi et al., (2004).
μ_{max}	0.174± 0.083 1/h	1.852± 1.142 1/h	1.5 1/h	0.55 1/h
K_s	50.1± 26.15 g/L	37.722± 23.12 g/L	25 g/L	20 g/L
K_p		0.605± 0.407 g/L		
K_i		17.022± 12.08 g/L		
Y_{XS}	0.251± 0.24	0.330± 0.203		0.31
Y_{PS}	0.462± 0.44	0.562 ±0.346		

Análisis de sensibilidad caso II

En la Figura 8 se observa que para la biomasa el parámetro con mayor sensibilidad es el coeficiente de

rendimiento de biomasa (Y_{XS}), por lo tanto, su cambio afecta en mayor medida al crecimiento de los microorganismos.

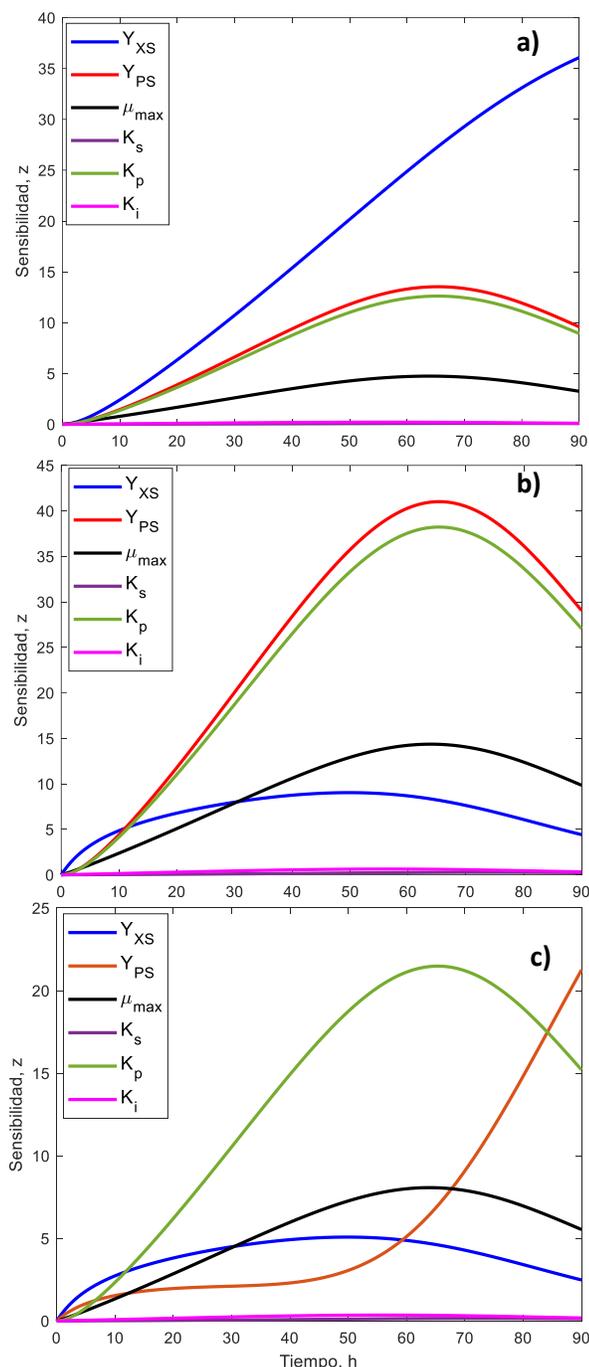


Figura 8 Análisis de sensibilidad local para: a) biomasa, b) glucosa y c) generación de etanol

Por otro lado, para la glucosa y el etanol los parámetros con mayor sensibilidad fueron Y_{PS} y K_p . Específicamente, la constante de inhibición por producto K_p resulto ser más sensible que la constante

de inhibición por sustrato K_i para el etanol. Esto sugiere que la inhibición del proceso puede deberse al producto, ya que las concentraciones de sustrato son menores y las de producto mayores en comparación con el caso de estudio de la cáscara de plátano.

Variación de condiciones iniciales caso II

Concentración inicial de biomasa

Se consideraron variaciones de concentración inicial de biomasa de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 g/L. En la Figura 9 se muestra la influencia de estas variaciones en cada uno de los estados. Analizando el producto, en la Figura 9c se observa que el aumento de la concentración inicial de biomasa favorece la producción de etanol. Es decir, la concentración de biomasa será directamente proporcional a la concentración del etanol. Por lo que, se utiliza la concentración de 2.5 g/L como mejor condición. Si se analiza la cantidad obtenida de etanol al comparar su producción con ambos sustratos, se encuentra que el hidrolizado de pedúnculo de plátano obtiene un mayor rendimiento en la fermentación. Lo anterior puede deberse a dos razones: la primera al tipo de levadura empleada, ya que al utilizar *Saccharomyces cerevisiae* el crecimiento de microorganismos se da de forma más lenta en comparación con el crecimiento microbiano al utilizar *Kluyveromyces marxianus* (Wilkins et al. 2007); la segunda a la composición química del sustrato usado, siendo que el pedúnculo de plátano tiene una mayor cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina comparada con la cascara de plátano, siendo estas las principales fuentes de azúcares para la obtención del etanol.

Concentración inicial de glucosa

Manteniendo constante el valor inicial de biomasa se consideran valores de concentración inicial de biomasa de 20, 40, 60, 80 y 90 g/L. En la Figura 10 se muestra el efecto de estas variaciones. En la Figura 10b se puede observar que, para concentraciones de 20, 40 y 60 g/L la glucosa se agota dentro del reactor. Así mismo, en la Figura 10c a partir de la concentración de glucosa de 90 g/L la cantidad de etanol obtenida se reducirá significativamente, mismo fenómeno que se reporta en el caso de estudio I.

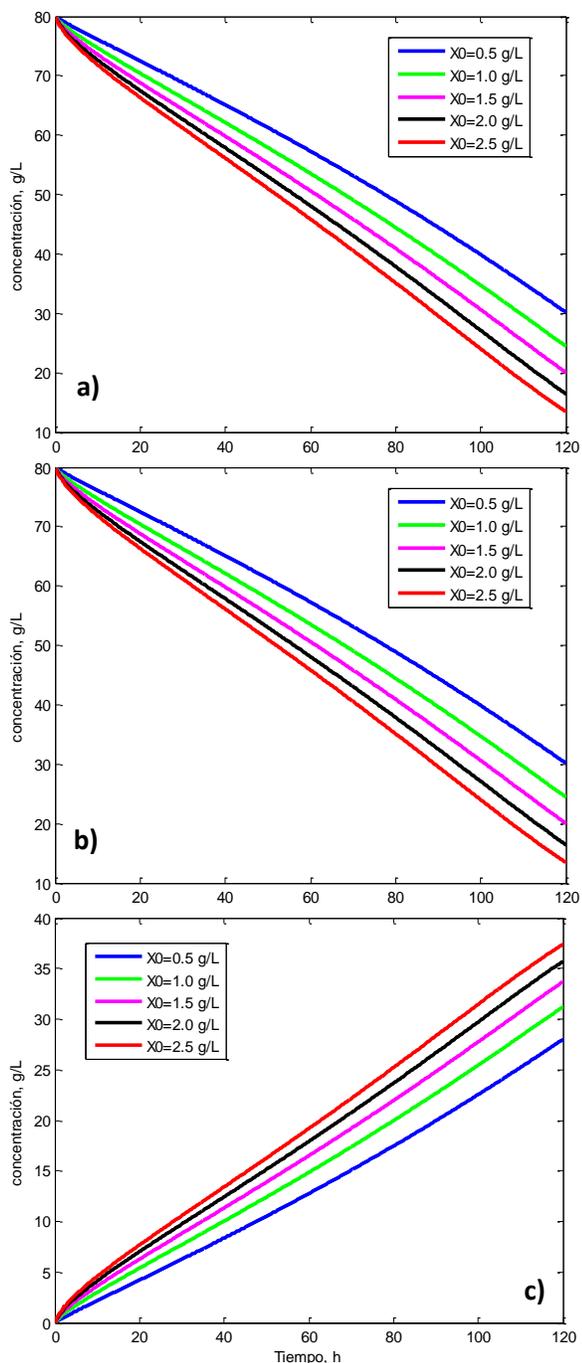


Figura 9. a) Perfil de producción de biomasa, b) consumo de glucosa y c) generación de etanol

Por lo que, no es recomendable operar el reactor con una concentración inicial de sustrato por arriba de 90 g/L y se proponen 80 g/L. Al realizar la simulación con las condiciones iniciales identificadas se obtienen concentraciones máximas de etanol de 37.5 g/L. Esto indica que, para la fermentación de ambos sustratos, los fenómenos de inhibición involucrados se llevan a cabo de forma semejante.

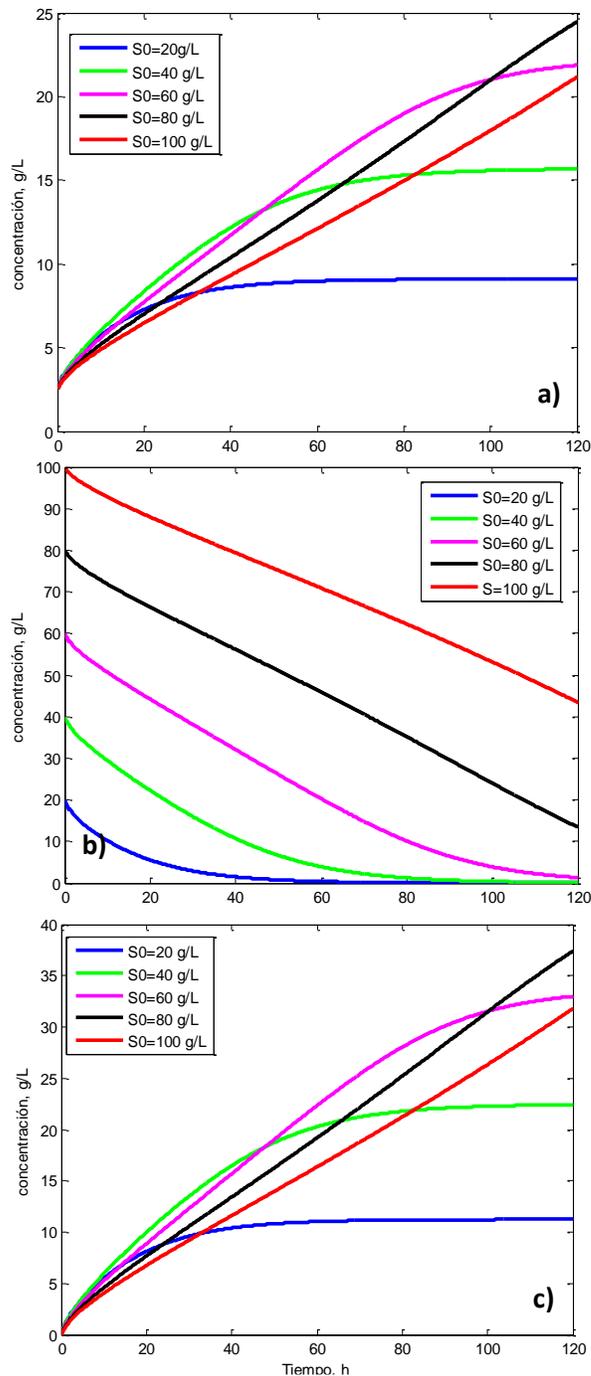


Figura 10. a) Perfil de producción de biomasa, b) consumo de glucosa y c) generación de etanol

Conclusiones

El modelo matemático flexible es capaz de describir el proceso de fermentación de etanol proveniente de dos diferentes sustratos (pedúnculo y cáscara de plátano) y levaduras (*Kluyveromyces marxianus* y

Saccharomyces cerevisiae). Debido a que el crecimiento de microorganismos se ve inhibido a causa del exceso de sustrato o producto en el medio es importante considerar estos términos el modelo de fermentación de residuos de plátano. Lo anterior se pudo corroborar con el análisis de sensibilidad paramétrico, el cual indica que la mayor sensibilidad de una constante de inhibición puede ser utilizada para identificar el tipo de inhibición más significativo. De esta forma, el modelo que considera ambos tipos de inhibiciones mejora la descripción del proceso. Para el caso de estudio I, es recomendable operar el reactor a concentraciones iniciales de biomasa y sustrato de 2.5 g/L y 30 g/L respectivamente. Por otro lado, para el caso II, es recomendable operar el reactor a una concentración inicial de biomasa de 2.5 g/L y de sustrato de 80 g/L.

Referencias

- Baskar, G., Kumar, K. S., & Tamilarasan, K. (2020). Enzyme inhibition: Environmental and biomedical applications.
- Contreras, J., Haro, Y., & Gelves, G. (2021, October). Dynamic Simulation of Bioethanol Production from Banana Rejected using Flocculating Yeast. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2049, No. 1, p. 012084). IOP Publishing.
- Gómez-Aguilar, J., Martínez-Castellanos, G., Santiago-Cruz S., & Aguilar Uscanga, G. (2019). Proceso de producción de bio- etanol de segunda generación (2G) en planta piloto, una oportunidad para mitigar la contaminación ambiental en México. *Ingenierías*, 3(2), 22-28.
- Manikandan, K., Saravanan, V., & Viruthagiri, T. (2008). Kinetics studies on ethanol production from banana peel waste using mutant strain of *Saccharomyces cerevisiae*.
- Martínez-Ruano, J. A., Caballero-Galván, A. S., Restrepo-Serna, D. L., & Cardona, C. A. (2018). Techno-economic and environmental assessment of biogas production from banana peel (*Musa paradisiaca*) in a biorefinery concept. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(36), 35971-35980.
- McLean, K. A., & McAuley, K. B. (2012). Mathematical modelling of chemical processes—obtaining the best model predictions and parameter estimates using identifiability and estimability procedures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(2), 351-366.
- Monsalve, J. F., de Pérez, V. I. M., & Colorado, Á. A. R. (2006). Producción de etanol a partir de la cáscara de banana y de almidón de yuca. *Dyna*, 73(150), 21-27.
- Moré, J. J. (1978). The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory. In *Numerical analysis* (pp. 105-116). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Najafpour, G., Younesi, H., & Ismail, K. S. K. (2004). Ethanol fermentation in an immobilized cell reactor using *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource technology*, 92(3), 251-260.
- Pianosi, F., Beven, K., Freer, J., Hall, J. W., Rougier, J., Stephenson, D. B., & Wagener, T. (2016). Sensitivity analysis of environmental models: A systematic review with practical workflow. *Environmental Modelling & Software*, 79, 214-232.
- Sathendra, E. R., Baskar, G., & Praveenkumar, R. (2019). Production of bioethanol from lignocellulosic banana peduncle waste using *Kluyveromyces marxianus*. *Journal of Environmental Biology*, 40(4), 769-774.
- Wilkins, M. R., Suryawati, L., Maness, N. O., & Chrz, D. (2007). Ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae* and *Kluyveromyces marxianus* in the presence of orange-peel oil. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23(8), 1161-1168.

EVALUACIÓN DE UNA BIORREFINERÍA PARA EL APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DE LA PLANTA DE PLÁTANO

EVALUATION OF A BIOREFINERY FOR THE UTILIZATION OF BANANA PLANT WASTES

Ángel Ciré Landa-Martínez^a, Jorge A. Romero-Bustamante^{b*}, Miguel A. Morales Cabrera, Eliseo Hernández-Martínez^a

^aFacultad de Ciencias Químicas región Xalapa, Universidad Veracruzana.

^bDepartamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco.

*jorgeromero71807@gmail.com

Received: September 30, 2022; Revised: November 08, 2022; Accepted: November 16, 2022

Resumen

En este trabajo se realizó la evaluación de una biorrefinería por medio del simulador Aspen Plus considerando como sustrato residuos lignocelulósicos de la planta de plátano para la producción de xilitol, biogás y etanol. Para describir los procesos biológicos fermentativos se realizó una conexión con una subrutina programada en Fortran, donde se incluyeron los procesos biológicos para la formación de cada compuesto. Mediante un análisis de sensibilidad donde se propusieron diferentes flujos de agua en los hidrolizados, se determinó la cantidad que favorece la producción de glucosa y xilosa. Los resultados obtenidos indican que se puede operar la biorrefinería con un menor gasto de materia y obtener mayor pureza de etanol y xilitol. La integración de los procesos biológicos permitió describir adecuadamente la operación de la biorrefinería con un rendimiento global de 63.38%.

Palabras clave: biorrefinería, residuos lignocelulósicos, optimización, análisis de sensibilidad.

Abstract

In this work, the evaluation of a biorefinery was performed in the Aspen Plus simulator, considering banana plant lignocellulosic wastes as substrate to produce xylitol, biogas, and ethanol. To describe the fermentative biological processes, a connection was made to a subroutine developed in Fortran, where the biological processes for the formation of each compound were included. Through a sensitivity analysis which proposed different water flows in the hydrolysates, the amount that favors the production of glucose and xylose was determined. The obtained results indicate that the biorefinery could operate with a lower material cost and obtain higher ethanol and xylitol purity. The integration of the biological processes allowed to adequately describe the biorefinery operation with an overall yield of 63.38%.

Keywords: biorefinery, lignocellulosic residues, optimization, sensitivity analysis.

Introducción

El plátano es una de las frutas con mayor producción en México, llegando a los 2.469 millones de toneladas en el 2020 (GOB, 2021). La gran demanda del fruto también genera grandes cantidades de desechos orgánicos, que incluyen el tallo, las hojas, cáscara del plátano e incluso la pulpa

(Fernandes *et al.*, 2013). Para evitar que estos desechos tengan un impacto negativo sobre el ambiente existen diferentes alternativas para su tratamiento. Dentro de las más atractivas se encuentra la producción de biocombustibles, compostas y edulcorantes de bajo poder calórico. Para ello, se realizan procesos hidrolíticos que permiten extraer los azúcares presentes en el

material lignocelulósico, para posteriormente ser fermentados y obtener productos de valor agregado como el etanol, xilitol y biogás. Entonces, los residuos de la planta de plátano son ricos en lignocelulosa y tienen un gran potencial para su aprovechamiento en la generación de productos de valor agregado (Mohiuddin *et al.*, 2014). Debido a esto, muchos estudios se han centrado en las operaciones específicas para la producción de productos particulares (e.g., etanol o xilitol), encontrando buenos rendimientos, aunque los compuestos no son utilizados en su totalidad (Mazaheri *et al.*, 2021; Walther *et al.*, 2001).

Una alternativa para hacer un aprovechamiento completo del material es la implementación de las biorrefinerías, que permiten la generación de diferentes productos y subproductos. Una estrategia para la implementación de la biorrefinería es a partir del análisis de cada operación de manera experimental, lo que permite la validación de datos y la obtención de condiciones específicas de operación. Sin embargo, llevarlo a cabo es costoso y conlleva tiempos prolongados de experimentación. Para hacer frente a esta situación, el estudio se puede complementar mediante la simulación de la planta usando software especializados, como Aspen Plus. Al respecto, Mussatto *et al.* (2013) desarrollaron un análisis tecno-económico de una biorrefinería para el aprovechamiento de granos de desecho de una cervecería en Aspen Plus. Las simulaciones mostraron que es posible el planteamiento de la biorrefinería con márgenes de ganancia positivos. Así mismo, Laure *et al.* (2014) simularon una biorrefinería a escala piloto a partir de residuos de madera, para describir los procesos biológicos solamente se utilizaron cinéticas de ley de potencia. Considerando reacciones de conversión para describir los procesos biológicos (hidrólisis, fermentación y digestión anaerobia), Nitzsche *et al.* (2016) realizaron la simulación de una biorrefinería en Aspen Plus para la obtención de lignina, hemicelulosa y celulosa a partir de madera de desecho. Los resultados concluyen que la biorrefinería basada en el aprovechamiento de la madera no es rentable, debido a la variación en los precios de madera pues son sensibles a diversos factores económicos.

A pesar de los diferentes estudios donde se hace uso de Aspen Plus, su aplicación en bioprocesos (i.e., procesos donde interviene la acción de microorganismos) es muy limitada. Para incluir las condiciones específicas de los bioprocesos, es posible hacer la conectividad mediante otros

lenguajes de programación. Algunas investigaciones han demostrado la posibilidad de su implementación, por ejemplo, Ojeda *et al.* (2009) hicieron uso de la interfaz Aspen Hysys para generar módulos de hidrólisis ácida, enzimática y alcalina buscando la obtención de xilosa y glucosa a partir del bagazo de sorgo a partir de un software de programación. Los resultados son validados frente a datos experimentales obtenidos a nivel laboratorio. Darkwah *et al.* (2018) desarrollan una simulación en Aspen Plus de una fermentación biológica de la cual se genera acetona, butanol y etanol. En esta investigación se hace uso de una subrutina en Fortran vinculada con Aspen Plus para incorporar las cinéticas de reacción. En este mismo sentido, Ratshoshi *et al.* (2021) hace uso del software Matlab para añadir estas cinéticas y poder simular así un bioproceso en Aspen Plus para obtención de bioetanol a partir de caña de azúcar.

Considerando los desechos de la planta de plátano Uchôa *et al.* (2021) realizaron una simulación de la fermentación a partir de residuos orgánicos del plátano para la obtención de etanol. La simulación se realizó en un software de programación, mostrando altos rendimientos de etanol. Como la literatura lo demuestra, es posible hacer la integración de procesos biológicos a simulaciones de plantas completas, sin embargo, los estudios no consideran el aprovechamiento de los diferentes residuos del plátano para la generación de diferentes productos de valor agregado o se limitan a estudios independientes de los procesos biológicos. En ese sentido, en este trabajo se realiza la simulación de una biorrefinería para el aprovechamiento de los residuos de la planta de plátano para la producción de xilitol, etanol y biogás. Para ello, se propone una conexión entre Aspen Plus y Fortran para integrar los procesos para el tratamiento de la materia orgánica. Además, se realiza un análisis de sensibilidad para determinar las condiciones que mejoran el rendimiento en la generación de los productos de valor agregado. Finalmente, se realiza una comparación entre la simulación de la biorrefinería considerando los residuos de la planta de plátano frente al que considera únicamente la cáscara de plátano, tomando como aspectos de evaluación flujos de entrada y salida globales, y así determinar la materia orgánica más favorable para el aumento en la generación de productos.

Metodología

Para cumplir con la finalidad del trabajo se ocupa la siguiente metodología, ver Figura 1.

Proyección de la planta de biorrefinería

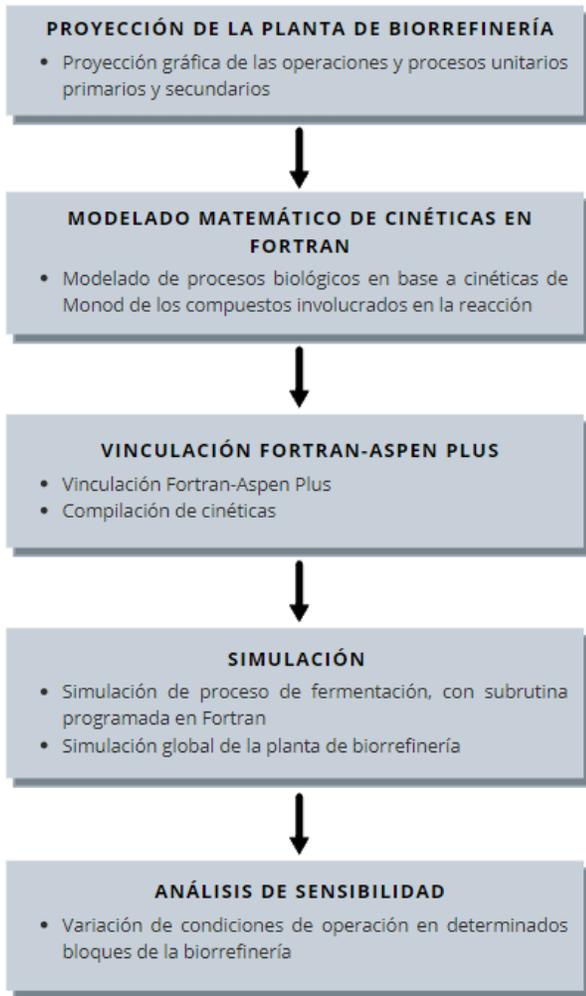


Figura 1. Esquema metodológico para la evaluación de la biorrefinería.

El diagrama que representa la biorrefinería propuesta se muestra en la Figura 2, donde se presentan las operaciones unitarias principales junto con los procesos de separación y purificación. Además, se puede observar las conexiones entre cada etapa para la generación de los productos individuales.

Composición de alimentación

La cantidad alimentada a la biorrefinería propuesta se basa en la generación de residuos lignocelulósicos de plátano en México en el año 2017, la cual se escala 10000:1 (Tabla 1). Para el porcentaje lignocelulósico de cada parte de la planta de plátano se considera únicamente la celulosa, hemicelulosa y lignina, que se describen en la Tabla 2.

Tabla 1. Generación de residuos lignocelulósicos de plátano en México en el 2017.

Residuos lignocelulósicos	Nacional [ton/año] (SIAP, 2018)	En este trabajo [kg/día]
Pseudotallo	6,510,195.48	6 50.1
Pulpa	222,951.90	22.2
Hojas	1,070,169.12	107
Cáscara	980,988.36	98
Total	8,784,301.86.00	877.3

De esta manera, ingresan a la biorrefinería 660.67 kg/día de material lignocelulósico, siendo los 216.63 kg/día restantes otros componentes pertenecientes a estos desechos que no participan en el proceso como proteínas, cenizas, almidón, entre otros.

Tabla 2. Ingreso de materia lignocelulósica a la simulación

Residuos de plátano	Celulosa [kg/día]	Hemicelulosa [kg/día]	Lignina [kg/día]
Pseudotallo	300.99	81.26	102.71
Cáscara	24.5	14.7	58.8
Hojas	38.84	29.30	9.09
Pulpa	0.28	0.17	-
Total	364.62	125.44	170.61

Modelado matemático

Las cinéticas implementadas para la descripción de compuestos de los procesos fermentativos están basadas en el modelo de Monod, incluyendo el crecimiento de microorganismos, consumo de sustrato y generación de productos.

Fermentación de glucosa

Este tipo de fermentación se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, por la acción de microorganismos que procesan los azúcares para obtener productos como etanol, dióxido de carbono y ATP que son consumidas por los mismos microorganismos durante su metabolismo celular energético anaeróbico. Uno de los microorganismos usados usualmente para procesos fermentativos de producción de etanol es *Saccharomyces cerevisiae*.

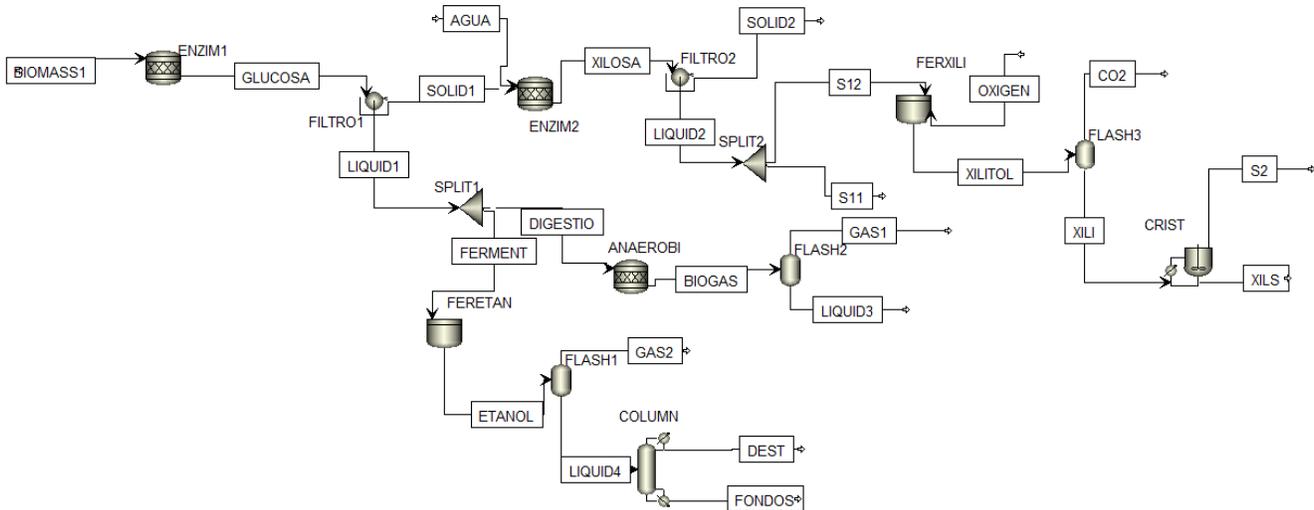


Figura 2. Simulación en Aspen Plus de la biorrefinería para el aprovechamiento de los residuos de la planta de plátano.

El modelo y los parámetros para la fermentación de glucosa son extraídos de la literatura (Parcunev *et al.*, 2012), donde se considera el balance de los microorganismos (X), sustrato (S), etanol (E) y CO_2 . El balance por componente se muestra a continuación:

Crecimiento de microorganismo

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(\mu_{maxg}SX)}{S + Kg} \quad (1)$$

Consumo de glucosa

$$\frac{dS}{dt} = -\left(\frac{1}{Y_{xsg}}\right)\frac{(\mu_{maxg}SX)}{S + Kg} - \left(\frac{1}{Y_{pesg}}\right)\frac{q_{max}SX}{S + Ksp} \quad (2)$$

Producción de etanol

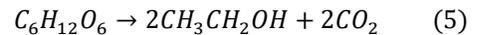
$$\frac{dE}{dt} = \frac{(q_{max}SX)}{S + Ksp} \quad (3)$$

Generación de CO_2

$$\frac{dCO_2}{dt} = \left(\frac{Y_{pco2sg}}{Y_{pesg}}\right)\left(\frac{Y_{xsg}}{Y_{xsg}}\right)\frac{(\mu_{maxg}SX)}{S + Kg} \quad (4)$$

donde μ_{maxg} , Kg , Y_{xsg} , Y_{pesg} , q_{max} , Ksp y Y_{pco2sg} son la constante de velocidad de crecimiento de biomasa en glucosa, la constante de saturación de sustrato limitante, el coeficiente de producción de biomasa sobre glucosa, el coeficiente de producción de

biomasa sobre el etanol, la tasa específica de consumo máximo, la constante de saturación de producto y el coeficiente de producción de biomasa sobre dióxido de carbono respectivamente. La reacción biológica que se lleva a cabo de forma global en la producción de etanol a partir de la glucosa está dada como



Fermentación de xilosa

La producción de xilitol se lleva a cabo mediante la fermentación de la xilosa obtenida en la hidrólisis ácida. El microorganismo para la fermentación es *Candida parapsilosis* manteniendo condiciones de 30°C y 1 atm, y suministrando continuamente oxígeno. El modelo y los parámetros de reacción usadas en la fermentación de xilosa son tomadas de la literatura (Aranda-Barradas *et al.*, 2000), donde se considera el balance de los microorganismos (X), sustrato (S), oxígeno disuelto (O_2), xilitol (Xil) y CO_2 . El balance por componente se muestra a continuación:

Crecimiento de microorganismos

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(\mu_{maxx}SX)}{S + Kx} \quad (6)$$

Consumo de sustrato (xilosa)

$$\frac{dS}{dt} = -\left(\frac{1}{Y_{xSX}}\right)\left(\frac{\mu_{max}SX}{S + Kx}\right) \quad (7)$$

Consumo de oxígeno

$$\frac{dO_2}{dt} = kLa * (CL - S) - qo2 * X \quad (8)$$

Producción de dióxido de carbono

$$\frac{dCO_2}{dt} = \left(\frac{Y_{pCO2SX}}{Y_{pXSX}}\right)\left(\frac{Y_{pXSX}}{Y_{xSX}}\right)\left(\frac{\mu_{max}SX}{S + Kx}\right) \quad (9)$$

Producción de xilitol

$$\frac{dXil}{dt} = \left(\frac{Y_{pXSX}}{Y_{xSX}}\right)\left(\frac{\mu_{max}SX}{S + Kx}\right) \quad (10)$$

Producción de xilitol

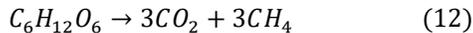
donde μ_{max} , Kx , Y_{xSX} , kLa , CL , $qo2$, Y_{pCO2SX} y Y_{pXSX} son la constante de velocidad de crecimiento de biomasa, la constante de saturación de sustrato limitante, el coeficiente de producción de biomasa sobre la xilosa, el coeficiente de transferencia de oxígeno, la concentración de oxígeno en fase líquida, la tasa específica de consumo de oxígeno, el coeficiente de producción de biomasa sobre el dióxido de carbono y el coeficiente de producción de biomasa sobre el xilitol respectivamente. La reacción biológica se describe de la siguiente manera



Los parámetros de los modelos descritos para las fermentaciones utilizadas en la biorrefinería se muestran en la Tabla 3.

Digestión anaerobia

El proceso de digestión anaerobia se lleva a cabo en un reactor de conversión con el uso de la ecuación de Buswell-Boyle, en la cual muestra la producción teórica de biogás a partir de glucosa



La temperatura se selecciona de acuerdo con descrito en (Varnero, 2011), estableciendo una operación a temperatura constante de 30°C.

Simulación

La simulación de la biorrefinería se centra en cinco procesos primarios, hidrólisis enzimática para

producción de glucosa y xilosa, fermentación de xilosa y glucosa, y digestión anaerobia. Los procesos biológicos se resuelven en el software Fortran considerando un tiempo de operación en 24 horas por cada lote. Los resultados se acoplan al simulador Aspen Plus.

Tabla 3. Parámetros cinéticos usados en el modelado de las fermentaciones.

Glucosa		Xilosa	
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
μ_{maxg}	0.424 d^{-1}	μ_{maxx}	3.259 d^{-1}
Ksp	150 $g\ dm^{-3}$	Y_{pCO2SX}	0.06414 $\frac{g\ agua}{g\ sustrato}$
Y_{xsg}	0.125 $\frac{g\ glucosa}{g\ sustrato}$	Y_{xSX}	0.086 $\frac{g\ xilosa}{g\ sustrato}$
Y_{pesg}	0.53 $\frac{g\ etanol}{g\ sustrato}$	kLa	100 h^{-1}
Kg	150 $g\ dm^{-3}$	$qo2$	0.153 $\frac{gO_2}{gbiomasa}$
$qmax$	2.042 $g\ gd^{-1}$	Kx	589.1 $g\ dm^{-3}$
Y_{pCO2sg}	1.0381 $\frac{g\ CO_2}{g\ sustrato}$	Y_{pXSX}	0.77 $\frac{g\ xilitol}{g\ sustrato}$
		CL	0.00615 $gO_2\ l$
		CL	0.00615 $gO_2\ l$

Procesos hidrolíticos

La hidrólisis enzimática 1 se lleva a cabo para transformar la celulosa en glucosa por medio de una reacción de conversión, usando el porcentaje de conversión de 0.774 (Nitzsche et al., 2016). Es necesario este pretratamiento para poder introducir un proceso de fermentación posterior que convierta la glucosa en etanol. Las condiciones de operación son de 1 atm y 50°C. En la hidrólisis enzimática 2, la hemicelulosa sólida de entrada proveniente de la hidrólisis 1 se convierte en xilosa líquida por medio de una enzima llamada *beta-glucosidase*, usando un reactor de conversión, con un porcentaje de conversión de 0.264 (Nitzsche et al., 2016). Sin embargo, para que esto suceda es necesario la existencia de agua en el medio, por esto se coloca una segunda corriente de entrada en la cual se agrega este compuesto y lograr así la reacción de hidrólisis. La temperatura a la cual se lleva a cabo el hidrolizado es de 50°C y 1 atm.

Procesos de fermentación y digestión

En la fermentación de glucosa se manejaron condiciones de operación ambientales para evitar la muerte de los microorganismos, la variación de temperatura debe ser muy mínima para lograr los mejores rendimientos en producción. La temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso es de 25 °C y 1 atm dentro de un reactor batch durante 1 día. Los microorganismos usados para esta fermentación son *Saccharomyces Cerevisiae*. Para obtener los flujos masicos de cada componente se vincula una subrutina programada en Fortran donde se resuelven los modelos biológicos. Para la fermentación de xilosa se manejaron condiciones de operación de 30°C y 1 atm dentro de un reactor batch durante 1 día. Los microorganismos usados para esta fermentación son llamados *Candida Parapsilosis*. Para obtener los flujos masicos de cada componente se vincula una subrutina programada en Fortran donde se resuelven los procesos biológicos. La digestión anaerobia se lleva a cabo a temperatura a una temperatura de 30 °C para evitar la muerte de los microorganismos en el medio, manejando una presión de 1 atmósfera. Para lograr la producción de los 2 principales componentes de la digestión anaerobia, CO₂ y CH₄.

Análisis de sensibilidad

Se realizan análisis de sensibilidad para algunos bloques, modificando distintas variables en un determinado rango para observar el comportamiento en la producción de cada compuesto de interés, buscando maximizar las cantidades en los flujos masicos de salida.

Hidrolizados

La cantidad de agua añadida es importante en la hidrólisis, dado que valores muy pequeños incrementan la viscosidad de la mezcla, lo cual puede conducir a una menor recuperación de las proteínas hidrolizadas (Shetty *et al.*, 2006). En ese sentido, se busca modificar el caudal del agua de entrada al reactor (hidrolizado 1) para mejorar la cantidad de glucosa producida. Esto se hace con la finalidad de disminuir el gasto de materia prima, y consecuentemente tener un ahorro económico. La temperatura y presión se mantienen constantes durante todo el proceso. Así mismo, se modifica el caudal del agua de entrada al reactor (hidrolizado 2) para observar la cantidad de xilosa producida y decidir el flujo más adecuado en base a maximización de producción y disminución de reactivo. La temperatura fue constante durante todo el proceso al igual que la presión.

Columnas Flash

En los análisis de sensibilidad se muestra que se pueden hacer mejoras a la operación modificando las presiones y temperaturas en evaporadores, capacidad de cada evaporador y cantidad de vapor (Núñez *et al.* 2012). De acuerdo con la literatura, es posible separar el CO₂ de un proceso de fermentación mediante evaporadores flash (Capdevila *et al.*, 2015). En base a esto, la variación de la temperatura realizada en el bloque "Flash1" busca mejorar la separación del CO₂ producido en la fermentación alcohólica y aumentar la pureza del etanol. Según Ramaswamy (2006), la destilación permite remover agua en forma de vapor de los alimentos líquidos diluidos. En ese sentido, la variación realizada en el bloque *Flash3* busca separar la mayor cantidad de agua remanente de la fermentación de la xilosa, al igual que separar el CO₂ a fase gas, teniendo como beneficio una mejora en el rendimiento del cristizador. Este proceso se lleva a cabo comúnmente a altas temperaturas y a bajas de presiones (Dasgupta *et al.*, 2021). En base a esto, para el análisis de sensibilidad se emplea un rango de temperaturas 10°C a 200°C, a una presión constante de 0.5 atm.

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos en la simulación de la biorrefinería son: 40.936 kg/día de etanol, 24.8712 kg/día de xilitol, 31.2877 kg/día de biogás y 85.8165 kg/día de CO₂. Para conocer el porcentaje de reactivo convertido a producto, primeramente, se divide la cantidad de material lignocelulósico que reaccionó durante todo el tren de procesos, entre la cantidad que entró a la biorrefinería, teniendo así la conversión de cada reactivo. Los resultados muestran que se logró una conversión de la celulosa del 77.4% y de la hemicelulosa del 22.57%, considerando que la lignina no participa en ninguna reacción. Analizando los datos se puede observar que el compuesto con mayor conversión es la celulosa. Considerando ambos compuestos (celulosa y hemicelulosa) la conversión global del sustrato es de 63.38%.

Tomando como referencia lo reportado por Martínez-Ruano *et al.* (2018), se comparan los rendimientos obtenidos de su biorrefinería con los de este trabajo, es decir, los kilogramos obtenidos de cada producto con respecto a 1 kg de materia orgánica (Tabla 4). Esto con la finalidad de observar si existen similitudes, aunque el sustrato empleado en ambos estudios sea distinto. Analizando la Tabla 4, se puede observar que se tiene mayor rendimiento para la

producción de etanol teniendo casi el doble de lo mostrado en la investigación, mientras que, para la producción de xilitol, esta se ve afectada, logrando un rendimiento menor a la mitad de lo reportado. Las diferencias se pueden atribuir a diversos factores como el tipo de sustrato donde los porcentajes lignocelulósicos varían, es decir, para este trabajo se hace una recopilación de todas las partes de plátano teniendo un porcentaje final de celulosa al rededor del 55% y de lignina del 25%, mientras que en con el uso solo de la cáscara de plátano estos porcentajes cambian disminuyendo a un 25% de celulosa y aumentando a 60% de lignina. Por otra parte, las cinéticas de reacción y parámetros cinéticos implementadas en dicha investigación no son descritas, por lo que existe diferencia con las usadas en este trabajo, pudiéndole atribuir a esto las diferencias de producción. En operaciones particulares como fermentaciones se hacen uso de las mismas condiciones de operación. El análisis de sensibilidad muestra que es posible mejorar las condiciones de operación de cada etapa, para mejorar el aprovechamiento de la materia orgánica.

Tabla 4. Comparación de resultados de la simulación con lo reportado en literatura.

Producto	Martínez-Ruano et al. (2018):	Este trabajo:
Xilitol	0.08 $\frac{kg\ xilitol}{kg\ cáscara}$	0.037 $\frac{kg\ xilitol}{kg\ desechos\ de\ planta}$
Etanol	0.04 $\frac{L\ etanol}{kg\ cáscara}$	0.078 $\frac{L\ etanol}{kg\ desechos\ de\ planta}$
Biogás	189.14 $\frac{L\ biogás}{kg\ cáscara}$	264.92 $\frac{L\ biogás}{kg\ desechos\ de\ planta}$

Hidrolizado 1: producción de glucosa

De acuerdo con la Figura 3, los resultados obtenidos del análisis de sensibilidad en la producción de glucosa para el hidrolizado 1 muestran que el proceso se ve favorecido con un caudal de $32 \frac{kg\ agua}{día}$, con este valor aproximado es posible obtener la mayor cantidad de producto llegando a los 313.57 kg/día de glucosa, este desperdicio de agua varía con respecto a lo que se añada al hidrolizado sin considerar el análisis de sensibilidad, es decir, si se usan $50 \frac{kg\ agua}{día}$, de acuerdo al análisis de

sensibilidad solo se ocuparían $32 \frac{kg\ agua}{día}$, teniendo $18 \frac{kg\ agua}{día}$ de agua extra en el medio desperdiciada.

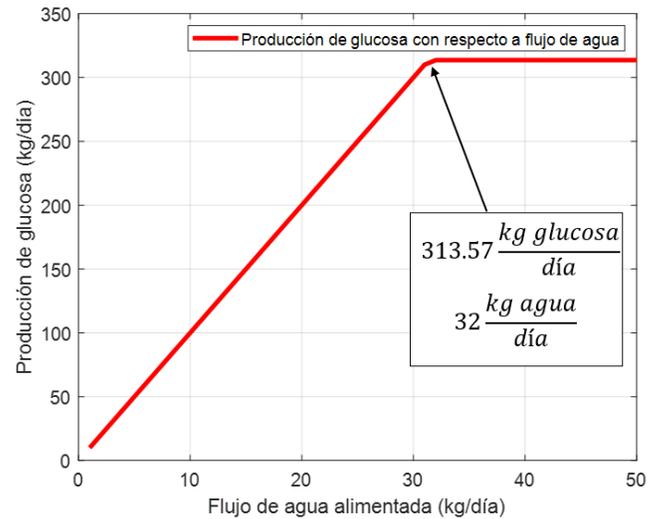


Figura 3. Producción de glucosa con respecto al flujo de agua.

Si se disminuye el agua por debajo de este valor, se tiene una producción menor de glucosa, esto debido a que la viscosidad aumenta, afectando así la interacción de enzimas y recuperación de las proteínas hidrolizadas (Shetty et al., 2006). Aunado a esto, el agua recomendada y usada comúnmente para el proceso de hidrólisis debe ser destilada para evitar impurezas disueltas en el medio que puedan influir en el rendimiento del hidrolizado (Bonilla et al., 2015). Debido a esto, los costos aumentan considerablemente, desde un valor de \$0.01523 pesos hasta los \$25.5 pesos por litro, suponiendo la tarifa del agua en Veracruz, México.

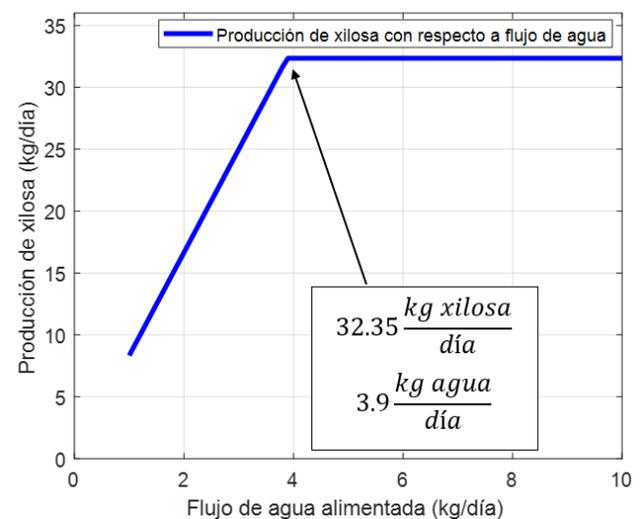


Figura 4. Producción de xilosa con respecto al flujo de agua.

Hidrolizado 2: producción de xilosa

Considerando el análisis de sensibilidad para el hidrolizado 2, en la Figura 4 se puede observar que se requiere un mínimo de $3.9 \frac{kg\ agua}{día}$ en para obtener la producción máxima de xilosa llegando a los $32.35 \frac{kg\ xilosa}{día}$ a diferencia de los $32 \frac{kg\ agua}{día}$ necesarios para generar la mayor producción de glucosa en el hidrolizado 1.

Columna Flash 1

Los resultados del análisis de sensibilidad en el tanque Flash 1 se muestran en la Figura 5, donde se observa que, al aumentar la temperatura de operación, la existencia de etanol en fase líquida se ve desfavorecida, esto porque existe un cambio de fase a gas, mientras que, al disminuir la temperatura, esta concentración de etanol líquido aumenta, habiendo menor cambio de fase.

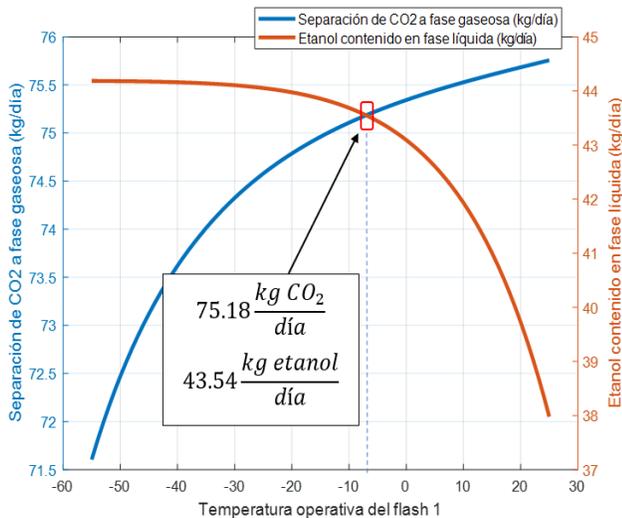


Figura 5. Efecto de la temperatura en la cantidad de etanol y CO₂ del tanque Flash 1.

Por otra parte, aunque existe la mayor separación de etanol a la menor temperatura, esto implica menor concentración de CO₂ a fase gaseosa con menor calor en el medio para lograr llegar a esta temperatura. Se puede observar en que aproximadamente a una temperatura de $-7^{\circ}C$, se logra satisfacer una alta concentración de etanol en fase líquida y de CO₂ en fase gas considerando a su vez poca energía que debe ser extraída o agregada al sistema. Tomando como referencia la producción obtenida de etanol en la fermentación alcohólica

(44.19 kg/día) se logra mantener el 98.52% en fase líquida, mientras que del CO₂ se logra retirar el 98.66% de la corriente que se alimentó (76.20 kg/día). Físicamente, es posible este proceso debido a que las temperaturas de solidificación son muy bajas tanto para el CO₂ como para el etanol, $-56^{\circ}C$ y $-114^{\circ}C$ respectivamente.

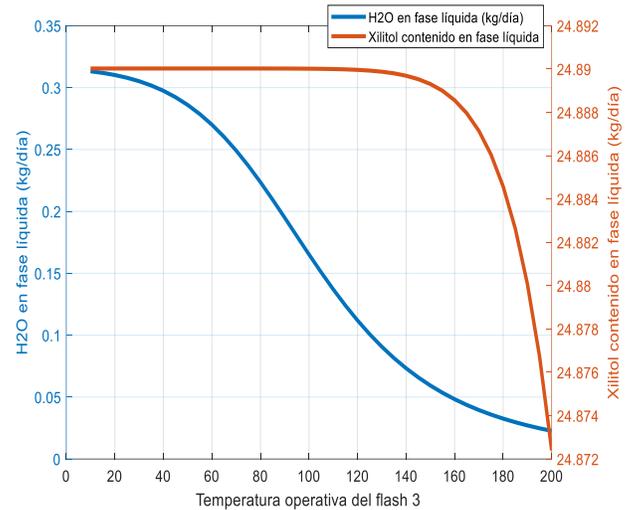


Figura 6. Efecto de la temperatura en la cantidad de xilitol y H₂O del tanque Flash 3.

A pesar de que el punto de solidificación del agua es $0^{\circ}C$, debido a que se encuentra en una mezcla el punto donde existe un cambio de fase a sólido disminuye considerablemente, acercándose al del compuesto con un punto de solidificación menor, en este caso, el etanol (Diarce et al., 2015). Antes de implementar estos análisis de sensibilidad los resultados eran poco favorables para la separación de algunos productos, por ejemplo, antes del análisis de sensibilidad se propone operar el destilador flash 1 a temperatura ambiente, teniendo 37.9788 kg/día de etanol en fase líquida, mientras que los resultados muestran que a $-7^{\circ}C$ se logra mantener 43.54 kg/día, lo que representa un aumento de 5.5612 kg/día de etanol, es decir, un 14% más de producto respecto a lo obtenido a $25^{\circ}C$.

Columna Flash 3

Los resultados obtenidos del análisis de sensibilidad en el evaporador Flash 3 se muestran en la Figura 6. Se observa que mientras se eleva la temperatura dentro del proceso, la separación entre el agua y el xilitol se ve favorecida, incluyendo una muy buena separación de CO₂ a fase gas. Sin embargo, el costo del servicio sube al aumentar la temperatura, siendo esto una desventaja en la operatividad (Benítez-Hernández et al., 2007). De acuerdo con Singh et al.

(2015), es recomendable evaporar al menos un 83 % de agua de una mezcla con xilitol líquido proveniente de una fermentación para conservar su valor agregado antes de cristalizarse. En ese sentido, el análisis muestra que a los 160°C se tiene un 84% de reducción de agua en el medio. Por esta razón y debido a que el 99% xilitol se mantiene líquido entre los 25°C a 200°C se determina operar el destilador flash a 160°C. Con todo lo antes mencionado, a pesar de que los costos aumentan al incrementar la temperatura, se logra evaporar la mayor cantidad de agua facilitando así el proceso de cristalización sin afectar la producción del xilitol.

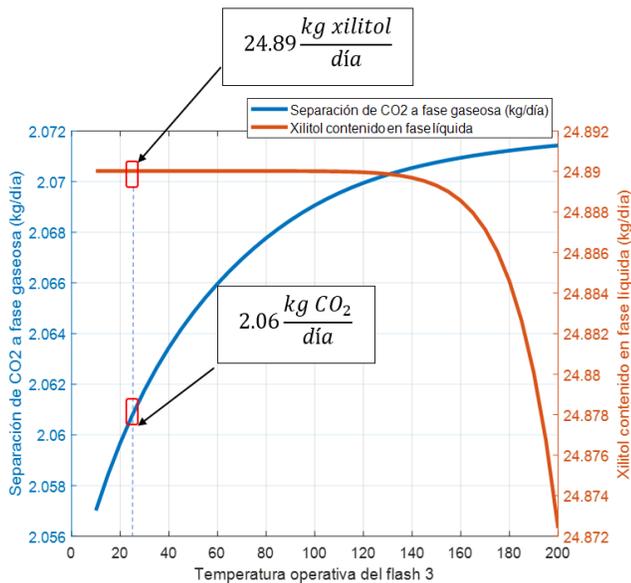


Figura 7. Efecto de la temperatura en la cantidad de xilitol y CO₂ del tanque Flash 3.

Finalmente, en la Figura 7 se puede observar que a bajas temperaturas (25°C) se tiene una buena separación de CO₂ a fase gas con respecto a lo producido en la fermentación, llegando hasta el 98%. Por esto, considerar un cambio de temperaturas en base a la separación de este compuesto sería innecesario, ya que, si bien al aumentar la temperatura mejoraría su pureza, el aumento sería muy mínimo con respecto a lo ya obtenido a temperatura ambiente. Por otra parte, los resultados obtenidos muestran que al proponer la temperatura de operación a 25°C sin la implementación del análisis de sensibilidad, se tiene un alta de separación de CO₂ a fase gas, sin embargo, se evapora menos del 1% de agua, por esta razón este análisis mostró que el aumento de la temperatura hasta los 160°C logra aumentar la concentración de xilitol hasta un 83%, que es lo recomendado por Singh et al. (2015).

Conclusiones

En este trabajo se demostró que es posible evaluar una simulación de la biorrefinería para el aprovechamiento de residuos lignocelulósicos de la planta de plátano para la producción de biogás, xilitol y etanol mediante Aspen Plus. La conectividad entre ambos softwares permitió representar el proceso global integrando los procesos biológicos. Los análisis de sensibilidad implementados mostraron un panorama amplio donde se logra mejorar la producción en ambos hidrolizados y favorecer la separación de los compuestos, donde en el Flash 3, se logra extraer un 83% de agua, concentrando así el xilitol producido, mientras que en el Flash 1 se mantiene más del 98% de etanol líquido y se extrae hasta un 96% de CO₂. Finalmente, la estrategia utilizada permite generar las bases para la extensión del análisis de procesos que no están integrados en plantas diseñadas para el análisis y la mejora del rendimiento global.

Referencias

- Aranda-Barradas, J. S., Delia, M. L., & Riba, J. P. (2000). Kinetic study and modelling of the xylitol production using *Candida parapsilosis* in oxygen-limited culture conditions. *Bioprocess Engineering*, 22(3), 219-225.
- Benítez-Hernández, A., Martínez-Ochoa, Y., y Domínguez-Alonso, F. J. (2007). *Tecnología Pinch: Introducción a la Integración Energética*. Universidad de Matanzas.
- Bonilla, H. R., Calderón, B. L., & Armijos, H. A. (2015). Efecto de tres pre-tratamientos de cáscara de banana para la obtención de jarabe glucosado mediante hidrólisis enzimática. *Avances en Química*, 10(1), 79-82.
- Capdevila, V., Kafarov, V., Gely, C., & Pagano, A. (2015). Simulación del proceso fermentativo para la obtención de bioetanol a partir de residuos de arroz. *Avances en ciencias e ingeniería*, 6(2), 11-21.
- Darkwah, K., Nokes, S. E., Seay, J. R., & Knutson, B. L. (2018). Mechanistic simulation of batch acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation with in situ gas stripping using Aspen Plus™. *Bioprocess and biosystems engineering*, 41(9), 1283-1294
- Dasgupta, D., Sidana, A., Ghosh, P., Sharma, T., Singh, J., Prabhune, A., ... & Ghosh, D. (2021). Energy and life cycle impact assessment for xylitol production from corncob. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123217.

- Diarce, G., Campos-Celador, Á., González Pino, I., Pérez-Iribarren, E., & Terés-Zubiaga, J. (2015). Modelado termodinámico de sistemas eutécticos sólido-líquido para el estudio de nuevos materiales de cambio de fase.
- Fernandes, E. R. K., Marangoni, C., Souza, O., & Sellin, N. (2013). Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. *Energy conversion and management*, 75, 603-608.
- Laure, S., Leschinsky, M., Froehling, M., Schultmann, F., & Unkelbach, G. (2014). Assessment of an organosolv lignocellulose biorefinery concept based on a material flow analysis of a pilot plant. *Cellul. Chem. Technol.*, 48, 793-798.
- Martínez-Ruano, J. A., Caballero-Galván, A. S., Restrepo-Serna, D. L., & Cardona, C. A. (2018). Techno-economic and environmental assessment of biogas production from banana peel (*Musa paradisiaca*) in a biorefinery concept. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(36), 35971-35980.
- Mazaheri, D., Orooji, Y., Mazaheri, M., Moghaddam, M. S., & Karimi-Maleh, H. (2021). Bioethanol production from pomegranate peel by simultaneous saccharification and fermentation process. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-9.
- Mohiuddin, A. K. M., Saha, M. K., Hossian, M. S., & Ferdoushi, A. (2014). Usefulness of banana (*Musa paradisiaca*) wastes in manufacturing of bio-products: a review. *The Agriculturists*, 12(1), 148-158.
- Mussatto, S. I., Moncada, J., Roberto, I. C., & Cardona, C. A. (2013). Techno-economic analysis for brewer's spent grains use on a biorefinery concept: The Brazilian case. *Bioresource technology*, 148, 302-310.
- Nitzsche, R., Budzinski, M., & Gröngröft, A. (2016). Techno-economic assessment of a wood-based biorefinery concept for the production of polymer-grade ethylene, organosolv lignin and fuel. *Bioresource technology*, 200, 928-939.
- Núñez, Á., Tarifa, E., & Farfán, N. (2012). Simulación estacionaria de un evaporador de doble efecto para jugo de tomate. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(4), 1-9.
- Ojeda, K., & Kafarov, V. (2009). Exergy analysis of enzymatic hydrolysis reactors for transformation of lignocellulosic biomass to bioethanol. *Chemical Engineering Journal*, 154(1-3), 390-395.
- Parcunev, I., Naydenova, V., Kostov, G., Yanakiev, Y., Popova, Z., Kaneva, M., & Ignatov, I. (2012). Modeling of Alcohol Fermentation in Brewing—Some Practical Approaches. *yeast*, 2, 2.
- Ramaswamy, H. S., & Marcotte, M. (2005). *Food processing: principles and applications*. CRC Press.
- Ratshoshi, B. K., Farzad, S., & Görgens, J. F. (2021). Techno-economic assessment of polylactic acid and polybutylene succinate production in an integrated sugarcane biorefinery. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 15(6), 1871-1887.
- Shetty, K., G. Paliyath, A. Pometto y R.E. (2006) Levin, *Food biotechnology*, 2da edición. Taylor and Francias Group, Londres, Inglaterra.
- SIAP. (2018). Atlas Agroalimentario 2012-2018. Recuperado el 22 de agosto de 2018, de Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera: https://nube.siap.gob.mx/gobmx_publicaciones_siap/pag/2018/AtlasAgroalimentario-2018
- Singh, B., Kumari, A., & Datta, S. (2015). Separations Technologies for Biobased Product Formation—Opportunities and Challenges. *Commercializing Biobased Products: Opportunities, Challenges, Benefits, and Risks*, 92.
- Uchôa, P. Z., Porto, R. C. T., Battisti, R., Marangoni, C., Sellin, N., & Souza, O. (2021). Ethanol from residual biomass of banana harvest and commercialization: A three-waste simultaneous fermentation approach and a logistic-economic assessment of the process scaling-up towards a sustainable biorefinery in Brazil. *Industrial Crops and Products*, 174, 114170.
- Varnero, M. M. T. (2011). Manual de Biogás. Proyecto CHI/00/G32 Remoción de Barreras para la Electrificación Rural con Energías Renovables, Santiago de Chile.
- Walther, T., Hensirisak, P., & Agblevor, F. A. (2001). The influence of aeration and hemicellulosic sugars on xylitol production by *Candida tropicalis*. *Bioresource Technology*, 76(3), 213-220.

DISEÑO CONCEPTUAL Y OPTIMIZACIÓN DE UNA BIORREFINERÍA DE POSOS DE CAFÉ

CONCEPTUAL DESIGN AND OPTIMIZATION OF A COFFEE GROUNDS BIOREFINERY

José Daniel Rojas-Dorantes^a, Jorge Arturo Romero-Bustamante^b, Víctor M. Rivera^a y Eliseo Hernández-Martínez^{a*}

^a Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, región Xalapa, Veracruz, México

^b Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Cd. De México, México

*elisehernandez@uv.mx

Received September 30, 2022; Revised: November 08, 2022; Accepted: November 16, 2022

Resumen

La infusión del grano tostado de café es una de las bebidas de mayor consumo a nivel mundial, sin embargo, tras su preparación se generan cantidades importantes de residuos sólidos llamados posos de café. Estos residuos presentan alto contenido de componentes orgánicos de valor agregado, por lo que es un candidato para la obtención de nuevos productos. De hecho, en la literatura se han reportado estudios orientados al desarrollo del tren de procesos que permitan su aprovechamiento. No obstante, a la fecha existen pocos trabajos enfocados en el aprovechamiento de estos residuos mediante el diseño de una biorrefinería, debido a los altos costos y tiempo que esto implica. Si bien, se han reportado avances en términos del modelado y la simulación, la incorporación de procesos biológicos a los simuladores de procesos presenta limitaciones. Lo anterior limita el estudio de la biorrefinería en términos de condiciones de operación, rendimientos o costo-beneficio. En ese sentido, en este trabajo se propone el diseño conceptual de una biorrefinería para el aprovechamiento de los posos de café, considerando la producción de ácidos carboxílicos (fórmico y acético), compuestos aromáticos (vainillina, guaiacol y acetovanilona) así como biobutanol y acetona. La propuesta se basa en el uso del software Aspen Plus acoplado a subrutinas en Fortran para la simulación de los procesos biológicos. Mediante un análisis de sensibilidad se logra determinar condiciones operativas para maximizar el rendimiento global del proceso. Los resultados muestran que se pueden obtener productos con purezas mayores al 95%.

Palabras clave: Optimización, biorrefinería, posos de café, Aspen Plus.

Abstract

The infusion of roasted coffee beans is one of the most consumed drinks worldwide; however, after its preparation, significant amounts of solid residues called coffee grounds are generated. These residues present a high content of organic components of value added, making it a candidate for obtaining new products. In fact, the literature has reported some studies oriented to the development of a process train that allows its utilization. However, currently there are few studies focused on the utilization of these wastes through a biorefinery design, due to the excessive costs and time involved. Progress in terms of modeling and simulation has been reported, although the inclusion of biological processes in process simulators has limitations. This restricts the study of biorefinery in terms of operating conditions, yields or cost-benefit. In this sense, this work proposes the conceptual design of a biorefinery for the use of coffee grounds, considering the production of carboxylic acids (formic and acetic), aromatic compounds (vanillin, guaiacol and acetovanilone) as well as biobutanol and acetone. The proposal is based on Aspen Plus software coupled to Fortran subroutines for the simulation of biological processes. Through a sensitivity analysis it

is possible to determine operating conditions to maximize the overall performance of the process. The results show that products with purities higher than 95% can be obtained.

Keywords: Optimization, biorefinery, coffee grounds, Aspen Plus.

Introducción

Actualmente, el café es una de las bebidas más consumidas mundialmente, teniendo una producción anual de 10.176 MMkg de grano de café. De acuerdo con la International Coffee Organization (2020), México es el noveno productor mundial de café, generando 240 Mkg al año. La bebida se prepara a partir de la infusión del grano del café tostado, lo que genera un residuo sólido denominado posos de café. Estos residuos representan entre 40- 45% del grano tostado y contienen gran cantidad de componentes como antioxidantes, carbohidratos y lípidos, que terminan siendo desaprovechados. Aunque existen diversas alternativas para su utilización tales como alimento para rumiantes, composta o pellets de combustible, los posos no se aprovechan por completo (Atabani, et al., 2019). Por ello, se han estudiado procesos para generar productos de alto valor agregado. Por ejemplo, Al- Hamamre et al. (2012) estudiaron la transesterificación de los posos de café para la obtención de biodiésel. De igual manera, Panusa et al. (2013) llevaron a cabo la extracción de antioxidantes de los posos de café. Mientras que Jung et al. (2016) fabricaron carbón activado útil como absorbente del ácido naranja 7 y de azul de metileno a partir de los posos de café.

A pesar de que, los trabajos previos reportan resultados positivos sobre el aprovechamiento de este residuo, se debe considerar que los componentes presentes en los posos de café solo se aprovechan parcialmente. Una propuesta que ha demostrado ser atractiva para el aprovechamiento global de componentes en residuos agroindustriales es mediante el planteamiento de biorrefinerías. No obstante, su implementación no es tan sencilla comparada con las industrias tradicionales, debido a factores como las condiciones específicas de los microorganismos que conducen los diferentes bioprocesos. Una estrategia para su estudio es mediante el modelado y la simulación de la biorrefinería, sin embargo, esta tarea resulta compleja, pues los simuladores comerciales disponen limitadamente de librerías enfocadas a los bioprocesos (Darkwah et al., 2018). Entre las propuestas de biorrefinería reportadas, se encuentra la de Nitzsche et al. (2016), que llevaron a cabo el diseño técnico y la evaluación económica de una biorrefinería de madera utilizando Aspen Plus. En ella se produjeron etileno, lignina organosolv y combustible, con una eficiencia energética total de

87.1%. Sin embargo, el análisis económico mostró que no era viable económicamente.

Respecto a los posos de café, Mata et al. (2018) realizaron un estudio donde describieron y compararon propuestas conceptuales para una biorrefinería. Enfocándose únicamente en un solo producto de valor agregado, concluyeron que la propuesta tenía un alcance limitado, sugiriendo que deben incluirse un mayor número de bioprocesos para que fuera la biorrefinería sea rentable. Con la finalidad de acoplar simulaciones de procesos biológicos a Aspen, Darkwah et al. (2018) realizaron una simulación de una fermentación para el sistema acetona-butanol-etanol. Para describir de manera adecuada las reacciones biológicas emplearon una subrutina en Fortran. Lo anterior permitió realizar simulaciones bajo diferentes condiciones de operación. Los resultados obtenidos demostraron un correcto acoplamiento entre los softwares, dando paso a una posterior implementación en trenes de procesos para una planta. Recientemente, Yeoh y Ng (2022) hicieron un estudio para 2 configuraciones de biorrefinerías de posos de café utilizando Aspen Plus. A pesar de que los resultados demostraron el potencial de la biorrefinería, para la simulación se emplearon reacciones de conversión para describir las cinéticas biológicas, lo cual es una limitante en la evaluación de las interacciones biológicas, tales como la cinética de crecimiento de los microorganismos, la inhibición por sustratos y/o productos, periodos de adaptación, entre otros.

En ese sentido, en este trabajo se presenta una propuesta de diseño conceptual para la biorrefinería de posos de café considerando la generación de distintos productos de valor agregado. La simulación de la planta se realizó en Aspen Plus versión v12 con servidor de licencia 148.206.162.9, acoplado a subrutinas programadas en Fortran para la evaluación de los bioprocesos. Se realizó un análisis de sensibilidad de las operaciones unitarias determinando las condiciones que maximizan el rendimiento de la planta.

Metodología

Composición de los posos de café

La biomasa cuenta con una composición variable, por lo que en la literatura se encuentran reportadas distintas composiciones. En la Tabla 1 se muestra la

composición de los posos de café considerados para la evaluación de la biorrefinería y los compuestos utilizados para la simulación (Yeoh y Ng, 2022). Para considerar la variación en la composición de los posos de café, se emplearon valores de composición por 100g de material seco de celulosa (13.19 y 11.61), y lignina (25.6 y 22.2), los cuales fueron reportados por Ballesteros et al. (2014). Como base de cálculo se consideró lo reportado en Yeoh y Ng (2022) para una cantidad de posos de café producidos en una planta en operación, 5767 kg/h de posos de café húmedos, de los cuales 3806.2 kg/h representan el contenido de agua.

Tabla 1. Composición de los posos de café

Componentes químicos	Composición por 100g de material seco	Componente introducido en Aspen Plus	Referencia
Celulosa	10.95	Celulosa	Yeoh y Ng (2022)
Hemicelulosa	31.83	Celulosa	Yeoh y Ng (2022)
Lignina	27.00	2-metoxi-4-propilfenol	Abdelaziz et al. (2020)
Triglicéridos	11.35	Trioleína	Yeoh y Ng (2022)
Ácidos grasos	3.65	Ácido oleico	Yeoh y Ng (2022)
Ceniza	2.00	Óxido de calcio	Yeoh y Ng (2022)
Proteína	10.70	Ácido glutámico	Yeoh y Ng (2022)

Diseño conceptual de la biorrefinería

Teniendo en cuenta que se deben de generar varios productos de valor agregado para que la biorrefinería sea factible económicamente, se propusieron los siguientes factores para determinar los procesos unitarios que tendrá la biorrefinería:

1. Valor del producto de valor agregado.
2. Generación de diversos productos en el mismo proceso.
3. Utilización de la mayor parte de la composición de la biomasa.
4. Pretratamientos requeridos.

Considerando estos 4 factores, se buscó en la literatura sobre los procesos y el precio de los productos generados a partir de los posos de café. En la Tabla 2 se observa que la despolimerización oxidativa genera la mayor variedad de productos de valor agregado. Este proceso emplea la lignina de la biomasa. Por otro lado, la transesterificación utiliza los ácidos grasos libres para la producción de

biodiésel y tiene un costo unitario mayor a un dólar, mientras que la fermentación ABE utiliza la glucosa y permite generar acetona, butanol y etanol que tienen un costo unitario mayor a \$0.6. Por otro lado, se debe considerar que la biomasa requiere de un pretratamiento para separar la lignina de la biomasa, así como una hidrólisis para obtener glucosa a partir de la celulosa, se propuso un proceso Organosolv seguido por una separadora centrífuga.

Posteriormente, se separa la lignina de la corriente líquida y entra a una transesterificación. Por su parte, la lignina pasa por una despolimerización oxidativa, mientras que la corriente sólida por una hidrólisis enzimática y luego por una fermentación ABE. El tren de procesos propuesto se puede visualizar en la Figura 1.

Tabla 2. Procesos y precios reportados para el aprovechamiento de posos de café

Proceso	Productos generados	Valor (dólar/kg)	Referencia
Hidrólisis enzimática	Glucosa	-	-
Organosolv	Separación de lignina de la biomasa	-	-
Transesterificación	Biodiesel	\$1.10	Yeoh y Ng (2022)
Despolimerización oxidativa	Guaiacol	\$16.62	Yeoh y Ng (2022)
	Vainillina	\$12.46	
	Acetovanilona	\$49.86	
	Ácido acético	\$0.42	
	Ácido fórmico	\$0.83	
Fermentación ABE	Acetona	\$0.61	Alibaba (2022a)
	Butanol	\$0.88	Alibaba (2022b)
	Etanol	\$0.60	Alibaba (2022c)
Digestión anaerobia	Biogás	\$0.204	Irena (2017)

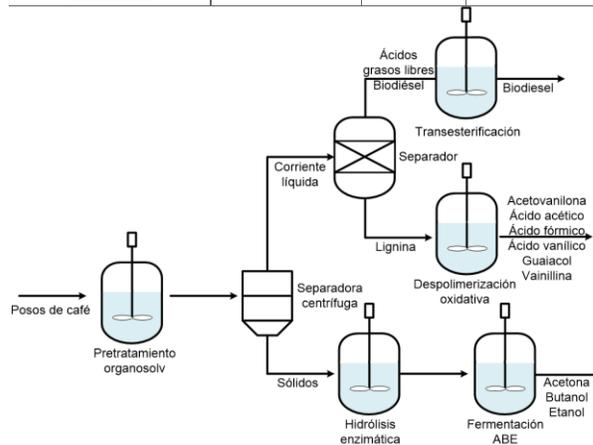


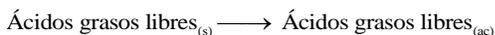
Figura 1. Tren de procesos unitarios más importantes y requeridos en la biorrefinería

Simulación en Aspen Plus

Para realizar la simulación en Aspen Plus se empleó el modelo termodinámico Cubic Plus Association (CPA), pues se utiliza para una variedad de equilibrios de fase complejos que incluyen mezclas de alcoholes, glicoles, ácidos orgánicos, agua e hidrocarburos (Kontogeorgis et al., 2007).

Pretratamiento

El pretratamiento Organosolv se propone de acuerdo con los datos reportados por Lee et al. (2019), donde hay una separación de 55.5% de lignina y una conversión de 62.4% de los ácidos grasos libres a biodiésel al agregar ácido sulfúrico al 3.6% y 4.7 mL de etanol por cada gramo de posos de café. En la simulación en Aspen Plus, se empleó el reactor de conversión con estequiometría (Rstoic) considerando una conversión de 78% de ácidos grasos libres y de grasas (Yeoh y Ng, 2022). Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Esta corriente es dividida mediante un separador centrífugo (Cfuge). La corriente líquida que contiene biodiésel, ácidos grasos libres, lignina, ácido sulfúrico y metanol, se pasó al separador, mientras que la corriente sólida que contiene celulosa, hemicelulosa, el resto de lignina, entre otros compuestos, se pasa a la hidrólisis enzimática (Yeoh y Ng, 2022).

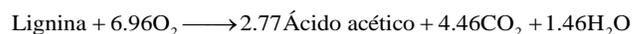
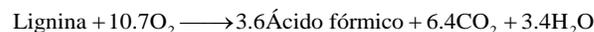
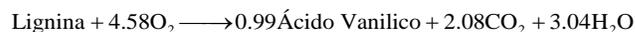
Despolimerización oxidativa

Para la valoración de la lignina con la obtención de productos aromáticos, se siguió el proceso descrito por (Yeoh y Ng, 2022), en el cual primero se precipita la lignina añadiendo agua y se filtra para separarla de los otros componentes. Primero se lleva a cabo en un reactor Rstoic la siguiente reacción química:



Posteriormente, en el filtro se separa la corriente líquida de los sólidos, representado en Aspen como

la fracción líquida y la fracción de sólidos igual a 1 en su salida correspondiente. Mas adelante, en un reactor de conversión se llevan a cabo las reacciones de despolimerización oxidativa, de acuerdo con lo reportado por Yeoh y Ng (2022) con las siguientes reacciones:



Para separar los componentes orgánicos y aromáticos de la mezcla líquida, se empleó una membrana, para posteriormente, purificar los productos de valor agregado mediante columnas de destilación (Yeoh y Ng, 2022).

Transesterificación

Siguiendo el proceso reportado por Yeoh y Ng (2022), se plantea un separador flash para eliminar el hexano de la corriente. Posteriormente, se realiza la transesterificación en un reactor de conversión a 60°C, 1 bar de presión y 1 hora de reacción. Con estas condiciones se tiene un rendimiento del 90%. La reacción química en este proceso es la siguiente:



Mediante un separador flash se retira el metanol y, posteriormente, se lleva a cabo la reacción de neutralización en un reactor de conversión a 40°C y 1 bar de presión. La reacción química llevada a cabo en este reactor es la siguiente (Yeoh y Ng, 2022):

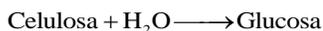


Luego se realiza una separación para obtener biodiésel con una mayor pureza (Yeoh y Ng, 2022).

Hidrólisis enzimática

La hidrólisis enzimática es llevada a cabo en un reactor Rstoic a 50°C añadiendo 6.3 g de celulasa por cada kilogramo de celulosa. Siguiendo una

conversión, el 0.774 de la celulosa es transformada en glucosa (Nietzche, 2016).



Fermentación ABE

La fermentación se lleva a cabo en un reactor batch a una temperatura constante de 39°C y 1 atmósfera de presión, por 32 h de operación. Para la fermentación se considera una cepa *Clostridium acetobutylicum*. El modelo que describe la fermentación se describe como sigue (Darkwah et al. 2018),

$$\frac{dPM}{dt} = k_1 m_s \frac{K_1}{K_1 + m_B} PM - 0.56(PM - 1)PM \quad (1)$$

$$\frac{dm_X}{dt} = 0.56(PM - 1)m_X - k_2 m_B m_X \quad (2)$$

$$\frac{dm_S}{dt} = -k_3 m_s m_X - k_4 \frac{m_S}{K_S + m_S} m_X \quad (3)$$

$$\frac{dm_{BA}}{dt} = k_5 m_s \frac{K_1}{K_1 + m_B} m_X - k_6 \frac{m_{BA}}{K_{BA} + m_{BA}} m_X \quad (4)$$

$$\frac{dm_B}{dt} = k_7 m_s m_X - 0.841 \frac{dm_{BA}}{dt} \quad (5)$$

$$\frac{dm_{AA}}{dt} = k_8 \frac{m_S}{K_S + m_S} \frac{K_1}{K_1 + m_B} m_X - k_9 \frac{m_{AA}}{K_{AA} + m_{AA}} \frac{m_S}{K_S + m_S} m_X \quad (6)$$

$$\frac{dm_A}{dt} = k_{10} \frac{m_S}{K_S + m_S} m_X - 0.484 \frac{dm_{AA}}{dt} \quad (7)$$

$$\frac{dm_E}{dt} = k_{11} \frac{m_S}{K_S + m_S} m_X \quad (8)$$

$$\frac{dm_{CO_2}}{dt} = k_{12} \frac{m_S}{K_S + m_S} m_X \quad (9)$$

$$\frac{dm_{H_2}}{dt} = k_{13} \frac{m_S}{K_S + m_S} m_X + k_{14} m_s m_X \quad (10)$$

donde K_I es la constante de inhibición (g de butanol/L), K_S es la constante de Monod (g de sustrato/L), K_{BA} es la constante de saturación del ácido butírico (g de ácido butírico/L), K_{AA} es la constante de saturación del ácido acético (g de ácido acético/L), k_n son las constantes cinéticas de la reacción. Los términos m_A , m_B , m_E , m_{BA} , m_{AA} , m_S , m_q , m_{CO_2} , m_{H_2} y m_z representan la concentración (g/L) de acetona, butanol, etanol, ácido butírico, ácido

acético, glucosa, biomasa, dióxido de carbono, hidrógeno y marcador fisiológico (adimensional) respectivamente.

Análisis de sensibilidad

Se encontraron las condiciones óptimas de operación para algunas de las operaciones unitarias empleando un análisis de sensibilidad. En este se visualizaba primero el efecto de la presión en los flujos máscicos de salida de un determinado equipo. Después se eligió un valor que fuera conveniente de acuerdo con las necesidades del proceso. De manera análoga se realizó con la temperatura. Se observó cómo iban cambiando los flujos máscicos de salida con la temperatura y se seleccionó una, considerando las necesidades del proceso y el posible costo que esto tendría.

Resultados y Discusión

El diagrama de flujo de la simulación se muestra en Figura 2, donde se observan los distintos procesos unitarios y como se llevó a cabo la separación de sus productos generados.

Transesterificación

En el tanque flash 1 se separa la mayor cantidad de hexano, por medio de la corriente de vapor con la menor fracción de biodiésel. Se consideró una presión de 10000 Pa debido a que el hexano es el componente ligero del sistema. Mediante un análisis de sensibilidad se varió la temperatura de 0 a 200°C, considerando una base propuesta de 75°C (Yeoh y Ng, 2022). Esto es debido a que el proceso se ve favorecido a altas temperaturas sin modificar significativamente las propiedades de los componentes.

En la Figura 3 se observa que a partir de 20°C incrementa la cantidad de biodiésel en la corriente de hexano, y a partir de 55°C el incremento es mayor. Posteriormente, se realizó el análisis de sensibilidad para evaluar la pureza del biodiésel producido. En el tanque flash 3 se consideraron cambios desde 10000 a 100000 Pa debido a que la separación de los componentes involucrados se ve favorecida al aumentar la presión del sistema Yeoh y Ng (2022).

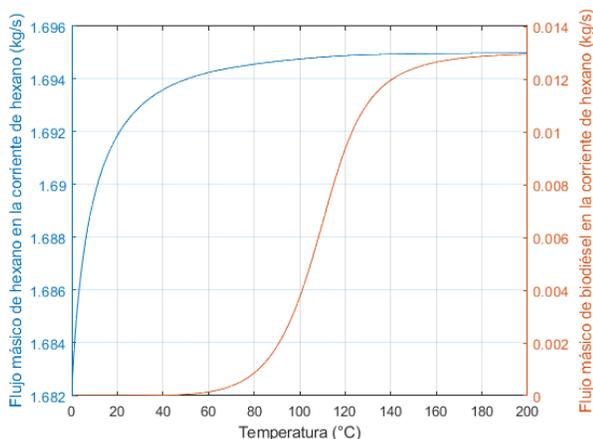


Figura 3. Efectos de la variación de la temperatura en el bloque Flash1

En la Figura 4 se puede observar que a menores presiones se tiene una fracción másica de biodiésel mayor. Considerando que variar la presión tiene un costo de diseño mayor que cambiar la temperatura, se seleccionó la presión de 25000 Pa (Benítez-Hernández et al., 2007).

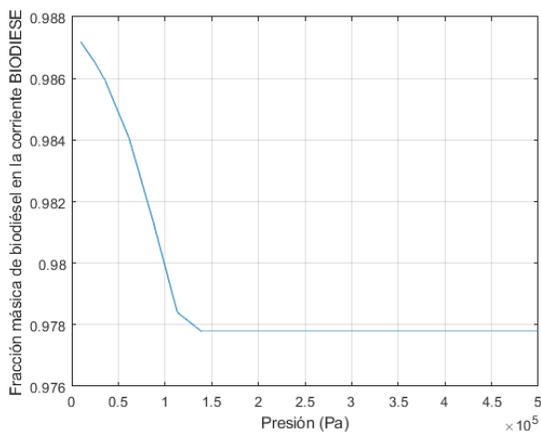


Figura 4. Efectos de la variación de la presión en el bloque Flash3

Posteriormente, se realizó el análisis de la temperatura en un intervalo de 0 a 300°C con una base propuesta de 167°C para identificar si cambios positivos o negativos favorecen la separación. Se calcularon la fracción másica de biodiésel y el flujo másico en la corriente líquida.

En la Figura 5 se observa que la pureza aumenta hasta alcanzar los 285°C, después disminuye de manera abrupta junto con el flujo másico. Considerando una temperatura de 130°C se obtienen 0.05413 kg/s de biodiésel con una pureza de 98%.

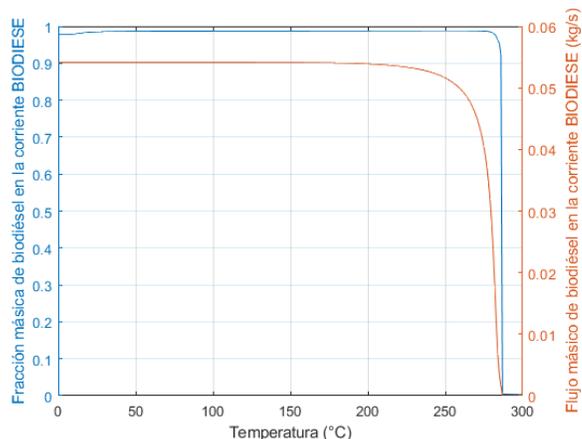


Figura 5. Efectos de la variación de la temperatura en el bloque Flash3

Despolimerización oxidativa

Buscando una mayor cantidad de ácido fórmico en la corriente ORGF4, el análisis de sensibilidad se realizó en el separador flash 4. Se evaluó la presión desde 100000 hasta 1000000 Pa de acuerdo con las condiciones propuestas por Yeoh y Ng (2022).

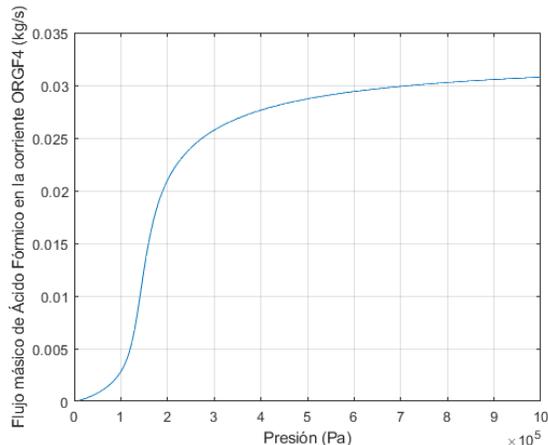


Figura 6. Efectos de la variación de la presión en el bloque Flash4

En la Figura 6 se observa que el flujo de ácido fórmico se incrementa proporcionalmente a la presión. Considerando que el coeficiente de presión empleado en el cálculo del costo de diseño del equipo incrementa, un 25% a 300000 Pa y un 45% a 400000 Pa respecto a la presión atmosférica, se seleccionó la presión de 300000 Pa. (Benítez-Hernández et al., 2007). Con la presión establecida, se realizó un nuevo análisis de sensibilidad para ese bloque, variando la temperatura de -50 a 50°C, debido a que

originalmente la temperatura era de 35°C (Yeoh y Ng, 2022).

En la Figura 7 se puede visualizar que a una menor temperatura se tiene mayor cantidad de ácido fórmico, pero también se incrementa el dióxido de carbono, por lo que se propuso disminuir la temperatura a -30°C. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3. Cabe destacar que, al compararlos con los obtenidos con las condiciones de operación iniciales, se obtuvo un aumento en la cantidad de los productos de valor agregado, siendo el incremento más significativo del 26.32% del ácido fórmico y del 18.67% para el ácido acético.

Tabla 3. Compuestos obtenidos a partir de la lignina

Componente	Sin optimizar (kg/s)	Óptimos (kg/s)	% variación
Ácido Fórmico	0.02540581	0.03209361	26.32%
Ácido Acético	0.00988967	0.01173644	18.67%
Guaiacol	0.00583150	0.00588831	0.97%
Vainillina	0.01069842	0.01069914	0.00%
Acetovanillona	0.00261875	0.00261885	0.00%
Ácido Vanílico	0.00853933	0.00853936	0.00%

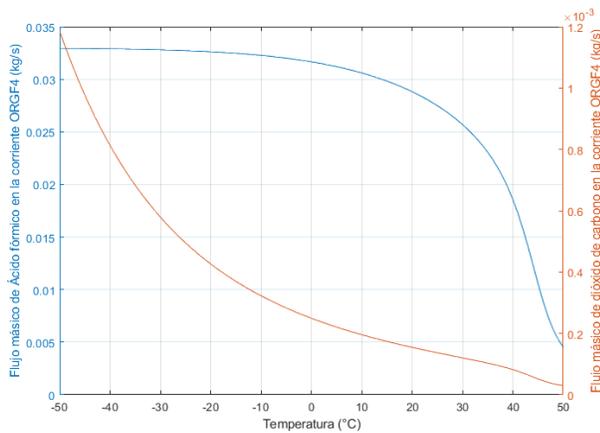


Figura 7. Efectos de la variación de la temperatura en el bloque Flash4

Fermentación ABE

Para corroborar que la subrutina realizada en Fortran es válida, los resultados se compararon con los realizados en MATLAB (Figura 8), los cuales coinciden con los reportados por Darkwah et al. (2018). Al realizar la simulación conjunta, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 4.

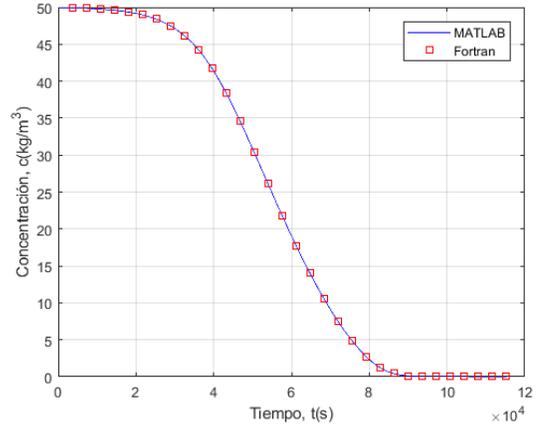


Figura 8. Comparación de resultados obtenidos con Fortran y MATLAB

Al realizar la simulación conjunta, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 4.

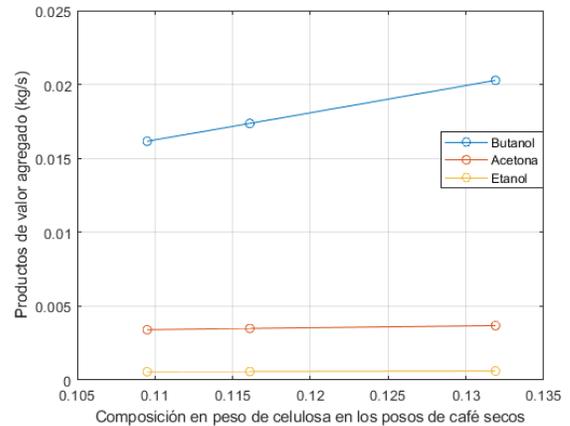


Figura 9. Efecto de la variación de celulosa

Variación de la composición

Con la simulación con las diferentes composiciones descritas en la parte metodológica se obtuvieron las Figuras 9 y 10. En ellas se puede observar que conforme aumenta la composición de celulosa o lignina en los posos de café, se incrementan los productos de valor agregado producidos.

Tabla 4. Compuestos obtenidos a partir de la fermentación

Componente	Salida (kg/s)
Butanol	0.0161444
Acetona	0.0034028
Etanol	0.0005639

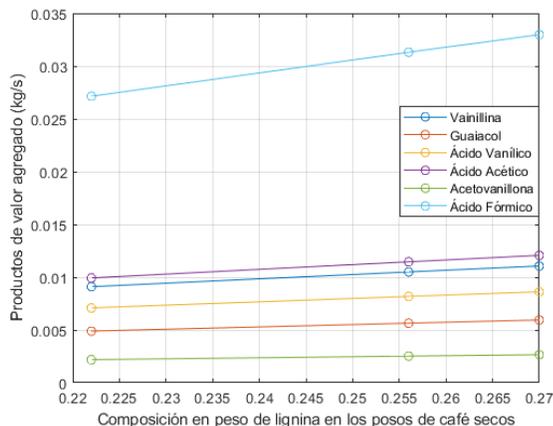


Figura 10. Efecto de la variación de lignina

Conclusiones

En este trabajo se propuso el diseño conceptual de una biorrefinería de posos de café para la generación de productos de valor agregador como ácido fórmico, ácido acético, acetovanilona, ácido vanílico, vainillina, guaiacol, biodiésel, biobutanol y acetona. Los resultados de la simulación de la biorrefinería mostraron que es posible mejorar la obtención de los productos de valor agregado. El análisis de sensibilidad permite determinar las condiciones operativas que mejoran el rendimiento de los productos. El ajuste de temperatura del bloque FLASH4, permitió un incremento en la producción de los compuestos ligeros, ácido fórmico y acético, de 26.32% y 18.67% respectivamente. Entonces, la estrategia basada en el acoplamiento del software Aspen Plus y Fortran para incluir los efectos de los procesos biológicos en la biorrefinería mejora su descripción y permite un análisis más profundo, lo cual puede ser una guía útil para la implementación de la biorrefinería a escala piloto.

Referencias

- Abdelaziz, O. Y., Al-Rabiah, A. A., El-Halwagi, M. M., y Hulteberg, C. P. (2020). Conceptual Design of a Kraft Lignin Biorefinery for the Production of Valuable Chemicals via Oxidative Depolymerization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(23), 8823-8829.
- Al-Hamamre, Z., Foerster, S., Hartmann, F., Kröger, M., y Kaltschmitt. (2012). Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. *Fuel*, 96, 70-76.

Alibaba. (2022a). Acetone-Free Fragrance Scent Nail Polish Remover Liquid. https://www.alibaba.com/product-detail/Acetone-Free-Fragrance-Scent-Nail-Polish_62342474939.html

Alibaba. (2022b). Factory bulk supply varnish solvent N-butanol normal butanol with free sample CAS: 71-36-3. https://www.alibaba.com/product-detail/Factory-bulk-supply-varnish-solvent-N_1600434257879.html

Alibaba. (2022c). High pure 95% ethyl alcohol ethanol. https://www.alibaba.com/product-detail/High-pure-95-ethyl-alcohol-ethanol_1600454396983.html

Atabani, A. E., Al-Muhtaseb, A. H., Kumar, G., Saratale, G. D., Aslam, M., Khan, H. A., Said, Z., & Mahmoud, E. (2019). Valorization of spent coffee grounds into biofuels and value-added products: Pathway towards integrated bio-refinery. *Fuel*, 254, 115640.

Ballesteros, L.F., Teixeira, J.A., y Mussatto, S.I. (2014). Chemical, functional and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and Bioprocess Technology*, 7, 3493-3503.

Benítez-Hernández, A., Martínez-Ochoa, Y., y Domínguez-Alonso, F. J. (2007). Tecnología Pinch: Introducción a la Integración Energética. Universidad de Matanzas.

Darkwah, K., Nokes, S. E., Seay, J. R., y Knutson, B. L. (2018). Mechanistic simulation of batch acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation with in situ gas stripping using Aspen Plus™. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 41(9), 1283-1294.

International Coffee Organization. (2020). Total production by all exporting countries. <https://www.ico.org/historical/1990%20onwards/PDF/1a-total-production.pdf>

Irenia. (2017). Biogas Cost Reductions to Boost Sustainable Transport. <https://irena.org/newsroom/articles/2017/Mar/Biogas-Cost-Reductions-to-Boost-Sustainable-Transport>

Jung, K., Choi, B.H., Hwang, M., Jeong, T., y Ahn, K. (2016). Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresource Technology*, 219, 185-195.

Kontogeorgis, G.M., Michelsen, M.L., Folas, G.K., Derawi, S., Solms, N., y Stenby, E.H. (2007). Ten

Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 45(14), 4855-4868.

Lee, M., Yang, M., Choi, S., Shin, J., Park, C., Cho, S., y Kim, Y.M. (2019). Sequential Production of Lignin, Fatty Acid Methyl Esters and Biogas from Spent Coffee Grounds via an Integrated Physicochemical and Biological Process. *Energies*, 12(2360).

Mata, T. M., Martins, A. A., y Caetano, N. S. (2018). Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. *Bioresource Technology*, 247, 1077–1084.

Nitzsche, R., Budzinski, M., y Gröngröft, A. (2016). Techno-economic assessment of a wood-based biorefinery concept for the production of polymer-grade ethylene, organosolv lignin and fuel. *Bioresource Technology*, 200(2016), 928-939.

Panusa, A., Zuurro, A., Lavecchia, R., Marrosu, G., y Petrucci, R. (2013). Recovery of Natural Antioxidants from Spent Coffee Grounds, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 17, 4162-4168.

Yeoh, L., y Ng, K.S. (2022). Future Prospects of Spent Coffee Ground Valorisation Using a Biorefinery Approach. *Resources, conservation and recycling*, 179, 106123.

APROVECHAMIENTO DEL ALMIDÓN DE CAMOTE (*Ipomoea batatas* (L.) Lam. Convolvulaceae) PARA LA FORMULACIÓN DE RECUBRIMIENTOS COMESTIBLES

USE OF SWEET POTATO STARCH (*Ipomoea batatas* (L.) Lam. Convolvulaceae) FOR THE FORMULATION OF EDIBLE COATINGS

Norma Leticia Flores-Martínez^{a*}, Patricia Ibarra-Torres^a, Lorenzo Jarquín-Enríquez^a, Hugo Jiménez-Islas^b

^aDepartamento de Ingeniería Agroindustrial, Universidad Politécnica de Guanajuato, Avenida Universidad Sur # 1001; Comunidad Juan Alonso, Cortázar, Guanajuato, 38496, México.

^bDepartamento de Ingeniería Bioquímica, Tecnológico Nacional de México en Celaya, Guanajuato, México
E-mail: nlflores@upgto.edu.mx

Received October 04, 2022; Revised: November 15, 2022; Accepted: November 16, 2022

Resumen

A partir de diferentes proporciones de almidón de camote morado *Ipomoea batatas* (L.) y aceite de clavo de olor *Syzygium aromaticum* (L.), se elaboraron películas comestibles por el método de casting, las cuales se caracterizaron a través de diferentes pruebas. En las formulaciones que contenían las concentraciones intermedias de los componentes se observó una superficie homogénea, permitiendo mejorar la tensión a la fractura y disminuyendo la permeabilidad al vapor de agua. Para las isoterms de adsorción se utilizó el modelo de GAB por su amplio margen de humedad relativa que va desde un 0 a 1 %, reflejando una humedad en el equilibrio al utilizar los dos componentes en concentraciones altas. F6 mostró una disminución en la permeabilidad al vapor de agua obteniendo 1×10^{-8} g/m s Pa⁻¹, también actuó como una excelente barrera en el comportamiento de la humedad en la monocapa, reportando como el material con mejores características para su posterior aplicación y evitando el uso excesivo de materia prima. Finalmente, el resultado obtenido con la concentración más alta de aceite esencial de clavo demostró inhibición sobre *Staphylococcus aureus* patógenos contaminantes en el deterioro de alimentos.

Palabras clave: almidón, amilosa, películas comestibles, caracterización, inhibición

Abstract

From different proportions of sweet potato starch *Ipomoea batatas* (L.) and clove oil *Syzygium aromaticum* (L.), edible films were made by the casting method, which were characterized through different tests. In the formulations that contained the intermediate concentrations of the components, a homogeneous surface was observed, allowing the fracture stress to be improved and the permeability to water vapor to decrease. For the adsorption isotherms, the GAB model was used due to its wide range of relative humidity that goes from 0 to 1%, reflecting a humidity in equilibrium when using the two components in high concentrations. F6 showed a decrease in the permeability to water vapor, obtaining 1×10^{-8} g/m s Pa⁻¹, it also acted as an excellent barrier in the behavior of humidity in the monolayer, reporting as the material with the best characteristics for its subsequent application and avoiding excessive use of raw material. Finally, the result obtained with the highest concentration of clove essential oil showed inhibition of *Staphylococcus aureus* contaminating pathogens in food spoilage.

Keywords: starch, amylose, edible films, characterization, inhibition

Introducción

En los últimos años se han desarrollado materiales de empaque con propiedades mecánicas deseadas y con excelente durabilidad, a partir de materiales no biodegradables, lo cual ha provocado impactos negativos en el cuidado del medio ambiente. Esto ha generado más estudios en el campo de películas y recubrimientos biodegradables y comestibles (Henriette M.C. Azeredo y col. 2022; Shima Jafarzadeh y col. 2022; Ana Flávia Sampaio Paulo y col. 2021). Por lo que se busca que la materia prima provenga de una fuente renovable, abundante y económica, para que el uso industrial sea factible. Por tal motivo, se han realizado diversos estudios utilizando polisacáridos como materiales para la formulación de películas comestibles. La selección de biopolímeros determina las propiedades mecánicas y de barrera de las películas. La formulación de cada película comestible depende directamente de la aplicación que se requiera. Existen diferentes materiales utilizados para producir películas biodegradables; Gilbert, Gontard y Gorris (1996) mencionaron que varios materiales pueden ser incorporados dentro de las películas comestibles incluyendo proteínas, lípidos y carbohidratos (gomas, almidón, derivados de la celulosa y pectinas) o la combinación entre estos para modificar las propiedades mecánicas, protectoras y sensoriales (Dunja Molnar y col. 2023; Xinyu Sun y col. 2022; Rajat Suhag y col. 2020). La influencia que tendrá el aditivo sobre las propiedades de la película dependerá del grado de concentración, estructura química, grado de dispersión en la película y la interacción con los polímeros. En general, una mayor concentración de plastificante en la suspensión de la película proporcionó un aumento en la solubilidad en agua, en la elongación y la permeabilidad al vapor de agua (Lucio Ballesteros-Martínez y col., 2020).

Entre los biopolímeros más utilizados en recubrimientos comestibles se encuentra el almidón, ya que se puede encontrar en distintas fuentes: cereales como maíz, arroz y trigo (30 a 80 %), leguminosas frijol y chícharo (25 a 50 %) y en los tubérculos como camote, papa y yuca de 60 a un 90 % (Laras Putri Wigati y col. 2022; Inyoung Choi y col., 2022; Yue Zhou y col. 2021; Romina Farajpour y col. 2020). Dentro de los tubérculos que contienen un alto porcentaje de almidón se encuentra el camote. La variedad morada con pulpa blanca *Ipomoea batatas* (L.), además de sus propiedades alimentarias, el camote morado ofrece beneficios a la salud gracias a sus altos contenidos en antioxidantes (antocianinas), los cuales ayudan a combatir el estrés oxidativo y el

síndrome metabólico (Tian Jiang y col. 2022), por lo que se propone el aprovechar estos residuos.

Para la formulación de los recubrimientos, se emplean diversos polímeros que incluyen las proteínas, carbohidratos y polisacáridos, obteniendo películas transparentes que presentan propiedades mecánicas moderadas. Sin embargo, las aplicaciones se limitan debido a que los recubrimientos son solubles en agua y permeables al vapor de agua. Para mejorar dichas condiciones es posible incorporar compuestos hidrofóbicos como ceras o aceites (aceite de clavo de olor) ya que los lípidos no pueden formar una película por sí mismos y por último un plastificante (glicerol) para darle flexibilidad al sistema (Lasas Putri Wigati y col. 2022; Gargi Ghoshal y col. 2022; Yue Zhou, y col. 2021). Siendo el objetivo de este trabajo el aprovechamiento del almidón extraído del camote para la elaboración y caracterización de recubrimientos comestibles.

Metodología

El almidón fue extraído del camote morado pulpa blanca *Ipomoea batatas* (L.) los cuales fueron adquiridos en el mercado local de Celaya, Guanajuato, México. El aceite de clavo de olor *Syzygium aromaticum* (L.) utilizado fue extraído del clavo de olor por medio de la técnica de hidrodestilación. Se utilizó el glicerol marca J.T Baker, CAS No. 56-81-5 y por último para el desarrollo de la matriz polimérica se utilizó gretina grado Bloom 290.

Extracción del almidón

La extracción de almidón de camote *Ipomoea batatas* (L.) se realizó empleando el proceso general reportado por Hernández y col. (2008). El camote se limpió para retirar cualquier material extraño, se lavó con suficiente agua y se cortaron en cubos de 3 x 3 cm para posteriormente ser remojados en una solución de bisulfito de sodio (1500 ppm) en relación 1:3 (p/v), moliendo por 2 minutos hasta la obtención de una lechada de camote. La lechada se filtró por medio de una malla No. 80 y se dejó sedimentar a 4 °C por 4 h. después del tiempo transcurrido se realizaron dos lavados con agua destilada, sin eliminar el ultimo lavado, se centrifugó a 2500 rpm por 12 minutos, al recuperar la pastilla, se colocó en charolas de aluminio extendidas y se secó en una estufa de convección a 55 °C por 1 hora. Se realizó un segundo tamizado con una malla No. 100 y se almacenó en frascos limpios y secos con sello hermético.

Determinación de amilosa

Se determinó de amilosa mediante el método de Morrison y Lagnelet, (1983). Se pesaron 70 mg (b.s.) de almidón de camote en tubos de ensayo, se le colocaron agitadores magnéticos y se le añadieron 10 ml de una solución Urea- DMSO (en relación 1:9 v/v). La mezcla se colocó en un baño de agua en ebullición en una placa de calentamiento con agitación por 10 minutos hasta obtener una solución homogénea. Se colocaron en una estufa de convección a 100 °C por 1 h y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Se tomaron 0.5 ml de la solución y se transfirieron a matraces aforados de 50 ml y se pesaron los 0.5 ml añadidos a cada matraz. Se añadieron 25 ml de agua destilada, se adicionó 1 ml de una solución de I₂/IK (2 mg de I₂ y 20 mg de IK en 1 ml), se aforaron los matraces con agua destilada y se mezcló la solución hasta quedar homogénea. Se realizó un blanco con agua destilada y los reactivos antes mencionados, se esperaron 10 minutos para que esta se estabilizara y a todas las muestras se les midió la absorbancia a 635 nm en el espectrofotómetro OPTIZEN POP®.

Se calculó el valor azul y el porcentaje de amilosa aparente mediante la ecuación 1.

$$\text{Valor azul} = \frac{ABS \times 100}{(2)(g \text{ de solución})(mg \text{ almidón})} \quad \text{Ec.1}$$

Preparación de película comestible

La solución formadora de la película comestible se preparó siguiendo el mismo procedimiento para cada formulación. Se dispersó el almidón de camote en 90 ml de agua destilada. Esta dispersión se llevó a un baño de ebullición con agitación, se agregó grenetina poco a poco (2 %), simultáneamente se agregó agua (10 ml) para que se incorporara con el almidón, se mezcló con glicerol 0.5 % p/p y por último se adicionó el aceite de clavo de olor. Se monitoreo la temperatura a 80 °C por 20 minutos, manteniendo una agitación constante. Pasado el tiempo, se vertieron 10 ml de la solución en cajas Petri y fueron llevadas a la estufa de convección para ser secadas por 1 h, posteriormente para terminar de secarse fueron puestas en un área delimitada por una malla por 48 h. Después del secado, las películas fueron despegadas de las placas y resguardadas en protectores para hoja.

Caracterización del biomaterial

Propiedades mecánicas

Dentro de las propiedades se evaluaron la tensión, porcentaje de deformación y módulo de Young. Las muestras fueron cortadas en rectángulos de 1 x 8 cm con un cortador de precisión de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM D882-02 y acondicionadas previamente en una solución de NaBr con 57 % de HR por un tiempo de 5 días. Previamente se determinó el espesor de cada película en 10 puntos al azar. Las propiedades mecánicas fueron analizadas con un texturómetro (Texture Analyser® TA plus). Utilizando pinzas mecánicas con una separación de 60 mm y operando a una velocidad de desplazamiento de 2 mm/s. Se evaluaron 3 réplicas por cada formulación.

Colorimetría

El color de la película se determinó por el método descrito por Thakur y col., 2017 con algunas modificaciones. Se realizó con un colorímetro Konica Minolta®, el cual fue calibrado con el iluminante D₆₅ (Y= 93.8, x= 0.3157 y y= 0.3322). El perfil de color fue expresado con L= 100 (blanco) a L= 0 (negro), -a= (verde) a +a= (rojo) y -b =(azul) a +b = (amarillo). La diferencia de color total se calculó mediante la ecuación 13. La película fue cortada con un diámetro 54 mm y tapada. Se registraron tres lecturas de tres repeticiones y se calculó el promedio.

Solubilidad

La solubilidad fue determinada por el método expuesto por Palma y col., (2017). Se cortaron las piezas de cada película con dimensiones de 2 x 3 cm, las cuales se almacenaron en un desecador con sílica gel 0 % HR, durante 7 días. Los pesos de las películas fueron registrados y posteriormente puestos en un vaso con agua destilada (80 ml) en una plancha de calentamiento (60 °C) con agitación aproximada de 125 rpm por 5 minutos. Pasado el tiempo la solución fue filtrada y secada en estufa de convección a 60 °C por 2 h. Después estas fueron pesadas y finalmente se determinó el porcentaje de materia soluble (% solubilidad), el cual se calculó para cada formulación con 3 réplicas.

Isotermas de adsorción

Esta técnica se realizó de acuerdo con la norma ASTM E104- 02. Las muestras fueron cortadas con dimensiones de 3x3 cm (por triplicado), fueron puestas en recipientes de acrílico herméticos, cada uno de ellos contenía una solución sobresaturada desde 11 a 90 % de humedad relativa de equilibrio a

30 °C. Las biopelículas fueron pesadas utilizando una balanza analítica, después de 5 días que las muestras mostraron un equilibrio en su peso fueron secadas hasta obtener un peso constante para obtener la cantidad de agua en el equilibrio de las muestras de cada frasco. El contenido de humedad en la monocapa (X_m) fue calculado utilizando el modelo de GAB.

Permeabilidad al vapor de agua

La determinación de permeabilidad al vapor de agua (PVA), se realizó conforme a la norma ASTM E96-10. En una celda de acrílico con un diámetro interno de 30.3 mm fueron puestas las películas recortadas con un diámetro de 54 mm, previamente determinado el espesor en 10 puntos al azar. Este recipiente en sus paredes internas contenía sílica gel con 0 % HR y a su vez contaba con una celda de permeabilidad con agua destilada en su interior 100 % HR y sobre esta celda en medio de 2 empaques se posicionó la película. El cambio de peso fue registrado cada minuto por 8 horas y se determinó la pendiente de la pérdida de peso utilizada para calcular el coeficiente de transferencia de vapor (CTVA). Tomando en cuenta la diferencia de presión en el medio (ΔP) = 3183.8 Pa correspondiente a 30 °C.

Análisis microbiológico

Uno de los sistemas más importantes para la identificación de microorganismos es observar su crecimiento en sustancias alimenticias artificiales preparadas en el laboratorio. El medio de cultivo utilizado fue Agar de sal y manitol (aislamiento de *Staphylococcus aureus*). La cepa de *Staphylococcus aureus* fue puesta a prueba para conocer la resistencia a los medicamentos que se mencionan en la tabla 3 por medio de antibiogramas, tomando cajas con numeración 19 y 20 coagulasa positiva para saber el comportamiento con el bioempaque. La medición del halo de inhibición se realizó con un Vernier digital de SS PRO1001309®.

Resultados y Discusión

La caracterización de cada materia prima fue realizada por triplicado al igual que las determinaciones preliminares realizadas para el almidón de camote y las soluciones filmogénicas. En la tabla 1 se muestra el valor promedio de cada extracción y determinación.

Tabla 1. Resultados de materia prima y solución filmogénica

Porcentaje de rendimiento de materias primas	
Extracción de aceite de clavo de olor	5 %
Extracción de almidón de camote morado	8 a 10 %
Almidón de camote morado	
Porcentaje de humedad	9.85 %
Porcentaje de amilosa	14.14 %
Solución filmogénica	
pH	5.4

Propiedades mecánicas

En la Figura 2 se muestra el comportamiento de la tensión a la fractura en las formulaciones con diferente contenido de almidón y aceite de clavo de olor. En el eje X se muestran las diferentes concentraciones de aceite de clavo de olor (30, 45 y 60 mg/L), en el eje Z se observan las concentraciones de almidón de camote (2, 3.5 y 5 g) y en el eje Y la variable de respuesta (tensión a la fractura) en unidades de MPa.

La gráfica de sábana muestra un comportamiento diferente con la combinación de estos dos compuestos. La zona roja de la sábana refleja el punto más alto de tensión. Como se puede observar, este comportamiento lo dan las formulaciones de alto contenido de aceite de clavo con una baja concentración de almidón tomando como resultado 60 MPa.

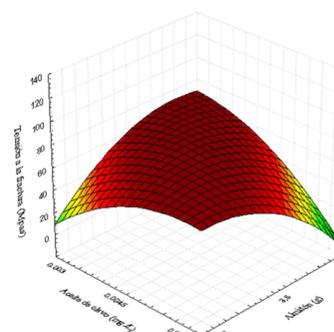


Figura 2. Tensión a la fractura en diferentes concentraciones de almidón y aceite de clavo de olor

En la Figura 3 se muestra el porcentaje de deformación en las diferentes formulaciones. Se puede observar en el comportamiento de la sábana que las formulaciones con mayor % E son aquellas que tienen una alta concentración de aceite y almidón (60 mg/L con 3.5 y 5 g); sin embargo, el porcentaje obtenido de deformación es demasiado bajo.

Romero C. en el 2016 reportó que en películas de almidón de maíz incorporando un aditivo, se crean fuertes interacciones por puentes de hidrógeno con el almidón, mejorando la tensión y el módulo de Young, pero a su vez afectando la flexibilidad de las cadenas de almidón disminuyendo el valor de deformación. Este comportamiento ha sido observado por otros investigadores en películas de almidón (Huang y col, 2004;2006; Chung y col, 2010; Müller y col, 2011). Haciendo referencia a la Figura 3, la región plástica (color verde) representa la deformación permanente. Si el material se ha estirado más allá de su límite elástico, este obtiene una deformación tal que no regresará a su forma original aun cuando se elimine la fuerza aplicada.

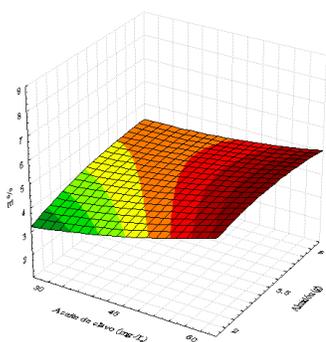


Figura 3. Porcentaje de deformación en las diferentes formulaciones

En la Figura 4 se observa el comportamiento del módulo de Young, el cual representa la rigidez de la película. Este valor tiene un comportamiento similar a la tensión a la fractura debido a que mientras más rígido sea un cuerpo más fuerza se requerirá para romperlo. Olivas y Barbosa en 2005 mencionan que para evitar que las películas a base de un biopolímero sean quebradizas, se puede adicionar un plastificante y que previo al estudio de propiedades mecánicas sean acondicionadas en humedades relativas (aproximadamente 50 %) para suavizar el material. El módulo de Young es constante independiente del esfuerzo siempre que no exceda de un valor máximo denominado límite elástico y es siempre mayor que cero.

Colorimetría

La película fue cortada con un diámetro 54 mm y tapada. Se registraron tres lecturas de tres repeticiones y se calculó el promedio. En la tabla 2 se puede observar la diferencia de color total en cada una de las formulaciones. Esto se debe principalmente a la adición del almidón, ya que vuelve

más espesa a la solución filmogénica y por lo tanto la película se vuelve menos traslúcida, recordando también que la incorporación de un aceite esencial en la formulación opacará a la película.

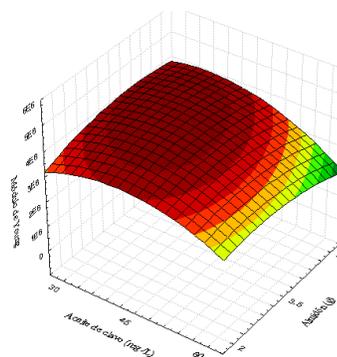


Figura 4. Comportamiento del módulo de Young en las diferentes formulaciones

Tabla 2. Diferencia de color total de la película seca.

Codificación	Almidón (g)	Aceite (mg/L)	Diferencia de color total
C1	0	0	88.90
F1	2	30	87.16
F2	2	45	86.91
F3	2	60	86.86
F4	3.5	30	86.33
F5	3.5	45	87.23
F6	3.5	60	87.10
F7	5	30	85.81
F8	5	45	85.67
F9	5	60	85.63

Solubilidad

En la Figura 5 se muestra la solubilidad de cada una de las formulaciones realizadas. Como se puede observar en la sábana, aquellas formulaciones con mayor cantidad de solutos obtuvieron menor solubilidad. Bertuzzi y col. en el 2006 mencionan que un aumento de la temperatura provoca una ligera disminución de la solubilidad y un aumento en la difusión del vapor de agua a través de la película.

Isotermas de adsorción

El desempeño de las películas se ven reflejado cuando son sometidas a distintas condiciones de

humedad relativa como en las isotermas de adsorción. Las Figuras 6 muestran las isotermas de adsorción a una temperatura constante de 30 °C. Los datos experimentales se muestran en puntos y la línea sólida muestra el ajuste utilizando el modelo de GAB, los datos se observan en la Tabla 3. Se puede observar que a medida que aumenta la a_w , el contenido de humedad en él equilibrio se ve incrementado. Sin embargo, el incremento de humedad es mayor al aumentar el contenido de almidón en la película y disminuye cuando se incrementa el aceite de clavo de olor en la formulación.

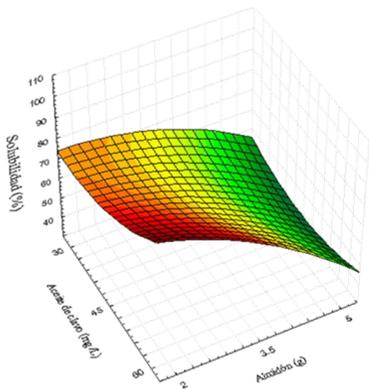


Figura 5. Solubilidad de las películas en distintas formulaciones de aceite de clavo de olor y almidón de camote morado.

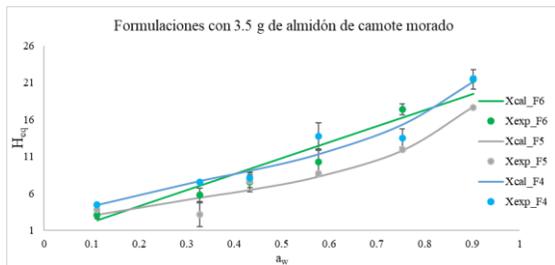


Figura 6. Isotermas de adsorción para las formulaciones **F4, F5 Y F6 (0.5 g de glicerol, 2 g de grenetina, 3.5 g de almidón y 30, 45 y 60 mg/L de aceite de clavo de olor)**

Romero (2016) menciona también que la adición de los componentes al momento de preparar la solución filmogénica puede cambiar el comportamiento ya que el primer compuesto incorporado será quien tenga mayor interacción con el agua incrementando así el valor de X_m .

Tabla 3. Parámetros de GAB estimados para las distintas formulaciones

Parámetros	Película	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
X_m		4.82	6.51	7.50	6.89	4.66	3.31	5.17	5.66
C		30.82	8.54	9.70	15.57	15.62	4.34	20.37	21.96
K		0.87	0.69	0.73	0.75	0.82	0.001	0.83	0.79
R^2		0.96	0.96	0.96	0.99	0.91	0.99	0.99	0.93

Permeabilidad al vapor de agua

Como podemos observar en la Figura 7 la película comestible con más baja permeabilidad 30 mg/L - 2 g y 60 mg/L -3.5 g reflejan un PVA= 1 E-8 g/m.s.Pa. Thakur en 2017 menciona que al incrementar el almidón en la formulación es posible tener un impacto en el espesor y a mayor espesor menos será la permeabilidad al vapor de agua, por otro lado, Paspuel en 2016 indica que las variaciones en el espesor de la película generan problemas en el desempeño de las propiedades mecánicas y propiedades de barrera ya que comprometen el desempeño del bioplástico.

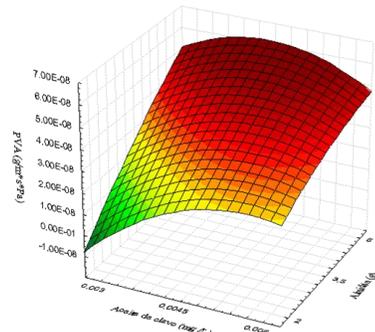


Figura 7. Comportamiento de la permeabilidad al vapor de agua.

Pruebas microbiológicas

En la tabla 4 se muestran los controles (C1 y C2) son explicados de la siguiente manera: C1: corresponde a la película formada a base de glicerol y grenetina, C2: corresponde a 10 µL de aceite de clavo de olor. En esa misma tabla se puede observar si cada una de las codificaciones mostraron una inhibición contra *Staphylococcus aureus*. Tomando como representación “+” como aquel que presentó inhibición y una “/” para demostrar que no existió inhibición del microorganismo, tomando en cuenta como: **S**: *Staphylococcus aureus*

Tabla 4. Codificación de las formulaciones para prueba microbiológica

Codificación	Almidón (g)	Aceite de clavo (mg/mL)	Inhibición
			S
C1	-	-	+
C2	-	-	/
F1	2	30	+
F2	2	45	+
F3	2	60	+
F4	3.5	30	+
F5	3.5	45	+
F6	3.5	60	+
F7	5	30	+
F8	5	45	+
F9	5	60	+

Para todas aquellas codificaciones que contienen aceite de clavo de olor se cumple el funcionamiento de agente antimicrobiano y demuestra que la película se vuelve una barrera fuerte contra microorganismos gram-negativos, esto debido a la alta concentración de eugenol (82 %) en el aceite de clavo de olor. Di Pasqua y col. en el 2007 midieron los cambios en la composición principal de ácidos grasos de la membrana celular en *Staphylococcus aureus*. Das y col. (2016) estudiaron el mecanismo de acción del eugenol frente a varios aislamientos de *Staphylococcus aureus* a partir de muestras de pus, incluyendo también *Staphylococcus aureus* resistente a la vancomicina. La actividad antimicrobiana del eugenol se puede atribuir a la presencia de un grupo hidroxilo libre en la molécula (Nazzaro y col, 2013). La mayor parte de la actividad antimicrobiana del eugenol es conferida por sus grupos hidroxilo libres (Laekeman y col., 1990) y en el pasado algunos autores plantearon la hipótesis de que el grupo hidroxilo en eugenol se une a las proteínas, evitando la acción enzimática (Burt, 2004; Wendakoon y Sakaguchi, 1993).

Conclusiones

La caracterización fisicoquímica demostró la estabilidad de las cadenas poliméricas que formaron la película comestible de almidón y gretina provocando mayor estabilidad, permitiendo mejorar la tensión a la fractura y disminuyendo la permeabilidad al vapor de agua, para las isoterma de adsorción se utilizó el modelo de GAB reflejando una humedad en el equilibrio al utilizar los dos componentes en concentraciones altas, finalmente la incorporación de aceite esencial de clavo demostró inhibición sobre *Staphylococcus aureus*.

Referencias

Ana Flávia Sampaio Paulo, Tahis Regina Baú, Elza Iouko Ida, Marianne Ayumi Shirai. (2021). Edible coatings and films with incorporation of prebiotics — A review, *Food Research International*. 148, 110629. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110629>.

Bertuzzi A, Castro F, Armada M y Gottifredi C. (2006). Water Vapor Permeability of Edible Starch Based Films. Elsevier Ltd. All rights reserved. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.07.016.

Burt S. (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods a review. *Int J Food Microbiol* 94:223–53.

Chung Y., Ansari, S., Esteves, L., Hayrapetyan, S., Giannelis, E. and Lai, H. (2010). *Carbohydrate*. 79, 391-396.

Das B, Mandal D, Dash SK, et al. (2016). Eugenol provokes ROS-mediated membrane damage-associated antibacterial activity against clinically isolated multidrug-resistant *Staphylococcus aureus* strains. *Infect Dis (Auckl)* 9:11.

Di Pasqua R, Betts G, Hoskins N, et al. (2007). Membrane toxicity of antimicrobial compounds from essential oils. *J Agric Food Chem* 55:4863–70.

Dunja Molnar, Dubravka Novotni, Mia Kurek, Kata Galić, Damir Iveković, Helena Bionda, Mario Ščetar. (2023). Characteristics of edible films enriched with fruit by-products and their application on cookies, *Food Hydrocolloids*. 135, 108191. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108191>.

Gargi Ghoshal, Shivani. (2022). Thyme essential oil nano-emulsion/Tamarind starch/Whey protein concentrate novel edible films for tomato packaging, *Food Control*, 138, 108990. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.108990>.

Henriette M.C. Azeredo, Caio G. Otoni, Luiz Henrique C. Mattoso. (2022). Edible films and coatings – Not just packaging materials, *Current Research in Food Science*. 5, 1590-1595. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2022.09.008>.

Hernández y col, (2008). Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán.

Huang, M. Gao, J. Y Ma, X. 2004. Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*. 45, 7017-7023.

Huang M., Yu, J. y Ma, X. 2006. High mechanical performance MMT-urea and formamide plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocomposites. *Carbohydrate*. 63, 393-399.

Inyoung Choi, Dongchan Shin, Ji Sou Lyu, Jung-Soo Lee, Hong-geon Song, Mi-Nam Chung, Jaejoon Han. (2022). Physicochemical properties and solubility of sweet potato starch-based edible films. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, 100867. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100867>.

Laekeman G, Van Hoof L, Haemers A, et al. (1990). Eugenol a valuable compound for in vitro experimental research and worthwhile for further in vivo investigation. *Phytother Res* 4:90–6.

Laras Putri Wigati, Ata Aditya Wardana, Fumina Tanaka, Fumihiko Tanaka. (2022). Edible film of native jicama starch, agarwood Aetoxylon Bouya essential oil and calcium propionate: Processing, mechanical, thermal properties and structure. *International Journal of Biological Macromolecules*, 209, Part A, 597-607. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.021>.

Lucio Ballesteros-Mártinez, Carmen Pérez-Cervera, Ricardo Andrade-Pizarro. (2020). Effect of glycerol and sorbitol concentrations on mechanical, optical, and barrier properties of sweet potato starch film. *NFS Journal*, 20, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.nfs.2020.06.002>.

Morrison y Lagnelet. (1983). Procedimiento colorimétrico mejorado para determinar la amilosa aparente y total en cereales y otros almidones. *Journal Cereal Science*. 1:(PP.19-35).

Müller C. M. O.; Laurindo, J. B.; Yamashita, F. (2011). Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. *Ind. Crops and Prod.* 33(3):605-610.

Norma ASTM D882. (2002). Propiedades de tracción de láminas plásticas finas. Sociedad Americana de Pruebas y Materiales. Estados Unidos.

Norma ASTM E96. (2010). Transmisión de materiales de vapor de agua. Sociedad Americana de Pruebas y Materiales. Estados Unidos.

Nazzaro F, Fratianni F, De Martino L, et al. (2013). Effect of essential oils on pathogenic bacteria. *Pharmaceuticals (Basel)* 6:1451–74.

Norma ASTM E104. (2002). Mantenimiento de la humedad relativa constante mediante soluciones

acuosas. Sociedad Americana de Pruebas y Materiales. Estados Unidos

Olivas G. I. and Barbosa-Cánovas, G. V. (2005). Edible coatings for fresh-cut fruits. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 45(7), 657-670. <https://doi.org/10.1080/10408690490911837>

Palma H, Salgado R, Páramo D, Vargas A y Meza M. (2017). Caracterización parcial de películas biodegradables elaboradas con almidón de plátano y proteínas séricas de la leche. *Acta Universitaria*, 27(1), 26-33. <http://doi:10.15174/au.2017.1215.016/jssas.2017.09.005>

Paspuel, A. (2016). Caracterización de un Bioplástico de Almidones de Maíz y Yuca con Antocianinas de Repollo Morado (*Bassica oleracea*) como potencial indicador de pH. Tesis para obtener el grado de licenciatura. Zamorano, Honduras. Noviembre, 2016.

Rajat Suhag, Nishant Kumar, Anka Trajkovska Petkoska, Ashutosh Upadhyay. (2020). Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review, *Food Research International*, 136, 109582. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109582>.

Romero C. (2016). Efecto del contenido de amilosa en la estructura y las propiedades funcionales del almidón adicionadas con nanopartículas. Tesis para obtención de grado de doctorado. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Querétaro (IPN).

Romina Farajpour, Zahra Emam Djomeh, Sohrab Moeini, Hamid Tavakolipour, Shila Safayan. (2022). Structural and physico-mechanical properties of potato starch-olive oil edible films reinforced with zein nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 149, 941-950. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.175>

Shima Jafarzadeh, Abdorreza Mohammadi Nafchi, Ali Salehabadi, Nazila Oladzad-abbasabadi, Seid Mahdi Jafari. (2021). Application of bio-nanocomposite films and edible coatings for extending the shelf life of fresh fruits and vegetables, *Advances in Colloid and Interface Science*. 291, 102405. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102405>.

Thakur R, Saberi B, Pristijono P, Golding J, Stathopoulos C, Scarlett C, Bowyer Zou, G. Song, X. Chen, F y Shen, Z. (2017). Physical and structural characterization of edible films made with zein and corn- wheat starch. *Production and hosting by Elsevier B.V.* on behalf of King Saud University.

Tian Jiang, Shuxin Ye, Wei Liao, Muci Wu, Jingren He, Nuno Mateus, Hélder Oliveira. (2022). The botanical profile, phytochemistry, biological activities and protected-delivery systems for purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.): An up-to-date review, *Food Research International*, 161,

2022, 111811.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111811>.

Wendakoon CN, Sakaguchi M. (1993). Combined effect of sodium chloride and clove on growth and biogenic amine formation of *Enterobacter aerogenes* in mackerel muscle extract. *J Food Protect* 56:410–13.

Xinyu Sun, Jiao Wang, Mengna Dong, Hui Zhang, Lihua Li, Li Wang. (2022). Food spoilage, bioactive food fresh-keeping films and functional edible coatings: Research status, existing problems and development trend, *Trends in Food Science & Technology*. 119, 122-132.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.12.004>.

Yue Zhou, Xuehui Wu, Jiahui Chen, Junhua He. (2021). Effects of cinnamon essential oil on the physical, mechanical, structural and thermal properties of cassava starch-based edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 184, 574-583.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.067>.

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ABSORCIÓN EN EL ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL A NIVEL INDUSTRIAL CONSIDERANDO DIFERENTES SOLVENTES

ABSORPTION PROCESS OPTIMIZATION FOR NATURAL GAS SWEETENING AT INDUSTRIAL LEVEL CONSIDERING DIFFERENT SOLVENTS

Luis Roberto Rebolledo Frannyo^a, Jorge Arturo Romero Bustamante^{b*}, Eliseo Hernández Martínez^a, Miguel Ángel Gutiérrez Limón^b, Miguel Ángel Morales Cabrera^a
*jorgeromero71807@gmail.com

^aFacultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, México.

^bDepartamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

Received October 09, 2022; Revised: November 24, 2022; Accepted November 25, 2022

Resumen

En este trabajo se realizó la optimización del proceso de absorción con MDEA de una planta de endulzamiento de gas natural a nivel industrial. Mediante una simulación validada con datos reales de planta, se evaluaron diferentes aminas y mezclas de aminas, donde alternativas como MDEA-DEA y MDEA-PZ presentaron menor consumo energético en relación con la cantidad de gases ácidos removidos. Se realizó un análisis de sensibilidad, encontrando que la temperatura y flujo volumétrico de amina y la presión del absorbedor tienen efectos significativos sobre la concentración de gases ácidos y el requerimiento energético. La optimización del proceso se realizó con la información de tres casos utilizando los parámetros sensibles. Los resultados mostraron una reducción del 15.84% consumo energético global de la planta, las condiciones de operación óptimas halladas fueron 37.5 m³/h de flujo y 40°C de amina y 5883.99 kPa de presión en el absorbedor. Como alternativas de solvente se encontró que usando MDEA-DEA y MDEA-PZ existe una reducción del consumo energético global de 4.64% y 4.16% respectivamente. Se encontró que las condiciones de operación óptimas fueron 36 m³/h, 40°C y 6374.32 kPa para el caso de MDEA-DEA y 36.5 m³/h, 45.42°C y 6864.65 kPa para el caso de MDEA-PZ.

Palabras clave: optimización, absorción, endulzamiento de gas, aminas, Aspen Hysys

Abstract

In this work, the optimization of absorption process with MDEA of a natural gas sweetening plant at industrial level was carried out. Through a validated simulation with real plant data, different amines and amine mixtures were evaluated, where alternatives such as MDEA-DEA and MDEA-PZ exhibited low energy consumption in relation to the amount of removed acid gases. A sensitivity analysis was performed, showing that the amine temperature and volumetric flow rate, and the absorber pressure have significant effects on the concentration of acid gases and the energy requirement. The optimization of the process was performed with information from three cases using the sensitive parameters. The results showed a 15.84% reduction in the overall energy consumption of the plant, the optimum operating conditions found were 37.5 m³/h and 40°C of amine and pressure of 5883.99 kPa in the absorber. As solvent alternatives we found that using MDEA-DEA and MDEA-PZ reduced overall energy consumption by 4.64% and 4.16%, respectively. It was found that the optimum operating conditions were 36 m³/h, 40°C and 6374.32 kPa for MDEA-DEA and 36.5 m³/h, 45.42°C and 6864.65 kPa for MDEA-PZ.

Keywords: optimization, absorption, gas sweetening, amines, Aspen Hysys

Introducción

El calentamiento global, entre otros problemas ambientales, ha llevado a las principales potencias mundiales a emprender una transición energética, con la cual se busca el desarrollo e implementación de energías limpias y que generen un menor número de emisiones de gases de efecto invernadero. Ante esta situación, el consumo de gas natural se ha elevado considerablemente, esto debido a que al quemarse genera 50% menos emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con otros combustibles fósiles (Gürsan y de Gooyert, 2020). Así mismo, el gas natural es uno de los combustibles que presenta una mayor eficiencia para la producción de energía eléctrica en relación con otros hidrocarburos utilizados como combustibles (Nakicenovic *et al.*, 2000). Aproximadamente, más del 80% del gas natural está compuesto por metano, dentro del otro 20% se contienen impurezas como el ácido sulfhídrico (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2), los cuales deben ser eliminados debido a que son tóxicos para la salud humana y el medio ambiente, reducen el poder calorífico del gas y pueden favorecer problemas de corrosión (Faramawy *et al.*, 2016). Existen diversas técnicas a través de las cuales se puede llevar a cabo la eliminación de gases ácidos entre las que se encuentran la absorción, el empleo de membranas, la adsorción y operaciones criogénicas, donde la absorción es la técnica con mayor uso a escala industrial (Mirzaei *et al.*, 2015). Para llevar a cabo el proceso de absorción y eliminar los gases ácidos de corriente de gas natural se tienen dos grupos de solventes, físicos y químicos, de los cuales, los solventes químicos son los más empleados, entre ellos destacan las aminas (Chu *et al.*, 2017). Las aminas son derivados orgánicos del amoniaco, en su estructura poseen un grupo hidroxilo y uno o más grupos alquilo o arilos enlazados al átomo de nitrógeno (particularmente las alcanolaminas) y poseen una alta afinidad hacia los gases ácidos como el CO_2 y H_2S (Wade, 2011).

Entre las alternativas pueden encontrarse varios tipos de alcanolaminas que se han utilizado en procesos de absorción como la etanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) o piperazina (PZ), entre otras (Mokhatab *et al.*, 2015; GPSA, 2004). El empleo de estos solventes lleva consigo a un proceso de absorción reactiva, que se caracteriza por poseer un alto calor de reacción, lo cual implica una cantidad significativa de energía para lograr su regeneración. En ese sentido, diversos estudios se han enfocado en analizar el efecto del solvente en la cantidad de energía utilizada en el proceso. Por ejemplo, Zare Aliabad y Mirzaei (2009) reportaron una mayor absorción de CO_2 con el empleo de MDEA al combinarse con aminas como MEA y DEA. Jaafari *et*

al. (2017) reportaron que la MDEA puede mezclarse con un activador para aumentar la velocidad de reacción de la amina y en consecuencia aumentar su eficiencia en la eliminación de CO_2 . Así mismo, Zahid (2020) analizaron mezclas de MDEA con aminas secundarias y terciarias, encontrando que la evaluación de las diferentes mezclas puede favorecer la reducción energética. No obstante, realizar este tipo de estudios experimentales suele presentar limitaciones respecto a los tiempos y costos de operación.

En ese sentido, como complemento se ha desarrollado el estudio de plantas de procesos mediante el modelado matemático y la simulación computacional (Martínez *et al.* 2000). La simulación es una herramienta muy útil dado que posee numerosas ventajas principalmente el poder evaluar diferentes condiciones operativas, lo que puede traducirse como ahorro de tiempo y recursos por diseños experimentales. Asimismo, el modelado y simulación de procesos permiten el desarrollo de estudios más complejos como el control y la optimización. Por ejemplo, Dashti *et al.* (2015) realizaron un estudio a través simulaciones en Aspen Hysys mediante el cual determinaron valores óptimos de flujo volumétrico de amina y temperatura de alimentación de amina para un proceso de endulzamiento de gas. Los resultados mostraron que para alimentaciones con alto contenido de CO_2 , la mezcla de MDEA y MEA es recomendable debido a que logran una mayor absorción, baja tasa de corrosión, bajas pérdidas de vaporización, y menores flujos volumétricos. Sulaiman *et al.* (2018) realizaron la simulación y optimización de una unidad de endulzamiento de gas natural través de Aspen Hysys. Como resultado concluyeron que es posible mejorar el porcentaje de eliminación y la energía requerida de regeneración con menores flujos de amina. Recientemente, Zhu *et al.* (2021) llevaron a cabo la optimización de una unidad endulzadora a través del uso de un algoritmo evolutivo diferencial mediante la interconexión entre Visual Basic con Aspen Hysys, Los resultados muestran una reducción de costos operativos del 6.53% y un incremento de 66.59% de las utilidades.

A través de los trabajos mencionados, se presentaron alternativas que consideran diversas aminas para el endulzamiento de gas natural, así como condiciones de operación óptimas que mejoran la operación y reducen el consumo energético. Sin embargo, estos estudios suelen realizarse de forma independiente, lo cual limita su aplicación. Por consiguiente, la propuesta del presente trabajo consiste en evaluar diferentes alternativas de aminas, particularmente mezclas de aminas que consisten en MDEA-DEA y MDEA-PZ, además del planteamiento de la

optimización del proceso a través de la manipulación de variables como el flujo volumétrico, la temperatura de alimentación de la amina a la torre absorbidora y la presión de la torre absorbidora con el objetivo de reducir el consumo energético global.

Metodología

Descripción planta caso de estudio

La planta de endulzamiento de gas natural consta de varias unidades de operación, principalmente de torres de absorción, torres de regeneración e intercambiadores de calor. (Abdulrahman y Sebastine, 2013). La planta del caso de estudio procesa una corriente de gas ácido de 42343.63 kg/h, a partir de la cual se obtiene el gas dulce que es enviado a una unidad criogénica. Por otro lado, los compuestos azufrados son enviados a una unidad recuperadora de azufre. La torre absorbidora consta de 24 etapas, por parte inferior ingresa la alimentación de gas ácido a 34°C, mientras que la corriente de amina pobre ingresa por la etapa superior a 46°C con una fracción másica de 50% MDEA y 50% H₂O. Para el caso de la torre regeneradora, consta de 20 etapas, operando a una presión de 147.1 y 176.52 kPa del condensador y rehervidor respectivamente. Por otra parte, la planta posee un intercambiador de calor de tubos y coraza, y dos aerofriadores. El diagrama general de la planta de endulzamiento se muestra en la Figura 1. El gas ácido ingresado a la planta endulzadora proviene de pozos y yacimientos de la cuenca del estado del Veracruz, y su composición promedio se encuentra reportada en la Tabla 1.

Simulación y validación de la planta

La simulación en estado estacionario de la planta endulzadora se realizó en Aspen Hysys v10 con las condiciones reportadas por la planta. Las columnas absorbidora y regeneradora fueron modeladas con el método de eficiencias y su resolución se llevó a cabo con el método de *Modified HYSYM Inside-Out*. Los modelos termodinámicos utilizados fueron: a) Pitzer empleado para el cálculo de coeficientes de actividad de la fase líquida del equilibrio líquido-vapor, b) Peng-Robinson para el cálculo de los

coeficientes de fugacidad de la fase vapor y c) *Electrolyte NRTL (e-NRTL)* debido a la presencia de iones y electrolitos dentro del proceso reactivo. La validación de la simulación se llevó a cabo mediante la comparación entre los datos proporcionados de la planta real y los datos obtenidos de la simulación. Para ellos, se compararon los flujos, temperaturas y composiciones de las corrientes y se cuantificó el porcentaje de error relativo.

Tabla 1. Composición del gas natural de alimentación de planta endulzadora de gas.

Componente	Formula	% molar
Metano	CH ₄	82.87
Etano	C ₂ H ₆	6.64
Propano	C ₃ H ₈	3.01
Isobutano	C ₄ H ₁₀	0.53
N-Butano	C ₄ H ₁₀	1.18
Isopentano	C ₅ H ₁₀	0.42
N-Pentano	C ₅ H ₁₀	0.45
N-Hexano	C ₆ H ₁₂	0.27
Nitrógeno	N ₂	0.99
Dióxido de carbono	CO ₂	2.15
Ácido sulfhídrico	H ₂ S	1.50

Análisis de diferentes aminas

Se realizó la simulación de la planta con las condiciones operativas definidas empleando diferentes aminas disueltas en agua en composiciones másicas sugeridas por Mokhatab *et al.* (2015) y mezclas de aminas sugeridas en Zare Aliabad y Mirzaei (2009) y Matib y Zoubida (2018):

- 50% MDEA (condición base)
- 50% DGA
- 25% DEA
- 30% Diisopropanolamina (DIPA)
- 47%-3% MDEA-MEA
- 45%-5% MDEA-DEA
- 48%-2% MDEA-PZ

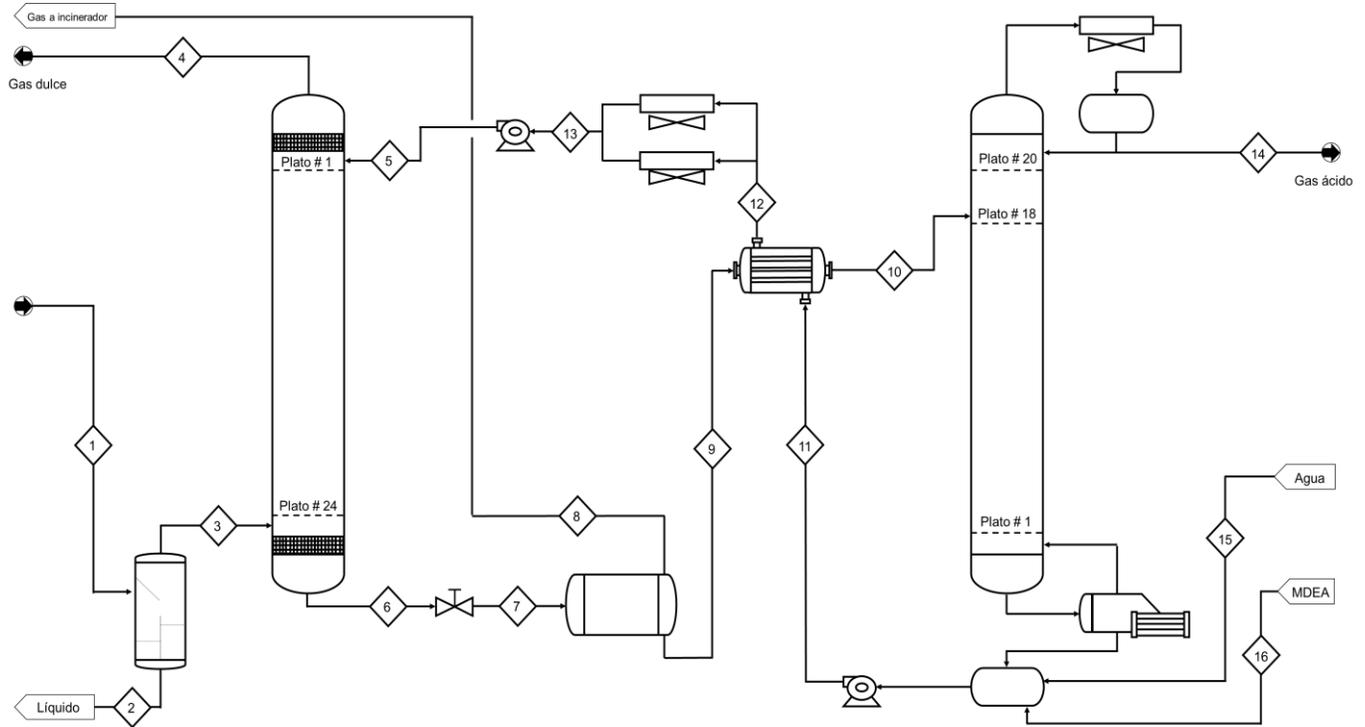
Esto con la finalidad de determinar cuál de las alternativas permite una mejora en la energía requerida por cada mol de gas ácido removido.

Análisis de sensibilidad

Así mismo, se realizaron más de 180 simulaciones para cada tipo de amina variando ciertas condiciones

de operación en la columna de absorción. Las variables consideraras para su análisis fueron el flujo volumétrico con variaciones en un rango de 33 a 48 m³/h, la temperatura de la amina pobre en un rango de 40 a 55°C (Zahid, 2020), la presión de operación de la columna absorbidora en un rango de 2940 a

7845 kPa (Dashti *et al.*, 2015) y la temperatura de alimentación amina rica a la torre regeneradora en un rango de 75 a 100°C. Esto con la finalidad de determinar cuáles variables presentan un efecto significativo en la eliminación de gases ácidos en la corriente de gas dulce.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Flujo molar (kmol/h)	2095	0	2095	2034.48	1263.43	1324.77	1324.77	2.39	1322.37	1322.37	1263.43	1263.43	1263.43	64.92	5.98	0
Temperatura (°C)	34	34	34	47.65	43.92	53.78	54.79	54.79	54.79	87.47	119.56	88.09	42.96	33	42	30
Presión (kPa)	6861.71	6861.71	6861.71	6761.68	6761.68	6861.71	537.40	537.40	537.40	530.53	290.27	290.27	290.27	147.1	242.22	196.33
CH ₄	0.8287	0.8287	0.8287	0.8526	0	0.0014	0.0014	0.7194	0.0001	0.0001	0	0	0	0.0023	0	0
C ₂ H ₆	0.0664	0.0664	0.0664	0.0682	0	0.0001	0.0001	0.0727	0	0	0	0	0	0.0004	0	0
C ₃ H ₈	0.0301	0.0301	0.0301	0.0309	0	0	0	0.0254	0	0	0	0	0	0.0001	0	0
C ₄ H ₁₀	0.0053	0.0053	0.0053	0.0054	0	0	0	0.0053	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₄ H ₁₀	0.0118	0.0118	0.0118	0.0121	0	0	0	0.0082	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₅ H ₁₀	0.0042	0.0042	0.0042	0.0035	0	0.0012	0.0012	0.0138	0.0012	0.0012	0	0	0	0.0246	0	0
C ₅ H ₁₀	0.0045	0.0045	0.0045	0.0046	0	0	0	0.0027	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₆ H ₁₂	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0	0	0	0.0013	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	0	0.0018	0.8646	0.8218	0.8218	0.0244	0.8233	0.8233	0.8646	0.8646	0.8646	0.0347	1	0
N ₂	0.0099	0.0099	0.0099	0.0101	0	0	0	0.0121	0	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0.0215	0.0215	0.0215	0.0075	0.0004	0.0227	0.0227	0.0724	0.0226	0.0226	0.0004	0.0004	0.0004	0.4551	0	0
H ₂ S	0.015	0.015	0.015	0	0.0002	0.0238	0.0238	0.0418	0.0238	0.0238	0.0002	0.0002	0.0002	0.4825	0	0
C ₅ H ₁₃ NO ₂	0	0	0	0	0.1348	0.1285	0.1285	0	0.1287	0.1287	0.1348	0.1348	0.1348	0	0	1

Figura 1. Diagrama de planta endulzadora de gas natural con aminas.

Planteamiento del problema de optimización

La optimización se realizó con el objetivo de minimizar el consumo energético global de la planta, para lo cual fue necesario obtener funciones que relacionaran las variables de operación significativas obtenidas del análisis de sensibilidad con la energía total utilizada. Debido a la naturaleza no lineal del proceso, la interacción de las especies involucradas y las reacciones llevadas a cabo en el proceso de absorción, se propuso realizar una regresión no lineal multivariable para considerar el efecto de estas variaciones. La regresión multivariable se realizó mediante el software Minitab, donde se consideró los datos obtenidos de las simulaciones para los diferentes casos de aminas, únicamente aquellas que mostraran un mejor rendimiento energético. La formulación general del problema de optimización se basa en la propuesta de aproximación polinómica compleja multilínea, que se encuentra reportada por Jiang *et al.* (2014). En ese sentido, el problema de optimización planteado se muestra en la Ec. 1

$$\begin{aligned} \min E &= \alpha_1 P_1^{w_1} + \alpha_2 P_2^{w_2} + \alpha_3 P_3^{w_3} \dots + \alpha_n P_n^{w_n} \\ \text{s.a.} \quad f(P_1, \dots, P_n) &\leq 4 \text{ ppm } H_2S \\ f(P_1, \dots, P_n) &\leq 3\% \text{ vol. } CO_2 \\ P_1, \dots, P_n &\geq 0 \end{aligned} \quad (1)$$

donde E es la energía requerida, n la cantidad de variables significativas consideradas, $P_{1, \dots, n}$ cada variable significativa considerada, $\alpha_{1, \dots, n}$ y $w_{1, \dots, n}$ los coeficientes obtenidos a partir de la regresión multivariable. Como restricciones se consideraron las especificaciones de la calidad del gas en función de las variables significativas en el proceso y las limitaciones físicas de las condiciones operacionales consideradas. Para la solución del problema de optimización se utilizó el método del gradiente generalizado reportado por Edgar *et al.* (2001).

Resultados y Discusión

Los resultados de la simulación se compararon con los parámetros reportados por la planta en la Tabla 2.

Se puede apreciar que las corrientes de salida del proceso, las fracciones mol y los flujos molares obtenidos reproducen satisfactoriamente los datos de la planta industrial.

Al calcular el porcentaje de error relativo para los flujos totales, la temperatura y presión de la columna de absorción y las fracciones de los componentes en los flujos se obtuvieron valores menores al 5%, lo que implica un 95% de confiabilidad de la simulación. Al evaluar la cantidad de gases ácidos removidos (H_2S y CO_2) utilizando las diferentes aminas, en la Figura 2 se muestra la energía requerida por cada mol de gas ácido removido. Se encontró que las mezclas MDEA-DEA y MDEA-PZ son las que presentan rendimientos cercanos a lo reportado con MDEA. Específicamente, la MDEA-PZ presenta la mejor relación, lo cual se puede atribuir a la presencia de la PZ añadida, debido a los dos grupos amino que posee, aumentando la basicidad de la mezcla y en consecuencia permitiendo una protonación más rápida del grupo amino, lo que con lleva a un aumento de la absorción.

Tabla 2. Resultados de la simulación comparados con datos de planta real.

Parámetro	Gas dulce		% error relativo	Gas ácido		% error relativo
	Planta	Simulación		Planta	Simulación	
Flujo Total (kmol/h)	2036.240	2035.190	0.051	64.630	64.600	0.046
Temperatura (°C)	46.960	49.270	4.919	33.000	33.000	0.000
Presión (kPa)	6809.730	6761.680	0.705	139.250	146.100	4.919
Componente	Fracción mol		% error relativo	Fracción mol		% error relativo
	Planta	Simulación		Planta	Simulación	
CH ₄	0.852	0.852	0.000	0.002	0.002	0.000
H ₂ O	0.001	0.001	0.000	0.035	0.034	2.941
CO ₂	0.007	0.007	0.000	0.476	0.458	3.781
H ₂ S	3.8 ppm	3.8 ppm	0.000	0.485	0.484	0.206

A pesar de que la mezcla MDEA-DEA presenta un valor mayor de energía requerida, se encontró que permite eliminar mayor cantidad de gases ácidos en contraste con la MDEA, esto puede ser debido a que, al añadir la DEA, se incrementa la reactividad de la mezcla. Gracias a su estructura química existe

formación de carbamato, reacción que es más rápida que la hidrólisis del CO_2 , vía por la cual la MDEA absorbe el CO_2 . Para los casos donde se utiliza DIPA, DEA, MDEA-MEA y DGA se encontró que la relación es al menos 200 veces mayor en contraste con los casos de MDEA-PZ, MDEA y MDEA-DEA, lo cual sugiere un gasto energético mayor debido a su alto calor de reacción. En ese sentido, para los análisis posteriores solo se consideraron los casos de MDEA, MDEA-PZ y MDEA-DEA. Cabe mencionar que en estos tres casos se logra cumplir con las especificaciones de gas dulce las cuales son de menos de 4 ppm de H_2S y menos de 3% en volumen de CO_2 .

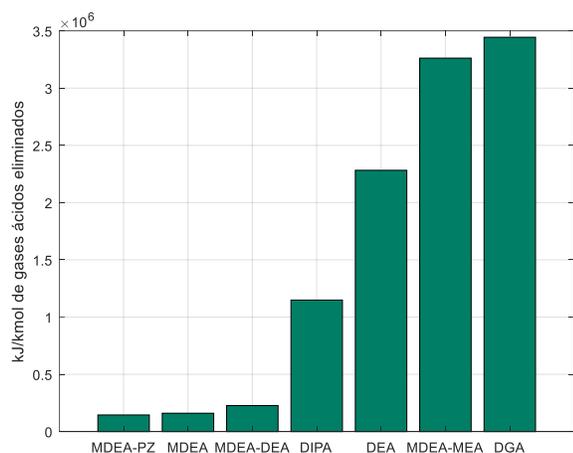


Figura 2. Consumo energético en el rehervidor por cada kmol de gas ácido eliminado para cada caso.

Tomando como base la amina utilizada por la planta y las alternativas con buenos rendimientos, se realizó el análisis de sensibilidad de las variables que pueden tener un efecto significativo en la eliminación de gases ácidos. Se realizó un análisis de varianza para determinar si el efecto de alguna variable es significativo. En la Tabla 3 se reportan los valores P para cada variable, donde se puede apreciar que las variables que se identificaron como grados de libertad para optimizar el proceso de absorción son la temperatura y flujo volumétrico de amina pobre, así como la presión de la columna. Esto se puede atribuir a que variables como la temperatura de amina pobre y la presión de absorción impactan principalmente en los equilibrios de fases. Asimismo, una disminución de la temperatura de amina pobre impacta en la calidad de gas dulce mejorando la solubilidad de los

gases en la amina. Por otro lado, el flujo volumétrico participa tanto en la parte regenerativa como en la absorción de gases ácidos, ya que de esta variable depende la cantidad de moléculas disponibles para estar en contacto con el gas, generando una mayor o menor concentración a la salida e igual dependerá la cantidad de materia que es alimentada a la torre regeneradora y con ello el requerimiento energético.

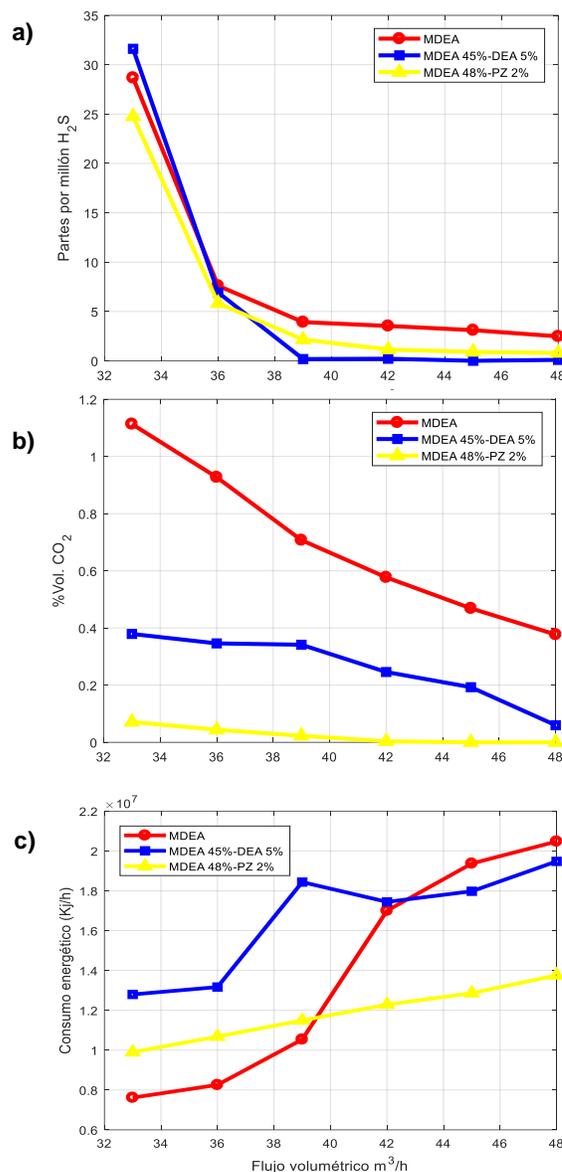


Figura 3. Efecto del flujo volumétrico en, a) contenido de H_2S a la salida. b) contenido de CO_2 a la salida y c) consumo energético del rehervidor.

Tabla 3. Valores P obtenidos de análisis de sensibilidad.

	H ₂ S en gas dulce	CO ₂ en gas dulce	Requerimiento energético
Flujo volumétrico	1.43x10 ⁻⁸	0.0510	0.0147
Temperatura amina pobre	0.0061	0.0084	0.0772
Presión	0.1852	0.0005	---
Temperatura de alimentación regeneradora	---	---	0.0502

En ese sentido se realizó el análisis de sensibilidad para estas tres variables. En la Figura 3 se muestra el efecto del flujo volumétrico de amina sobre el contenido de H₂S y CO₂ en el gas dulce, así como en el requerimiento energético del rehervidor de la torre regeneradora. En las Figura 3a se observa que un aumento en el flujo volumétrico disminuye la cantidad de H₂S, esto se puede atribuir al aumento de moléculas de amina disponibles para reaccionar y capturar H₂S. Cabe señalar que entre los 3 solventes evaluados no se observa una diferencia significativa, pues las características fisicoquímicas de las aminas son similares. En la Figura 3b se muestra que el solvente MDEA-PZ presenta un mejor rendimiento para retirar el CO₂ en el gas dulce, esto se puede atribuir a que existen más moléculas disponibles en contacto con la corriente gaseosa, aumentado de esta manera la transferencia de materia de gases ácidos hacia la solución de amina (Tao y Chen, 2006). No obstante, el aumentar el flujo de entrada implica un mayor consumo energético (Figura 3c). Esto es debido a que se requiere regenerar mayor cantidad de solvente. Se observa que la mezcla MDEA-PZ requiere menor consumo energético. Posteriormente, se analizó la influencia de la temperatura de entrada de la amina.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4, en general disminuir la temperatura favorece la absorción del CO₂ y el H₂S, pues se favorece la solubilidad de los gases ácidos en la amina. Esto es menos evidente en la Figura 4b, ya que existe una competencia entre la solubilidad y los efectos cinéticos de la reacción (Al-Lagtah *et al.*, 2015). Por otro lado, en la Figura 4c se puede observar que no existe influencia significativa de la temperatura de entrada de la amina al absorbedor sobre el requerimiento energético, esto debido a que no

influye directamente en la etapa regenerativa que es el proceso de mayor consumo de energía.

Considerando la presión de la columna, debido a que su aumento está directamente relacionado a un aumento en los costos operativos, puesto que el proceso de absorción se caracteriza principalmente por operar a bajas temperaturas y altas presiones, solo se analizó el efecto sobre el contenido de H₂S y CO₂ en la corriente de gas dulce. En la figura 5 se observa que un aumento en la presión de operación conduce a una mayor absorción del H₂S y CO₂, lo cual se refleja en un menor contenido de dichos gases. Esta tendencia es apreciable para las tres aminas, específicamente para los casos de MDEA-DEA y MDEA-PZ su efecto sobre la cantidad de H₂S en el gas dulce muestra una tendencia exponencial de incremento. Esto puede estar relacionado a la reducción de las presiones parciales de los gases ácidos en el equilibrio. Con base en lo mostrado en las figuras 5a a la 5b, para los tres casos, una presión de 7845 kPa proporciona mayor eliminación de gases ácidos de la corriente de gas dulce, pero esto implica un mayor trabajo por parte de la bomba de alimentación de amina.

De acuerdo con lo anterior, se observa que es posible operar a presiones menores de 7845 kPa y cumplir con las especificaciones de gases ácidos. Para el caso de MDEA es posible operar a 6864 kPa, para MDEA-DEA a 5883 kPa y para MDEA-PZ 4903 kPa. Como es posible apreciar, en los análisis de sensibilidad la relación de las tres variables en función con la cantidad de gases ácidos removidos y el requerimiento energético es no lineal. Para evitar perder información importante de los análisis se realizaron regresiones no lineales multivariable a partir de los datos de las simulaciones considerando las 3 aminas de buen desempeño (MDEA, MDEA-DEA y MDEA-PZ) y las 3 variables que influyen significativamente en el proceso de absorción (flujo volumétrico de amina, temperatura de amina y presión de la columna de absorción). De esta forma se obtuvieron las ecuaciones que relacionan a las variables con el requerimiento energético, mismas que forman parte de los planteamientos de optimización mostrados en las Ecs. (2) a (4).

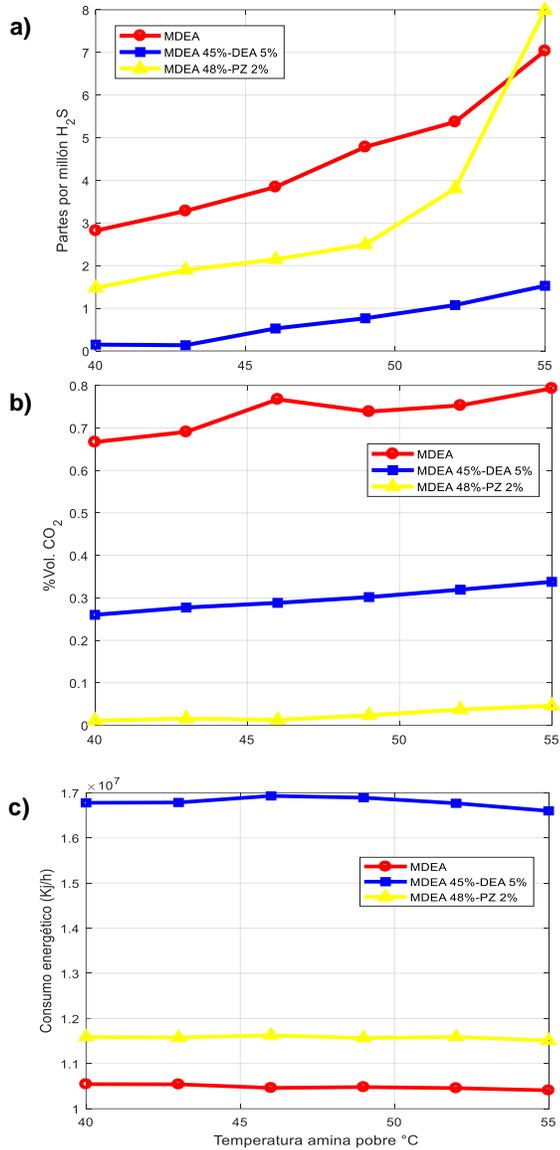


Figura 4. Efecto de la temperatura del solvente en, a) contenido de H₂S a la salida, b) contenido de CO₂ a la salida y c) consumo energético del rehervidor.

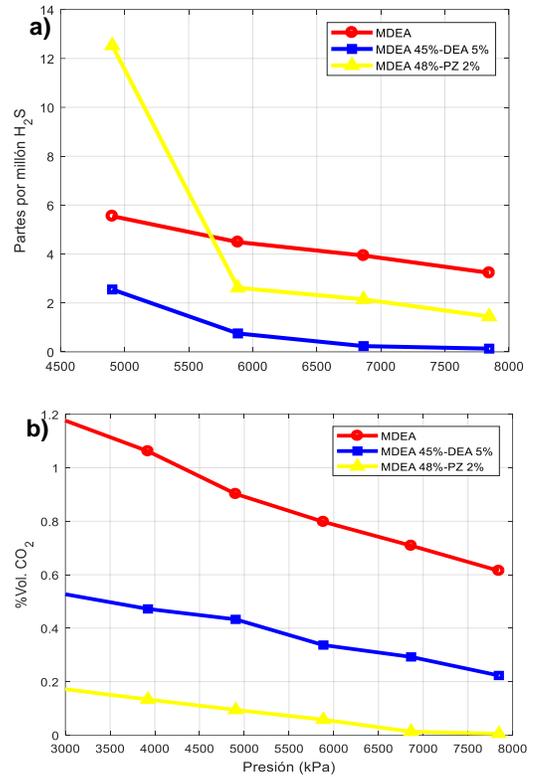


Figura 5. Efecto de la presión de la columna de absorción en, a) contenido de H₂S a la salida, b) contenido de CO₂ a la salida.

Planteamiento de optimización en la columna de absorción que emplea MDEA:

$$\begin{aligned} \min E &= 0566083F^{4.5} + 0056592T^{4.5} + 0003316P^{4.5} \\ \text{s.a. } &(-0237386F + 0292549T - 0034379P)^{2.5} \leq 4 \text{ ppm } H_2S \\ &-0.0168406F + 0.0341124T - 0.0039026P \leq 3\% \text{ vol. } CO_2 \\ &T \geq 40^\circ C \\ &F \geq 30 \text{ m}^3 / h \\ &P \geq 60 \text{ kgf} / \text{cm}^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Planteamiento de optimización en la columna de absorción que emplea MDEA-DEA:

$$\begin{aligned}
 \min E &= 99055F^2 - 652T^{2.5} - 2172P^2 \\
 \text{s.a.} \quad e^{-0.0236399F + 0.0307609T - 0.0050772P} &\leq 4 \text{ ppm } H_2S \\
 -0.0016094F + 0.0132674T - 0.0049156P &\leq 3\% \text{ vol. } CO_2 \\
 T &\geq 40^\circ C \\
 F &\geq 30 \text{ m}^3 / h \\
 P &\geq 60 \text{ kgf} / \text{cm}^2
 \end{aligned} \tag{3}$$

Planteamiento de optimización en la columna de absorción que emplea MDEA-PZ:

$$\begin{aligned}
 \min E &= 327307F - 23828T - 3609P \\
 \text{s.a.} \quad \frac{1}{2} e^{-0.191624F + 0.276203T - 0.050991P} &\leq 4 \text{ ppm } H_2S \\
 -0.0000538F^2 + 0.0000887T^2 - 0.0000152P^2 &\leq 3\% \text{ vol. } CO_2 \\
 T &\geq 40^\circ C \\
 F &\geq 30 \text{ m}^3 / h \\
 P &\geq 60 \text{ kgf} / \text{cm}^2
 \end{aligned} \tag{4}$$

La gran mayoría de las expresiones mostradas presentan una forma no lineal, la cual representa la relación entre las variables de respuesta y de decisión, y que se ajustan de manera satisfactoria a los datos. Estas formulaciones fueron resueltas para obtener los parámetros óptimos de operación del proceso de absorción.

Los resultados de la optimización se muestran en la Tabla 4, se pueden observar los contrastes entre las condiciones operativas del proceso actual y las condiciones óptimas halladas para cada una de las aminas propuestas. Considerando la utilización del mismo solvente en el proceso actual, es posible encontrar condiciones operativas que favorecen retirar los gases ácidos y disminuir en 13% el consumo energético. Para los casos de MDEA-DEA y MDEA-PZ de igual forma se obtuvo una disminución en el consumo energético del rehervidor, en comparación con las condiciones del proceso actual. Así mismo, la propuesta de usar como solvente MDEA-PZ favorece en mayor medida la disminución de concentración a la salida del gas dulce, lo cual puede ser considerado para procesos donde se requiera retirar la mayor cantidad posible de estos compuestos.

Los valores óptimos encontrados de la temperatura de amina pobre sugieren que debe de reducirse en 6°C, pues permite obtener un consumo energético global menor. Esto a su vez, se puede traducir en un beneficio económico a largo plazo.

Tabla 4. Resultados de la optimización.

Parámetros	Proceso actual	Óptimos encontrados		
		MDEA	MDEA-DEA	MDEA-PZ
Flujo volumétrico (m³/h)	39.34	37.5	36	36.5
Temperatura amina pobre (°C)	46	40	40	45.42
Presión (kPa)	6864.65	5883.99	6374.32	6864.65
H ₂ S en gas dulce (ppm)	3.8	3.69	3.61	2.22
% Vol. CO ₂ gas dulce	0.78	0.77	0.26	0.04
Consumo rehervidor (kJ/h) x10 ⁶	9.95	8.69	10.26	10.59
Energía global proceso(kJ/h) x10 ⁶	19.46	16.38	18.56	18.65

Con la finalidad de determinar la dependencia estadística entre lo obtenido por las funciones optimizadas y las simulaciones se calculó el coeficiente de correlación de Spearman, el cual es una medida no paramétrica para el análisis de datos (Ali Abd Al-Hameed, 2022). Como resultado se obtuvieron valores de coeficiente ρ cercanos a 1, lo cual indica una buena asociación de los datos. Así mismo, para corroborar que los planteamientos de optimización realmente permiten encontrar los parámetros óptimos, se calcularon sus superficies de respuesta. En la Figura 6 se muestran los efectos combinados del flujo volumétrico y la temperatura de amina pobre sobre el consumo energético para los tres casos de las aminas consideradas, donde se aprecia en los tres casos que el flujo volumétrico es la principal variable que reduce el consumo energético. Asimismo, se puede observar que los parámetros obtenidos mediante las formulaciones de optimización coinciden como óptimos locales.

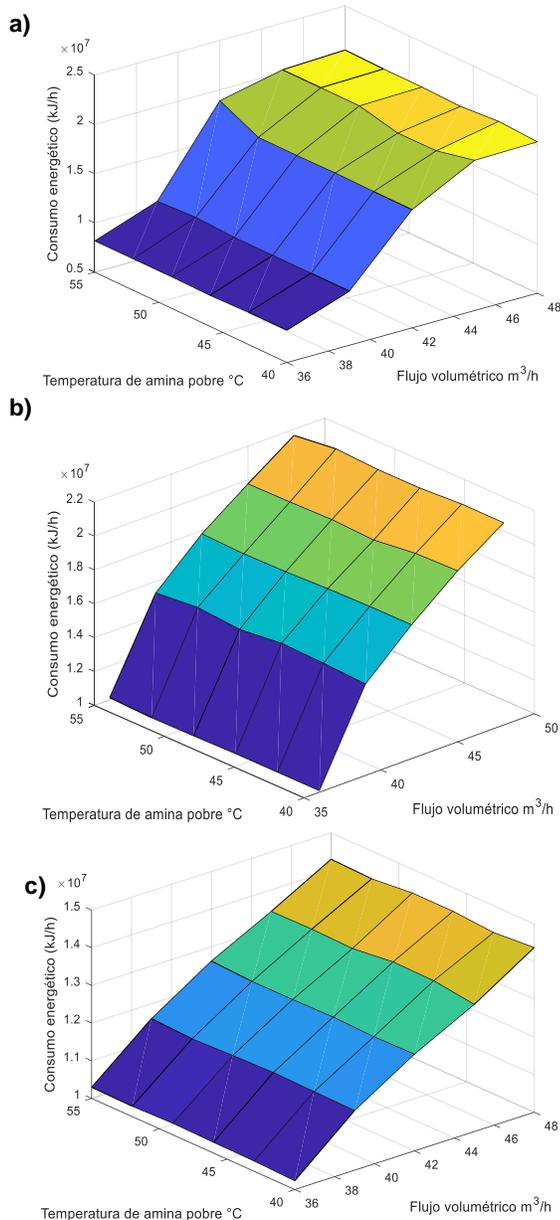


Figura 6. Efecto del flujo volumétrico y la temperatura de amina pobre sobre el consumo energético para a) MDEA, b) MDEA-DEA y c) MDEA-PZ

Conclusiones

En el presente trabajo se realizó la optimización del proceso de absorción para reducir el consumo energético global de una planta de endulzamiento de

gas a nivel industrial. Se logró la validación de la simulación de la planta con errores cercanos al 5%. Evaluando las condiciones de operación establecidas por la planta se encontró que la DEA, DIPA o DGA no cumplen con los límites permisibles de gases ácidos de acuerdo con la norma. Sin embargo, mezclando la MDEA con pequeñas cantidades DEA o PZ se mejora significativamente la absorción de gases ácidos, principalmente del CO₂. Por otro lado, las ecuaciones obtenidas a partir de la regresión lineal multivariable en cada caso permitieron la formulación de un problema de optimización para mejorar la operación de la columna de absorción. Mediante la resolución del planteamiento de optimización de la columna de absorción para los casos de MDEA, MEDA-DEA y MDEA-PZ, se hallaron condiciones óptimas con las que es posible reducir el consumo energético total de la planta en más del 5%, en comparación con la operación actual del proceso de endulzamiento de gas natural. Asimismo, todas las mezclas de solvente evaluadas mostraron mejores rendimientos para la remoción de gases ácidos, lo cual puede traducirse en beneficios operativos y ambientales. Más aún, las mezclas de aminas podrían ser importantes como alternativas para la descarbonización de los procesos de endulzamiento de gas natural, dado que además de absorber ácido sulfhídrico, también son selectivas en la remoción del dióxido de carbono.

Referencias

- Abdulrahman, R., & Sebastine, I. (2013). Natural gas sweetening process simulation and optimization: A case study of Khurmala field in Iraqi Kurdistan region. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 14, 116-120.
- Ali Abd Al-Hameed, K. (2022). Spearman's correlation coefficient in statistical analysis. *International Journal of Nonlinear Analysis and Applications*, 13(1), 3249-3255.
- Al-Lagtah, N. M., Al-Habsi, S., & Onaizi, S. A. (2015). Optimization and performance improvement of Lekhwair natural gas sweetening plant using Aspen HYSYS. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26, 367-381.
- Chu, F., Yang, L., Du, X., & Yang, Y. (2017). Mass transfer and energy consumption for CO₂ absorption by ammonia solution in bubble column. *Applied Energy*, 190, 1068-1080.

- Dashti, S. S., Shariati, A., & Khosravi, M. R. (2015). Sensitivity analysis for selection of an optimum amine gas sweetening process with minimum cost requirement. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 10, 709–715.
- Edgar, T. F., Himmelblau, D. M., & Lasdon, L. (2001). *Optimization of chemical process* (2 ed.). USA: McGraw-Hill Higher education.
- Faramawy, S., Zaki, T., & Sakr, A. A.-E. (2016). Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 34-54.
- GPSA. (2004). *GPSA Engineering data book* (12 ed.). Tulsa, USA.
- Gürsan, C., & de Gooyert, V. (2020). The systemic impact of a transition fuel: Does natural gas help or hinder the energy transition?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138, 110552.
- Jaafari, L., Jaffary, B., & Idem, R. (2017). Screening Study for Selecting Activators for Activating MDEA for Natural Gas Sweetening. 4th Post Combustion Capture Conference. *Energy procedia*.
- Jiang, B., Li, Z., & Zhang, S. (2014). Approximation methods for complex polynomial optimization. *Computational Optimization and Applications*, 59(1), 219-248.
- Matib, M., & Zoubida, L. (2018). Effects of Piperazine on Removal of Hydrogen Sulfide from Liquefied Petroleum Gas (LPG) using Aqueous Methyl Diethanol Amine (MDEA). *ChemXpress*, 11(1), 1-12.
- Mirzaei, S., Shamiri, A., & Aroua, M. K. (2015). A review of different solvents, mass transfer, and hydrodynamics for postcombustion CO₂ capture. *Reviews in Chemical Engineering*, 1-41.
- Mokhatab, S., Poe, W. A., & Mak, J. Y. (2015). *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. Principles and Practices* (3 ed.). USA: Gulf Professional Publishing.
- Nakicenovic, N., Gritsevskiy, A., Gluber, A., & Riahi, K. (2000). *Global natural gas perspectives*. International Gas Union & International Institute for Applied System Analysis.
- Sulaiman, M. M., Matloub, F. K., & Shareef, Z. N. (2018). Simulation and Optimization of Natural Gas Sweetening Process: A Case Study of Ng Sweetening Unit Designed By Chen Group In The Gulf of Mexico. *AIP Conference Proceedings* 2030, (pp. 1-9).
- Tao, C. S., & Chen, J. E. (2006). Absorption of carbon dioxide with piperazine and its mixtures in a rotating packed bed. *Separation and Purification Technology*, 49(2), 174-180.
- Wade, L. G. (2011). *Química orgánica* (7 ed., Vol. 2). México: Pearson educación.
- Zahid, U. (2020). Simulation of an Acid Gas Removal Unit Using a DGA and MDEA Blend Instead of a Single Amine. *Chemical Product and Process Modeling*, 1-17.
- Zare Aliabad, H., & Mirzaei, S. (2009). Using Mixed Amine Solution for Gas Sweetening. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 3(10), 590-595.
- Zhu, W., Ye, H., Zou, X., Yang, Y., & Dong, H. (2021). Analysis and optimization for chemical absorption of H₂S/CO₂ system: Applied in a multiple gas feeds sweetening process. *Separation and Purification Technology*, 276, 1-1.

ESTUDIO DE LA DINÁMICA DE REORIENTACION MOLECULAR EN *meso*-FENIL BODIPYs POR ESPECTROSCOPIA RMN

STUDY OF THE MOLECULAR REORIENTATION DYNAMICS IN *meso*-PHENYL BODIPYs BY NMR SPECTROSCOPY

Celín Lozano-Pérez*, Román Torres, Eduardo Arias, Ivana Moggio, Raquel Ledezma

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Ing. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coahuila. C.P. 25294. México

celin.lozano86@gmail.com, eduardo.arias@ciqa.edu.mx, ivana.moggio@ciqa.edu.mx

Received September 30, 2022; Revised: December 09, 2022; Accepted December 13, 2022

Resumen

Los rotadores moleculares fluorescentes (FMR) a base de BODIPY se pueden usar como sensores de temperatura o viscosidad debido a que la rotación intramolecular modula la intensidad o el tiempo de vida de la emisión. Además, por estudios de anisotropía de fluorescencia, la reorientación molecular se puede evaluar mediante el tiempo de relajación longitudinal (T_1) por RMN. Este trabajo se enfoca en estudiar la reorientación molecular de BODIPYs con grupos *meso* fenilo con rotación restringida o libre mediante RMN. Específicamente, se calcularon T_1 de los núcleos de ^1H y ^{13}C al variar la temperatura de 300 K a 240 K y se calcula el tiempo de correlación rotacional (τ_c) y la energía de activación de reorientación rotacional (E_a) basándose en la teoría Bloembergen-Purcell-Pound (BPP). Además, se calcularon los valores de desplazamiento químico teóricos mediante GIAO-DFT con alta correlación ($R^2 \sim 0.99$ en ^1H y $R^2 \sim 0.97$ en ^{13}C). Los valores de ^1H T_1 y ^{13}C T_1 se reducen al disminuir la temperatura sin llegar a un mínimo, y los valores de ^1H T_1 van de 1 a 10 s mientras que en ^{13}C T_1 van de 0.5 a 2 s. Las moléculas BODIPY presentan un eje principal de rotación a través del grupo *meso*-fenilo y se observó un movimiento anisotrópico en las moléculas con el grupo fenilo con rotación libre. Los parámetros derivados de la teoría BPP confirman la alta movilidad del grupo *meso*-fenilo con rotación libre. Estos resultados muestran la alta correlación entre la estructura y la dinámica de reorientación molecular medida por T_1 RMN.

Palabras clave: BODIPY, FMR, relajación T_1 RMN, GIAO-DFT.

Abstract

BODIPY-based fluorescent molecular rotors (FMR) can be used as temperature or viscosity sensors given that the intramolecular rotation can tailor the emission intensity or fluorescence lifetime. Besides fluorescence anisotropy, the molecular reorientation can be assessed by NMR longitudinal relaxation time (T_1). This work focuses on the study by NMR of the molecular reorientation of *meso*-phenyl BODIPY with free and restricted motion. Specifically, ^1H T_1 and ^{13}C T_1 were determined by temperature variation from 300 K to 240 K and rotational correlation time (τ_c) along with rotational reorientation activation energy (E_a), which were estimated by Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) theory. Moreover, theoretical chemical shifts were calculated by GIAO-DFT with high correlation ($R^2 \sim 0.99$ ^1H and $R^2 \sim 0.97$ ^{13}C). The values of ^1H T_1 and ^{13}C T_1 diminish with the temperature decrease without reaching a minimum and ^1H T_1 values range from 1 to 10 s, while ^{13}C T_1 are from 0.5 to 2 s. BODIPYs show a main rotation axis across the *meso*-phenyl moiety and an anisotropic motion is observed in molecules with free rotation *meso*-phenyl groups. The derived parameters from BPP theory confirmed the high mobility of free rotation *meso*-phenyl groups. These results show the high correlation between structure and molecular reorientation dynamics measured by T_1 NMR.

Keywords: BODIPY, FMR, relaxation T_1 NMR

Introduction

BODIPY is a fluorophore with large absorption coefficients in the UV and visible-near infrared region, high fluorescence quantum yield and short fluorescent lifetime, parameters that can be modulated along with the functionalization in several positions ¹. These features show the potential of BODIPYs as molecular fluorescent rotors (FMRs) ². FMRs have been developed as viscosity and/or temperature sensors given that the intramolecular rotation can tailor the emission intensity or lifetime ³. Recently, a systematic study showed that *meso*-phenyl BODIPY molecular rotors with bromine, ester or amide groups are affected by environmental parameters such as temperature, viscosity, or polarity ^{4,5}. Moreover, BODIPY molecular rotors in high viscosity solvents have a high energy barrier, which hinders rotation and enables fluorescence. Conversely, low viscosity solvents allow rotation in BODIPY molecular rotors, which creates non-radiative de-excitation pathways impeding the fluorescence ². Although most literature in BODIPY molecular rotors assesses the molecular reorientation in FMRs by fluorescence techniques, NMR spectroscopy can also be used to further study this phenomenon. NMR spectroscopy is a powerful tool to determine the longitudinal relaxation time (T_1), which can be affected by several factors such as electronic effects, molecular mobility, and intermolecular interactions ⁶⁻⁹. T_1 measurements can show molecular reorientation, segmental and local interactions. Some reported T_1 values in *meso*-substituted BODIPYs with CF₃-terminated alkyl chains are between 2-5 s ¹⁰. However, there are few works that compare the molecular reorientation of *meso*-substituted BODIPY by T_1 NMR. Therefore, this work studies the molecular reorientation dynamics of three *meso*-substituted BODIPYs (Fig. 1) by ¹H T_1 and ¹³C T_1 and derived parameters from the Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) theory.

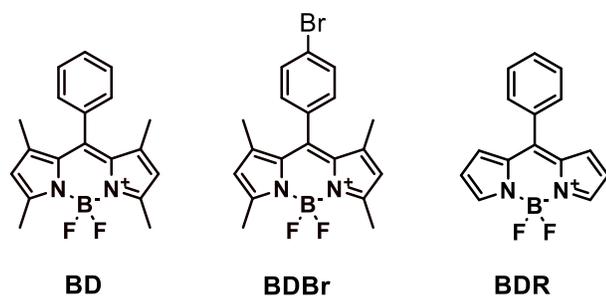


Fig. 1. *Meso*-phenyl BODIPYs studied in this work.

Experimental

All chemicals and reagents, from Sigma-Aldrich, were used as received without further purification. The reagents used to synthesize **BD**, **BDBr** and **BDR** (Fig. 1), according to literature procedures, were, benzoyl chloride and 2,4 dimethylpyrrole; 4-bromo benzoyl chloride and 2,4, dimethylpyrrole, benzoyl chloride and pyrrole, respectively. In brief, the reagents were dissolved in freshly distilled dichloromethane and stirred for 18 h at room temperature. Then triethylamine and BF₃·Et₂O were added to the flask placed in an ice-water bath and stirred for 2 h. The solution was washed with distilled water, and brine and the organic layer was concentrated at low pressure. Column chromatography on silica gel (eluent: 1:1 dichloromethane: n-hexanes) provided the product as a red solid.

Chemical shift (δ) assignments of ¹H and ¹³C experimental spectra were corroborated by computational chemistry with the Gauge-Including Atomic Orbital (GIAO) method. All DFT calculations were performed in ORCA Version 5.0.3 ¹¹. All the molecular geometries were optimized at def2-SVP/MN15 DFT level and the effects of chloroform were included by the conductor-like polarizable continuum model (CPCM). Shielding constants (σ) were calculated using pcSseg-2 basis set, a triple zeta basis set design for σ calculations, and PBE0 functional. Theoretical δ values were predicted by a linear scaling factor that correlates experimental δ with estimated σ by GIAO-DFT. The coefficient of determination (R²) was used to assess the theoretical δ .

All NMR experiments were acquired in an AVANCE III HD 400 spectrometer (with a 5 mm multinuclear BBI-decoupling probe with Z grad) with resonance frequencies for ¹H and ¹³C of 400.14 MHz and 100.61 MHz, respectively. Samples were dissolved in 5 mm Young tubes with CDCl₃ (~0.04 g/mL) and de-oxygenated by three freeze-pump-thaw cycles. Measurements were performed between 300 K and 240 K with 10 K cooling ramps and thermal equilibrium time of 300 s. At each temperature ramp, ¹H and ¹³C spectra were acquired along with T_1 relaxation experiments. The variable delay list (VDLIST) was adjusted for each molecule such that the time interval was between 0.1 T_1 to 1.5 T_1 . Typically, VDLIST was 0.1-3 s for both ¹H T_1 and ¹³C T_1 given that only protonated carbons are investigated. The ¹H T_1 experiments with variable

temperature were acquired with delay time of 15 s (D1), a 16 K (TD2) x 10 (TD1) matrix of complex points and 2 accumulated transients per experiment increment. In the case of ^{13}C T_1 , D1 = 6 s, the complex point matrix was 65 K (TD2) x 7 (TD1) with 180 accumulated transients per experiment increment. ^1H T_1 and ^{13}C T_1 data were processed by exponential filter with Fourier transform in F2 dimension with LB = 1 Hz for ^1H and 3 Hz for ^{13}C . The integrals used for T_1 calculations in the inversion-recuperation method were performed in the T_1 module of the Dynamic Center software from Bruker using manual integration with one time-constant component.

T_1 values can be explained by a combination of relaxation mechanism. Typically, the relaxation mechanisms for nuclear spin systems are dipole-dipole interactions (DD), chemical shift anisotropy interactions (CSA), spin rotation (SR), scalar coupling (SC) and quadrupolar coupling (Q) ⁶. In the case of nuclei with spin $\frac{1}{2}$, contributions from SR, SC and Q can be negligible. The DD relaxation mechanism in ^1H depends mainly on inter or intramolecular neighbor protons. In contrast, ^{13}C T_1 relaxation is caused by intramolecular DD interactions of carbon-proton bonds. The Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) theory provides the theoretical basis for describing the temperature dependence of T_1 observed as a function of the rotational correlation time (τ_c) and Larmor frequencies. Thus, BPP theory describes DD relaxation for ^1H and ^{13}C with the following equations:

$$\frac{1}{T_{1,H}} = A_{0,H} \left(\frac{\tau_c}{1+(\omega_H\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1+(2\omega_H\tau_c)^2} \right) \quad (1)$$

$$X = \left(\frac{\tau_c}{1+(\omega_H-\omega_C)\tau_c)^2} + \frac{3\tau_c}{1+(\omega_C\tau_c)^2} + \frac{6\tau_c}{1+(\omega_C+\omega_H)\tau_c)^2} \right) \quad (2)$$

$$\frac{1}{T_{1,C}} = A_{0,C}(X) \quad (3)$$

$$A_{0,H} = \frac{3N}{10} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \gamma_H^4 \hbar (r_{H-H}^{-6}) \quad (4)$$

$$A_{0,C} = \frac{N}{10} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar (r_{C-H}^{-6}) \quad (5)$$

Where A_0 constant is defined by the number of nuclei attached to the observed nuclei, μ_0 is the vacuum permeability, γ_H and γ_C are ^1H and ^{13}C gyromagnetic constants, h is the reduced Planck constant and r corresponds to the proton-proton or C-H distance.

The temperature dependence of the rotational correlation time (τ_c) is described by an Arrhenius-type equation.

$$\tau_c = \tau_0 \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (6)$$

Where τ_0 is the pre-exponential factor, R is the ideal gas constant, T is the absolute temperature, E_a is the molecular reorientation activation energy. Typically, T_1 measurements as a function of temperature allow to determine a minimum, which can be correlated with A_0 given that this parameter is temperature independent. In case that a minimum in the temperature range is not observed, τ_c can be calculated by non-linear least squares ¹².

Results and Discussion

The chemical structures of *meso*-phenyl BODIPYs were confirmed by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The chemical shift (δ) assignments were corroborated by GIAO-DFT where $R^2 \sim 0.99$ for ^1H and ~ 0.98 for ^{13}C . ^1H NMR spectra of **BD**, **BDBr** and **BDR** in Fig. 2 show similar peaks and intensities for **BD** and **BDBr**. For **BD** and **BDBr**, methyl protons H10 and H11 are at $\delta \sim 1.4$ ppm and $\delta \sim 2.6$ ppm, while methyne protons H2 are at $\delta \sim 6.0$ ppm. In the case of **BDR**, methyne protons H1, H2 and H3 are shifted towards low field and located at 7.9, 6.6 and 6.9 ppm, respectively. In the aromatic region, phenyl protons of **BD** are observed as two small broad signals at 7.3 ppm (H7, 2H) and 7.5 ppm (H8 and H9, 3H); for **BDBr** phenyl protons are observed as an AA'BB' spin coupling system at 7.2 ppm (H7, d, $J = 8.4$ Hz, 2H) and 7.7 ppm (H8, d, $J = 8.4$ Hz, 2H); and a broad signal at 7.6 ppm (H7, H8 and H9, 5H) for **BDR**.

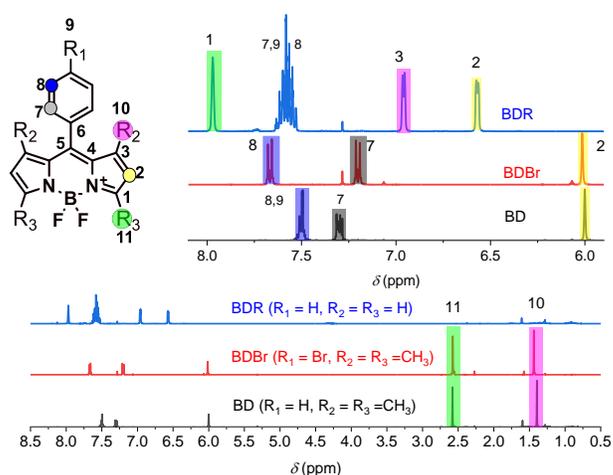


Fig. 2. ^1H spectra assignments for *meso*-phenyl BODIPYs.

The ^{13}C NMR assignment of protonated carbons (C2, C7, C8, C10 and C11) was confirmed by GIAO-DFT as shown in Fig. 3. The protonated carbons were

selected because they have higher intensity than quaternary carbons, which is important for ^{13}C T_1 measurements and parameter derivation with the BPP theory. C2 methyne carbons are observed as single peaks at $\delta \sim 121$ ppm for **BD** and **BDBr**, while for **BDR** C2 is shifted towards high field ($\delta \sim 118$ ppm). Methyl carbons (C10 and C11) of **BD** show two signals at $\delta \sim 14.3$ and 14.6 ppm, while for **BDBr** only one signal is observed at $\delta \sim 14.3$ ppm. This behavior is also reproduced by theoretical δ calculations (GIAO-DFT) suggesting that the bromo-phenyl moiety has a deshielding effect over C10 which is also observed for the aromatic carbons C7 ($\delta \sim 129.8$ ppm) and C8 ($\delta \sim 132.4$ ppm) in **BDBr** relative to carbons in **BD**. In **BDR**, C7, C8 and C9 are observed at $\delta \sim 130.5$, 128.4 and 130.7 ppm, respectively.

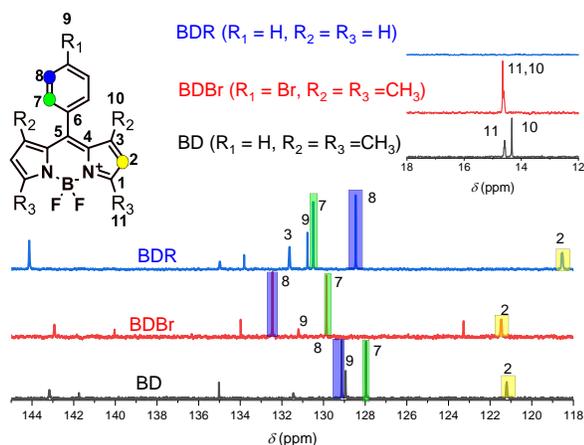


Fig. 3. ^{13}C spectra assignments for meso-phenyl BODIPYs.

The ^1H T_1 and ^{13}C T_1 temperature dependence, Fig. 4, in meso-phenyl BODIPY analogues, shows that T_1 values diminish with the temperature decrease without reaching a minimum. The absence of a minimum in the range of 300 K to 240 K indicates that the observed nuclei show free rotation along Z axis and the solvent is non-viscous ^{13,14}. For example, Fig. 4a shows the temperature dependence of **BD** from 300 K to 240 K. At 300 K, ^1H T_1 of H11 and H10 in **BD** is ~ 1.7 s and T_1 values for H7, H8 and H9 are 3.2-4.3 s and for H2 $T_1 = 5.3$ s. The short ^1H T_1 values in methyl groups are explained by a combination of spin-rotation and the dipolar relaxation mechanism where SR is the dominant mechanism ¹³. Thus, methyl groups in **BD** show fast and unrestrained rotational motions with efficient SR relaxation at RT and high temperatures, which means shorter T_1 ¹⁴. The long T_1 in H2 is also dominated by a combination of DD and

SR mechanism since the closer protons are in the methyl groups and DD relaxation becomes ineffective. It can also be argued that **BD** tumbles rapidly in solution due to the small molecular weight. Therefore, the dipole-dipole relaxation in H2 is not effective and T_1 becomes longer. In the aromatic region, T_1 of H8 and H9 are shorter than the one in H7 suggesting that H9 is over the rotational axis. However, the strong spin-spin coupling (J) in the aromatic region limits further discussion of the molecular motion. Thus, ^{13}C T_1 measurements were performed given that the principal relaxation mechanism in carbons with directly attached protons is dipole-dipole mechanism.

Fig. 4b shows the temperature dependence of ^{13}C T_1 in **BD**, which shows similar features as ^1H curves. At 300 K, ^{13}C T_1 of C10 and C11 are around 1.8 s; for C2, C7, C8 and C9 ^{13}C T_1 is 1.3, 1.2, 1.3 and 1.1 s, respectively.

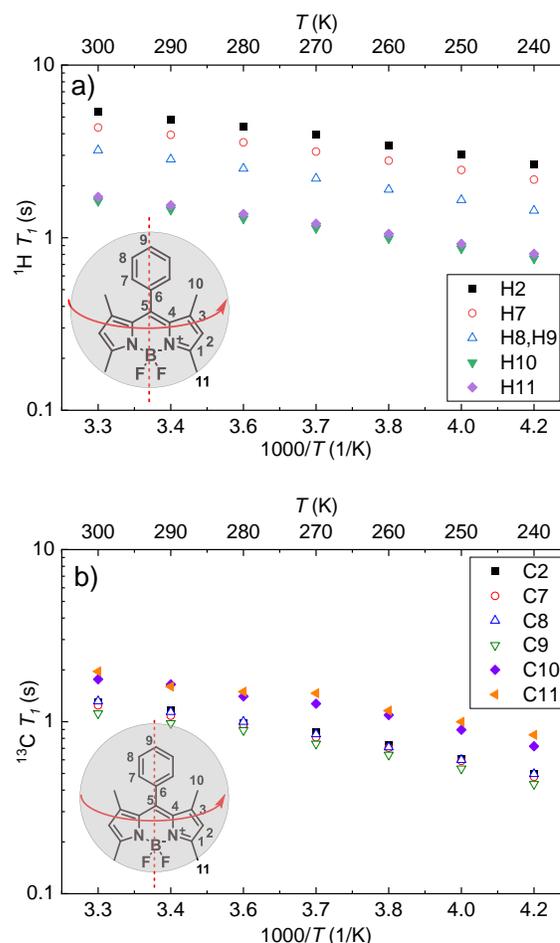


Fig. 4. Temperature dependence of BD. a) ^1H T_1 and b) ^{13}C T_1 . Inset: Proposed rotational motion of BD.

In this case, the fast and unrestricted motion of methyl groups is represented by long T_1 (1.8 s) given that DD relaxation is less effective, while the phenyl moiety shows effective DD relaxation (shorter T_1). ^{13}C T_1 in C9 is the shortest T_1 compared to C2, C7 and C8. This is because rotation around the axis is fast and causes inefficient relaxation (long T_1) for the off-axis carbons. With the results from ^1H T_1 and ^{13}C T_1 , we propose that **BD** behaves as a sphere with an isotropic rotational motion where C9 and B atom are in the rotational axis and C2 is the farthest off-axis carbon, insets in Fig. 4.

Fig. 5 shows the comparison of ^1H T_1 and ^{13}C T_1 vs temperature of selected atoms in **BD**, **BDBr** and **BDR** where T_1 values diminish with temperature decrease. This behavior is characteristic of small molecules in non-viscous solvents. Here, the relaxation is less efficient with overall rapid molecular rotation and as the temperature diminishes, the relaxation becomes more effective and T_1 shortens.

In Fig. 5a, ^1H T_1 of phenyl protons (H7, H8 and H9) in **BDR** are twice the ones in **BD**, which has almost the same ^1H T_1 as **BDBr**. This behavior indicates that the phenyl group in **BDR** rotates faster than the ones in **BD** or **BDBr** because of the absence of methyl groups that hinder the phenyl rotation. Moreover, ^1H T_1 of H2 in all of the molecules is longer than the ones in the phenyl moiety suggesting that H2 rotates rapidly, and it is the farthest from the rotation axis. Thus, ^1H T_1 measurements indicate that **BD** and **BDBr** have the same rotational speed but rotation in **BDR** is even faster. Thus, if a small molecule tumbles rapidly, the DD relaxation is less effective and T_1 becomes longer.

The ^{13}C T_1 measurements of **BD**, **BDBr** and **BDR** in Fig. 5b corroborates the behavior observed by ^1H T_1 measurements. ^{13}C T_1 of C2 of the **BDBr** exhibits the shortest value while the ones in **BDR** have the longest. Therefore, the rotational speed of the molecules is as follows **BDR** > **BD** > **BDBr**. Moreover, ^{13}C T_1 values of the phenyl carbons (C7, C8 and C9) indicate that the rotational speed of these carbons is like that in C2, except for **BDR**, which is higher. Thus, **BDBr** has an isotropic motion like **BD** while **BDR** presents an anisotropic motion where the phenyl moiety rotates faster than the BODIPY fragment.

Assuming that the dipole-dipole relaxation mechanism is the only one that contributes to the ^{13}C relaxation times of protonated carbons, Table 1 shows the ^{13}C T_1 derived parameters (τ_0 and E_a) from the BPP theory (eq. 1-6). BPP parameters were grouped in protonated carbons in the pyrrolic rings, the phenyl ring and methyl groups. Regardless of the

absence of a minimum in the ^{13}C T_1 vs temperature curves, all protonated carbons T_1 values fit well the Arrhenius-type BPP behavior.

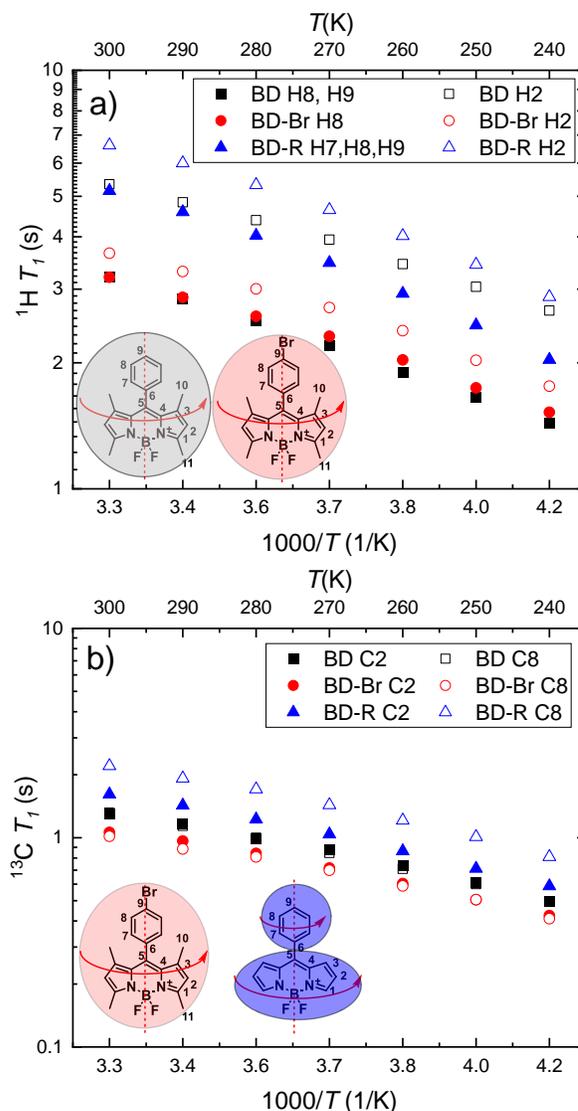


Fig. 5. Comparison of selected T_1 values as a function of temperature a) ^1H T_1 and b) ^{13}C T_1 . Inset: Proposed rotational motion of **BD**, **BDBr** and **BDR**.

The mean correlation time (τ_c) values at 300 K calculated by eq 6 with τ_0 and E_a values from ^{13}C T_1 experiments are shown in Table 1. τ_c values of the protonated carbons in the pyrrolic rings and phenyl ring are similar, $\tau_c = 1.25 \times 10^{-11}$ s for **BD** y $\tau_c = 7.65 \times 10^{-12}$ s para **BDBr**.

Conversely, the phenyl group ($\tau_c = 8.6 \times 10^{-12}$ s) of **BDR** has τ_c at 300 K faster than the pyrrolic rings ($\tau_c = 1.0 \times 10^{-11}$ s). In the case of proximal and distal methyls in **BD** and **BDBr**, the mean τ_c at 300 K is 2.8×10^{-12} s and 1.7×10^{-12} s, respectively. These values are typical for small molecules in non-viscous solutions¹⁵.

Table 1. Derived parameter from BPP theory for meso-phenyl BODIPYs.

atom	BD		BDBr		BDR	
	E_a (kJ/mol)	τ_c $\times 10^{-13}$ (s)	E_a (kJ/mol)	τ_c $\times 10^{-13}$ (s)	E_a (kJ/mol)	τ_c $\times 10^{-13}$ (s)
Pyrrolic rings						
1	---	---	---	---	10.4	1.72
2	9.5	2.60	9.8	1.46	10.2	1.59
3	---	---	---	---	10.2	1.76
Mean	9.50	2.60	9.80	1.46	10.3	1.69
$\tau_c \times 10^{-12}$ (s) At 300 K	11.7		7.4		10.4	
Phenyl group						
7	9.8	2.29	9.3	1.75	9.7	1.39
8	9.4	2.89	8.8	2.26	9.8	1.37
9	9.3	3.37	---	---	9.8	2.27
Mean	9.50	2.85	9.0	2.0	9.8	1.67
$\tau_c \times 10^{-12}$ (s) At 300 K	12.9		7.5		8.4	
Methyl groups						
10	8.60	0.91	8.4	0.59	---	---
11	7.90	1.13	8.4	0.59	---	---
Mean	8.25	1.02	8.4	0.59	---	---
$\tau_c \times 10^{-12}$ (s) At 300 K	2.8		1.7		---	

The activation energies (E_a) of the molecular reorientation of phenyl carbons are around 9.5 kJ/mol for **BD**, 9.0 kJ/mol for **BDBr** and 9.8 kJ/mol for **BDR** while the ones for the carbons in the pyrrolic rings are 9.5, 9.8 and 10.3 kJ/mol, respectively. These results indicate that the reorientation mediated by the rotation of the phenyl group in **BDR** is faster than the one in the pyrrolic rings. Additionally, the relative high energy barrier in the pyrrolic rings of **BDR** is attributed to the anisotropic rotation. These E_a values are like ^{13}C T_1 studies in ionic liquids where fluctuations of functional groups and methyl rotations were present^{12,16}. Moreover, E_a values in T_1 relaxation studies are associated to molecular confinement measurements, intermolecular interactions, and environmental effects around the molecule¹⁷.

Conclusion

Calculations with quantum chemistry by using GIAO-DFT level of theory allowed to assign protons and carbons with high agreement with experimental ^1H and ^{13}C spectra. The ^1H T_1 and ^{13}C T_1 relaxation measurements of meso-phenyl BODIPYs diminished with the temperature decrease without reaching a minimum in the range of 240-300 K. ^1H T_1 and ^{13}C T_1 measurement aided to propose a rotational model where the rotational axis is located between atom C9 and boron. Moreover, **BD** and **BDBr** rotate as a sphere with an isotropic rotational motion. However, **BDR** shows an anisotropic motion where the phenyl moiety has higher rotation speed compared to **BD** and **BDBr**. BPP theory was used considering dipole-dipole as the main T_1 relaxation mechanism and the derived parameters (τ_c and E_a) confirmed the isotropic and anisotropic motions found experimentally. The relative high reorientation energy barrier in **BDR** was associated to the anisotropic rotation.

Acknowledgments

We wish to acknowledge the Mexican National Council for Science and Technology CONACYT for the financial support through "Becas Nacionales". This work was supported by U.S. Air Force Office of Scientific Research, grant FA9550-14-1-0253.

References

- (1) Loudet, A.; Burgess, K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem Rev* 2007, 107 (11), 4891–4932.
- (2) Liu, X.; Chi, W.; Qiao, Q.; Kokate, S. v.; Peña-Cabrera, E.; Xu, Z.; Liu, X.; Chang, Y.-T. Molecular Mechanism of Viscosity Sensitivity in BODIPY Rotors and Application to Motion-Based Fluorescent Sensors. *ACS Sens* 2020, 5 (3), 731–739.
- (3) Miao, W.; Yu, C.; Hao, E.; Jiao, L. Functionalized BODIPYs as Fluorescent Molecular Rotors for Viscosity Detection. *Front Chem* 2019, 7 (November), 1–6.
- (4) Liu, X.; Chi, W.; Gómez-Infante, A. de J.; Peña-Cabrera, E.; Liu, X.; Chang, Y. A Systematic Study on the Relationship Between Viscosity Sensitivity and Temperature Dependency of

BODIPY Rotors. Bull Korean Chem Soc 2021, 42 (1), 91–94.

(5) Vyšniauskas, A.; López-Duarte, I.; Duchemin, N.; Vu, T.-T.; Wu, Y.; Budynina, E. M.; Volkova, Y. A.; Peña-Cabrera, E.; Ramírez-Ornelas, D. E.; Kuimova, M. K. Exploring Viscosity, Polarity and Temperature Sensitivity of BODIPY-Based Molecular Rotors. Physical Chemistry Chemical Physics 2017, 19 (37), 25252–25259.

(6) Wiedemann, C.; Hempel, G.; Bordusa, F. Reorientation Dynamics and Ion Diffusivity of Neat Dimethylimidazolium Dimethylphosphate Probed by NMR Spectroscopy. RSC Adv 2019, 9 (61), 35735–35750.

(7) Gradišek, A.; Cifelli, M.; Wojcik, M.; Apih, T.; Dvinskikh, S.; Gorecka, E.; Domenici, V. Study of Liquid Crystals Showing Two Isotropic Phases by 1H NMR Diffusometry and 1H NMR Relaxometry. Crystals (Basel) 2019, 9 (3), 178.

(8) Norton, R. S.; Gregson, R. P.; Quinn, R. J. 13C N.M.R. Spin–Lattice Relaxation Time Measurements Determining the Major Tautomer of 1-Methylisoguanosine in Solution. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, No. 8, 339–341.

(9) Rodríguez-Molina, B.; Pérez-Estrada, S.; Garcia-Garibay, M. A. Amphidynamic Crystals of a Steroidal Bicyclo[2.2.2]Octane Rotor: A High Symmetry Group That Rotates Faster than Smaller Methyl and Methoxy Groups. J Am Chem Soc 2013, 135 (28), 10388–10395.

(10) Huynh, A. M.; Müller, A.; Kessler, S. M.; Henrikus, S.; Hoffmann, C.; Kiemer, A. K.; Bücken, A.; Jung, G. Small BODIPY Probes for Combined Dual 19F MRI and Fluorescence Imaging. ChemMedChem 2016, 11 (14), 1568–1575.

(11) Neese, F. Software Update: The ORCA Program System—Version 5.0. WIREs Computational Molecular Science 2022, 12 (5).

(12) Di Pietro, M. E.; Castiglione, F.; Mele, A. Polar/Apolar Domains' Dynamics in Alkylimidazolium Ionic Liquids Unveiled by the Dual Receiver NMR 1H and 19F Relaxation Experiment. J Mol Liq 2021, 322, 114567.

(13) Parker, R. G.; Jonas, J. Spin-Lattice Relaxation in Several Molecules Containing Methyl Groups. Journal of Magnetic Resonance (1969) 1972, 6 (1), 106–116.

(14) Wiedemann, C.; Hempel, G.; Bordusa, F. Reorientation Dynamics and Ion Diffusivity of Neat Dimethylimidazolium Dimethylphosphate Probed by NMR Spectroscopy. RSC Adv 2019, 9 (61), 35735–35750.

(15) Witt, R.; Sturz, L.; Dölle, A.; Müller-Plathe, F. Molecular Dynamics of Benzene in Neat Liquid and a Solution Containing Polystyrene. 13C Nuclear Magnetic Relaxation and Molecular Dynamics Simulation Results. J Phys Chem A 2000, 104 (24), 5716–5725.

(16) Shimizu, Y.; Wachi, Y.; Fujii, K.; Imanari, M.; Nishikawa, K. NMR Study on Ion Dynamics and Phase Behavior of a Piperidinium-Based Room-Temperature Ionic Liquid: 1-Butyl-1-Methylpiperidinium Bis(Fluorosulfonyl)Amide. J Phys Chem B 2016, 120 (25), 5710–5719.

(17) Foster, R. J.; Damion, R. A.; Ries, M. E.; Smye, S. W.; McGonagle, D. G.; Binks, D. A.; Radjenovic, A. Imaging of Nuclear Magnetic Resonance Spin–Lattice Relaxation Activation Energy in Cartilage. R Soc Open Sci 2018, 5 (7), 180221.

PROPIEDADES ELECTRONICAS Y ESTRUCTURALES DE HETEROESTRUCTURA DE VAN DER WAALS FORMADAS POR GRAFENO Y MoS₂

ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF VAN DER WAALS HETEROSTRUCTURE FORMED BY GRAPHENE AND MoS₂

*Efraín Carrillo Aguilar *, Leonardo Flores González, Yuliana Elizabeth Ávila Alvarado, Isidro Guzmán Flores*

Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Sistemas, Arteaga, Coahuila, México

Received October 02,2022; Revised: December 09, 2022; Accepted December 13, 2022

Resumen

En el presente artículo se estudiaron las propiedades electrónicas y estructurales de heteroestructuras formadas por grafeno y disulfuro de molibdeno MoS₂. Se optimizaron parámetros en los materiales por medio de la teoría funcional de la densidad (DFT) de forma computacional adquiriendo densidad de estados de los materiales, distancias entre los átomos que se forman por los enlaces covalentes para las estructuras en 2D y 3D.

Para el comportamiento de los materiales y poder visualizar los resultados, se hizo uso de distintos software como Siesta/transiesta, y como visualizador XCrySDen y virtual nanolab, para poder graficar la densidad de estados de los materiales, estructura de bandas, mapas de cargas de los materiales y proyecciones de los niveles de estado s y p, En estas graficas se puede visualizar las brechas electrónicas y tener la posibilidad de saber si existen puntos de Dirac que permitan el flujo de electrones entre las capas de valencia con las de conducción por medio del nivel de fermi y cómo se comportan las capas del grafeno con la de disulfuro de molibdeno por medio de las fuerzas de Van der Waals que existen entre la formación de estas capas.

Palabras clave: Heteroestructuras, DFT, Densidad de estados, Estructuras, Optimización

Abstract

In this article, the electronic and structural properties of heterostructures formed by graphene and MoS₂ molybdenum disulfide were studied. Parameters in materials were optimized by means of Density Functional Theory (DFT) computationally acquiring density of material states, distances between atoms that are formed by covalent bonds for 2D and 3D structures.

For the behavior of the materials and to be able to visualize the results different software were used, such as Siesta/transiesta, and as a visualizer XCrySDen and virtual nanolab, used to graph in the density of states of the materials, structure of bands, maps of loads of the materials and projections of the levels of state s and p, In these graphs it is possible to visualize the electronic gaps and if there are Dirac points that allow the flow of electrons between the valence layers with the conduction layers by means of the fermi level and how the graphene layers behave with the molybdenum disulfide by means of the van der Waals forces that exist between the formation of these layers.

Keywords: Heterostructures, DFT, State Density, Structures, Optimization

Introducción

Las heteroestructuras de Van der Waals es una forma de representar las fuerzas o campos que se presentan entre cargas eléctricas tanto positivas como negativas a nivel molecular, La forma de observar este fenómeno químico y físico es haciendo una mezcla entre materiales y sus propiedades, creando así combinaciones con diferentes atributos y funcionalidades o bien analizando un solo tipo de material, Se han realizado análisis en 2D & 3D de las heteroestructuras, los análisis entre dimensionalidades varía debido a la forma vectorial que representan estas dimensiones, los análisis más indagados a nivel científico se han inclinado más hacia el 2D, esto debido a que si bien su análisis no es del todo fácil, sus resultados son más eficientes a la hora de demostrar su comportamiento entre materiales, estos análisis se han realizado en el Grafeno, Disulfuro de Molibdeno (MoS_2), Disulfuro de Tungsteno (WS_2), Nitruro de Boro (BN) etc.

Cuando hablamos de cristales nos referimos a las capas de los materiales que pueden visualizarse en 2D a través de ordenadores, para obtener las capas de cristales, estas están ensambladas mecánicamente como se muestra en la Figura 1.

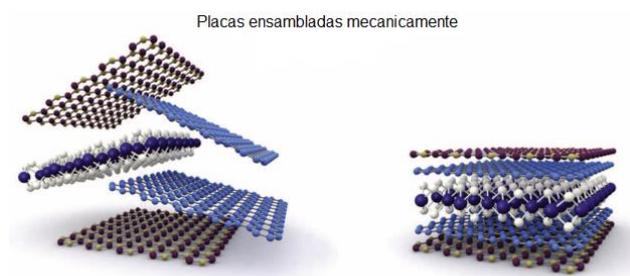


Figura 1.- Formación de heteroestructuras de Van der Waals, imagen modificada de (Novoselov, Mishchenko, Carvalho, & Castro Neto, 2016).

Cuando se trabajan con diferentes cristales las cargas de redistribución se desplazan entre sí y afectan a cada una, Si bien afectan unas a las otras estas pueden ser controladas ajustando la orientación relativa entre cada uno de los elementos

Físicamente si hablamos de los primeros principios para la construcción de cristales y nano capas así como sus propiedades notamos que en los sistemas 1D (nano ondas o nanotubos, por ejemplo), los cálculos PW(plane-wave) necesitan dos regiones de cálculo que no garantizan la construcción de cristal o capa, siguiendo dos principios que definen dos tipos de métodos sobre estructuras electrónicas en sistemas periódicos: PW y LCAO (Linear

Combination of Atomic Orbitals), estos métodos te dan ventajas y desventajas.

La optimización de parámetros en estos cálculos es importante debido a que se reducen, esto es posible con la implementación de pseudo potenciales, los cuales tienen la tarea de optimizar o relajar el sistema debido a que trabajan con los electrones de valencia tratando a su vez a los estados centrales se eliminan y los de valencia se describen como funciones de pseudo onda.

Los pseudo potenciales se encuentran en áreas como la física atómica y la dispersión de neutrones, esta forma de trabajar los átomos fue introducida por Hans Hellmann en 1934.

El DFT (Density Funtional Theory) está implícitamente ligado a las heteroestructuras de Van der Waals esto debido a que las heteroestructuras trabajan con átomos que presentan diferentes estados, los estudios realizados en el grafeno y en el MoS_2 al ser elementos que requieren varios cálculos, estos se realizaron computacionalmente para ir optimizando parámetros y poder ir relajando el sistema con el fin de obtener resultados más efectivos y computacionalmente a bajo costo.

Sección Experimental

Aproximación GGA

La densidad electrónica de un sistema molecular no está distribuida de manera uniforme por lo que podemos decir que LDA presenta limitaciones porque no considera las fluctuaciones locales de la densidad. Una manera de mejorar el funcional es considerando que la contribución de correlación e intercambio de un volumen infinitesimal no solo depende de la densidad local, sino que también depende del gradiente de la densidad, a esta aproximación se le conoce como GGA y el esquema más usado es el de Perdew-Burke-Ernzerhof(Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1998)(Perdew et al., 1998).

Los cálculos se realizaron con los siguientes códigos; Siesta/transiesta, y como visualizador XCrySDen y virtual nanolab. Siesta/transiesta es un software de código abierto para el cálculo de estructura electrónica y modelamiento de materiales a nano escala, y está basado en la teoría del funcional de densidad (DFT). La ventaja que tiene Siesta entre otros códigos es que usa una teoría de DFT basado en una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés) como conjunto base para expandir las funciones de onda, y en esencia

esta representación es perfectamente escalable a sistemas de orden N.

Para realizar los cálculos computacionales se hace uso del diagrama de flujo que se muestra en la Figura 2, el cual contiene los pasos básicos a seguir para resolver el sistema.

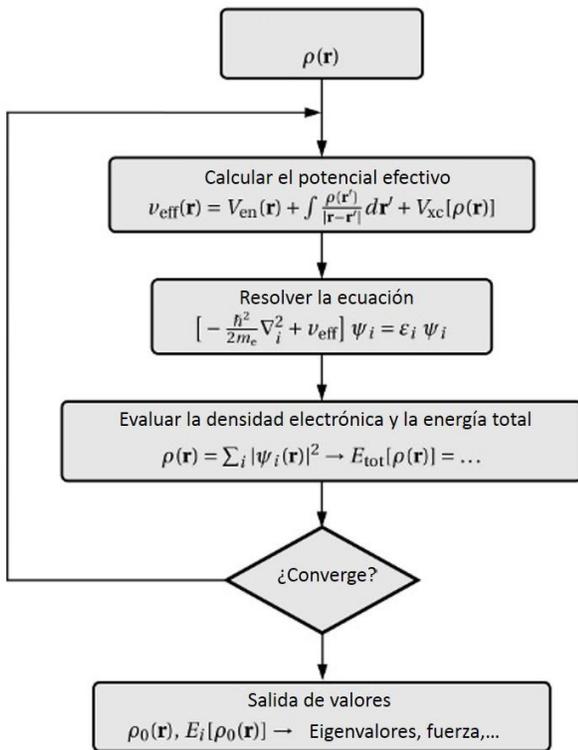


Figura 2. Diagrama de flujo de los cálculos DTF.

La Figura 2 muestra el diagrama de flujo para los cálculos en DFT. Se comienza con la densidad de electrones, después se resuelve la ecuación de Khon-Sham, luego se evalúa la densidad electrónica y la energía total, si no converge se comienza de nuevo el proceso, si converge la solución se escriben los archivos de salida.

En cuanto a los cálculos computacionales se usó del método de coincidencia de lattice para cristales en 2D ya que las heteroestructuras Van der Waals formadas por apilamientos de cristales 2D presentan una interfaz en la que las propiedades electrónicas pueden ver afectadas debido a la naturaleza de los materiales que forman la heteroestructura y también debido a la diferencia de los parámetros de red de las estructuras involucradas.

Lo que se busca con este método es encontrar ángulos de rotación de las heteroestructuras que presentan los materiales, en este caso el Gr y el MoS₂, trabajando con superficies, minimizar áreas, encontrar una celda unitaria, Todo esto es posible obtenerlo de forma computacional con diferentes visualizadores optimizando parámetros, esto permite hacer los cálculos de una manera más eficiente.

En la Figura 3 se observa un esquema de lo que se obtiene al rotar las estructuras 2D.

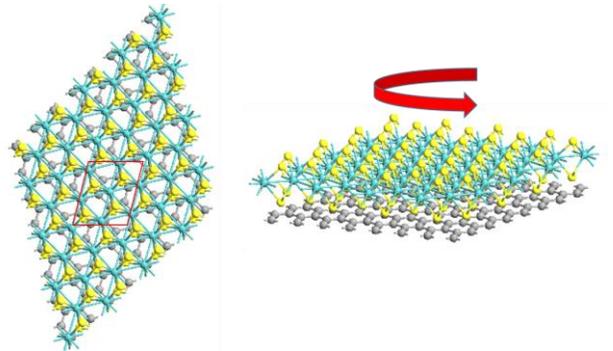


Figura 3.- Esquema de rotación de las hojas con cristales en 2D.

La rotación se hace con la intención de encontrar puntos de Dirac.

Resultados de Estructuras en 3D

Se hicieron primero los cálculos para los materiales en 3D, del MoS₂, y Grafito, en las Figuras 4,5 se muestra la estructura de cada uno de estos materiales.

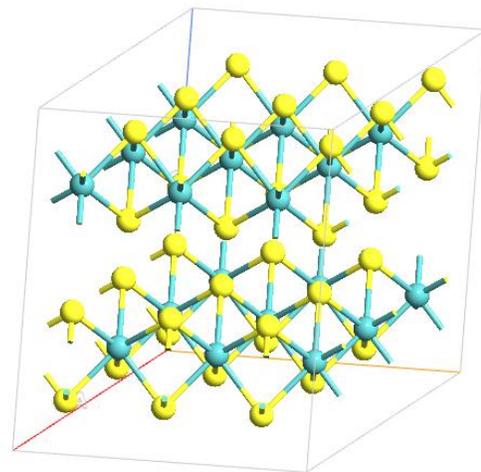


Figura 4.- Estructura de MoS₂, en amarillo tenemos a los átomos de S y en azul a los de Mo.

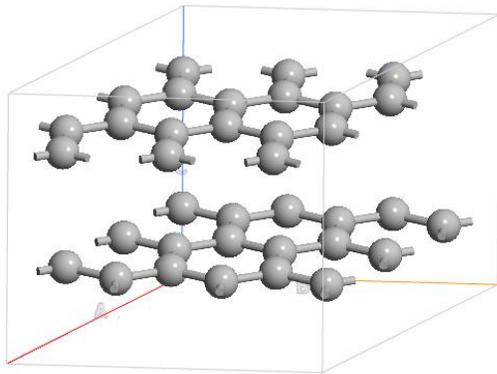


Figura 5.- Estructura del Grafito.

En el grafito no existen electrones del orbital p, dentro del núcleo. Como los electrones de valencia del orbital p no provienen de la influencia debida a la repulsión de la ortogonalización con el estado del núcleo, las funciones de onda 2p están localizadas y la distancia de las funciones de onda del 2p y del 2s son muy aproximadas. Para la forma alotrópica del carbono, el grafito tiene una hibridación sp^2 , la cual forma enlaces en la red con un ángulo de 120° que conecta a los vecinos más cercanos. La celda unitaria para realizar los cálculos de energía total del grafito consiste en cuatro átomos de carbono dos para cada capa de grafito. De los cálculos tenemos los siguientes datos, mostrados en la tabla 1:

Tabla 1: Parámetros obtenidos de los cálculos de DFT para el grafito.

Distancia entre los planos	3.34 Å
Distancia de enlace C-C	1.42 Å

Estos datos son consistentes con lo reportado en la literatura(Charlier, Gonze, & Michenaud, 1991).

Las propiedades electrónicas del grafito fueron determinadas mediante la estructura de bandas y la densidad total de estados. De los cálculos se obtiene que la banda prohibida tiene un valor de 0.04 eV en el punto H lo cual coincide con lo reportado por J. C. Charlier et al.

La densidad de estados totales también fue obtenida, en la Figura 6 observamos la presencia de un gap

que coincide con lo indicado en la estructura de bandas.

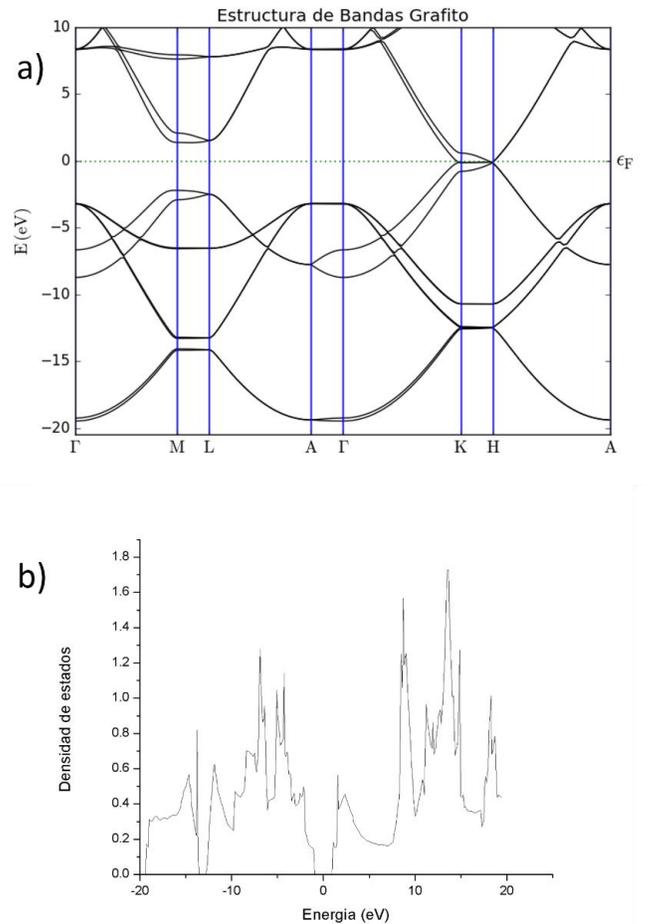


Figura 6.- a) Estructura de bandas y b) densidad de estados para el grafito.

En el caso del MoS_2 se obtuvo un parámetro de red $a = 3.17 \text{ Å}$, una distancia de enlace entre $S - Mo = 2.46 \text{ Å}$, y un ángulo de enlace de 84° entre $S - Mo - S$, una distancia entre capas de 2.9 Å y un ancho de capa de 3.28 Å , También se realizaron cálculos de estructura de bandas y de densidad total de estados para determinar su comportamiento electrónico. Los cálculos de la estructura de bandas se realizaron siguiendo la trayectoria $\Gamma M L A \Gamma K H A$ en los puntos de alta simetría. Los resultados muestran una banda prohibida directa de 1.61 eV en K y una indirecta de 1.1 eV en Γ , lo cual coincide con lo reportado por otros autores (Gong et al., 2014).

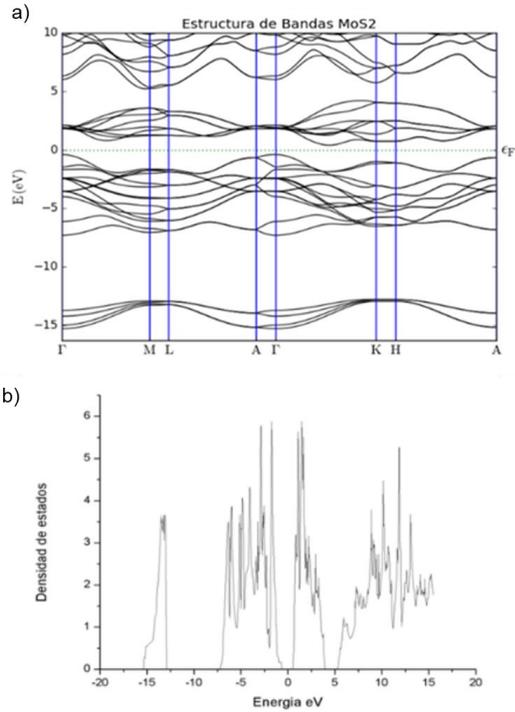


Figura 7.- En a) se muestra la estructura de bandas y en b) DOS de MoS₂.

Estructuras en 2D

Una vez realizados los cálculos de energía para los sistemas 3D, se procedió a realizar un estudio de energía total para determinar propiedades estructurales y electrónicas de los mismos materiales en configuración 2D, estas formas corresponden a una estructura ideal al llevarse el proceso de exfoliación del material. En la **Figura 8** se muestra la estructura del MoS₂ esta forma corresponde a una estructura ideal al llevarse el proceso de exfoliación del material.

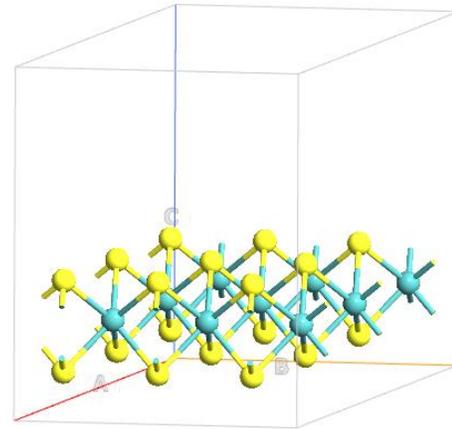


Figura 8.- Estructura del MoS₂ en 2D, las esferas en amarillo corresponden al Azufre y las azules al Molibdeno.

Para el MoS₂, se utilizó una aproximación GGA, considerando un funcional de intercambio correlación PBE, con una base doble- ζ polarizada (DZP).

La densidad de estados Figura 9 se observa la existencia de un gap lo cual corrobora la información de la estructura de bandas y se observa que la mayor contribución proviene de la suma total de las proyecciones de los orbitales p y d del material. Los datos calculados coinciden con lo reportado por otros autores(Radisavljevic, Radenovic, Brivio, Giacometti, & Kis, 2011).

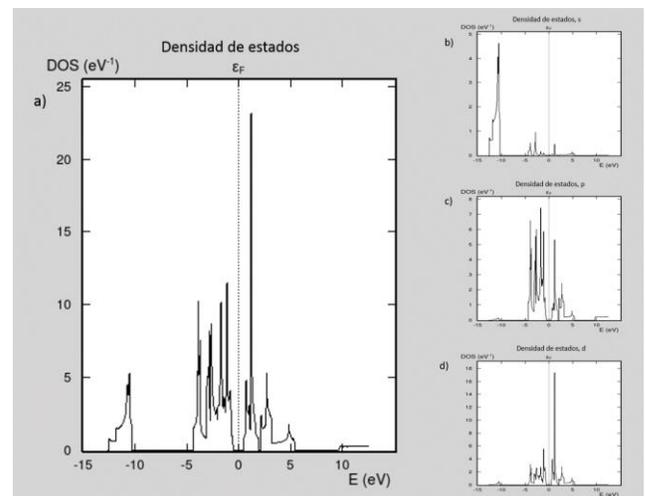


Figura 9. – a) Densidad de estados total del MoS₂, b) la contribución de orbital s, c) contribución del orbital p y d) contribución del orbital d.

La estructura relajada para el grafeno se muestra en la Figura 10, tenemos que la distancia de enlace entre C-C es de 1.42 Å similar al que presenta en el grafito y el ángulo de enlace es de 120°, Con esto se muestra que los átomos de carbono mantienen su estructura.

Las propiedades electrónicas del grafeno se muestran en la Figura 10, en la que observa una trayectoria ΓMK , con los puntos de alta simetría de una celda hexagonal. De la estructura de bandas se observa que en el punto K, tenemos una dispersión lineal, este es el punto importante de las propiedades del grafeno, debido que aunque sabemos que los cálculos de DFT están basados en la solución de Schrödinger, la dispersión que esta presenta va como el momento al cuadrado, pero de los cálculos se tiene una dispersión lineal, característica de la ecuación de Dirac, la cual representa partículas relativistas y sin masa, esto nos dice que los electrones en el grafeno se mueven como si no tuvieran masa, se comportan como fotones, y de ahí es que se rastrean las propiedades de súper conductor del grafeno.

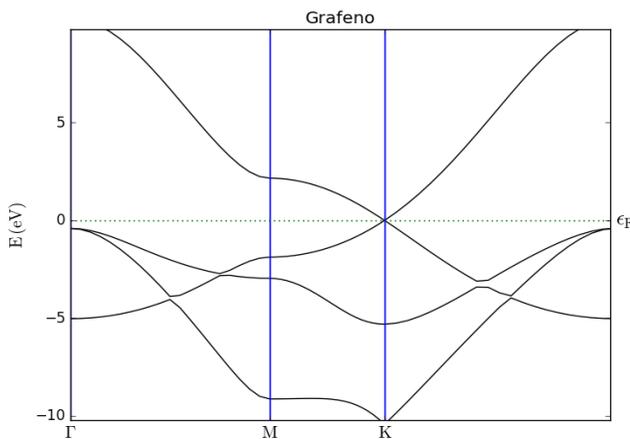


Figura 10.- Estructura de bandas grafeno.

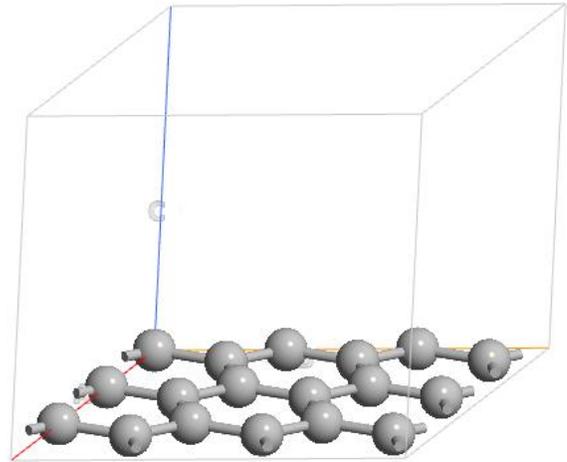


Figura 11.- Estructura optimizada del grafeno, las esferas en gris corresponden a átomos de Carbono.

Heteroestructuras

Para esta parte del trabajo, se eligió hacer la combinación de los cristales 2D de MoS_2 y grafeno. Las configuraciones, aunque pueden ser muchas solo se reportaron las heteroestructuras formadas por Grafeno/ MoS_2 . Para esta parte, como ya se mencionó, es difícil fabricar experimentalmente muestras de heteroestructuras con un apilamiento uniforme mediante las diferentes técnicas de crecimiento ya sea con CVD o algún otro método. A causa de esto pueden surgir una gran variedad de ángulos de orientación a la hora de apilar los cristales. Aunque existen reportes de este tipo de apilamientos de manera experimental, aún se desconoce que tanto impacto tiene en las propiedades del material, los diferentes órdenes de apilamiento, así como el ángulo relativo de rotación causado por las técnicas de crecimiento. Desvelar este tipo de comportamiento tendría un gran impacto a la hora de tener en cuenta las aplicaciones de este tipo de materiales.

Debido a los recursos computacionales con los que se cuenta y el tiempo de cómputo necesario para realizar los cálculos, solo se probaron algunas de las posibles configuraciones del sistema, haciendo uso de la técnica de coincidencia de *lattice* descrita anteriormente.

Heteroestructura formada por grafeno y MoS₂

La heteroestructura formada por grafeno y MoS₂ (Gr/MoS₂) fue estudiada considerando el ángulo de rotación relativo entre los materiales para el apilamiento de la heteroestructura formada por grafeno y di sulfuro de molibdeno (Gr/MoS₂). En la **Figura 12** se muestra la heteroestructura con ángulo de rotación, este ángulo de rotación corresponde a $\theta = 19.11^\circ$ el cual resulta de resolver el sistema haciendo uso de la técnica de coincidencia de *lattice*.

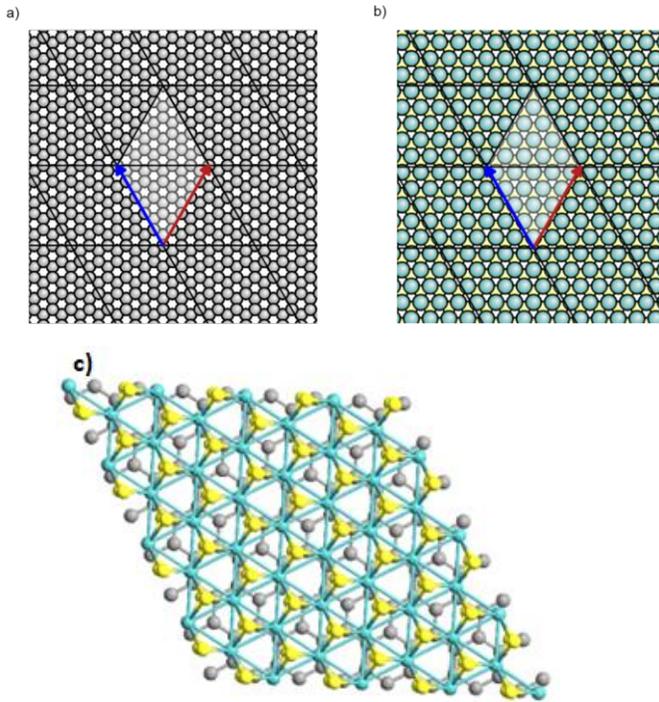


Figura 12.- a) Red del grafeno vista superior, b) red del MoS₂, vista superior, c) Rotación del sistema Gr/MoS₂ Rotación a $\theta = 19.11^\circ$

Para la rotación a 19.11° se muestran los resultados obtenidos de los cálculos; en la Figura 13 se muestra la configuración obtenida de la rotación de los cristales. En la figura se observa que se tiene la hoja de grafeno y encima la hoja de MoS₂, la hoja de grafeno cuenta con 32 átomos de carbono y la hoja de MoS₂ tiene 24 átomos de azufre y 12 de molibdeno, contando con 68 átomos en total con 3 especies distintas.

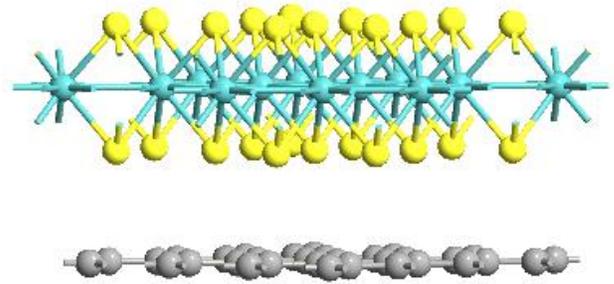


Figura 13.- Estructura de Gr/MoS₂, con una rotación de 19.11° .

En la Figura 14 se observa los parámetros obtenidos de los cálculos, estos muestran que la distancia de equilibrio del grafeno y la hoja de MoS₂ es de 3.20 \AA , se tiene que la longitud de enlace entre el Mo-S es de 2.416 \AA , la longitud de enlace entre C-C es de 1.42 \AA la cual permanece igual a la de la hoja de grafeno por separado y el ángulo formado en la hoja de grafeno es de 120° . El ángulo formado entre S-Mo-S es de 88° . Aquí la deformación más grande comparado con sus cristales aislados la sufre la hoja de MoS₂.

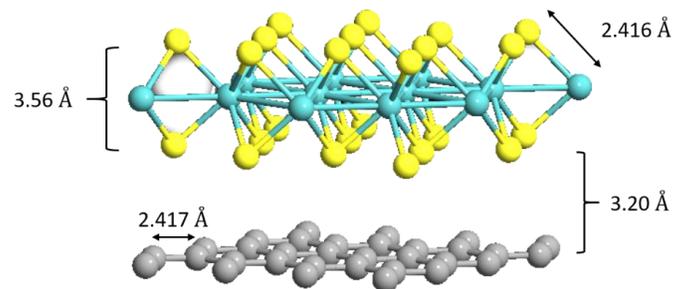


Figura 14.- Heteroestructura Gr/MoS₂.

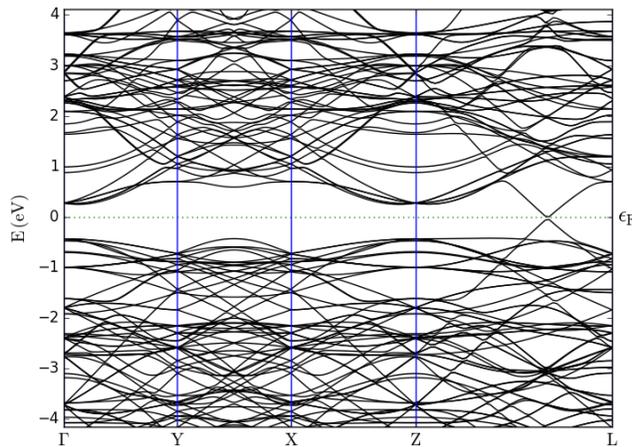


Figura 15.- Estructura de bandas de la heteroestructura Gr/MoS₂ para el ángulo de rotación relativa de 19.11°.

En la Figura 15, se observa que entre el punto Z y L de la estructura de bandas se tiene una brecha energética muy pequeña, la cual corresponde a 3 meV, esta estructura de bandas puede ser interpretada, como una superposición de las estructuras de bandas de los cristales 2D por separado, con la diferencia que aparece en el nivel de Fermi una abertura del cono de Dirac muy pequeña. Esta se le puede atribuir al ambiente químico en el que está inmerso el material, recordemos que el grafeno tiene una hibridación sp₂, la cual tiene un grado de libertad en el eje z, pero a la hora de colocar un material apilado encima de la hoja de grafeno es posible que los enlaces pi, entren en resonancia con los electrones libres en el eje z el sulfuro haciendo que exista una interacción muy débil pero lo suficientemente grande como para hacer que el cono de Dirac se abra y lograr con esto un brecha energética muy pequeña.

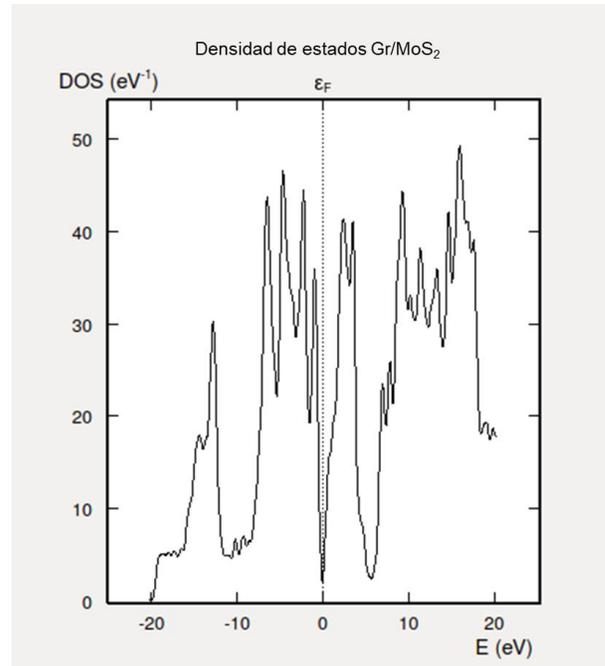


Figura 16.- Densidad de estados Gr/MoS₂ con rotación a 19.11°.

En la Figura 16 se confirma lo que se obtuvo de la estructura de bandas de la heteroestructura, se tiene una brecha energética muy pequeña que corresponde a 3 meV, aunque esta brecha es muy pequeña y no se necesita demasiada energía para que los electrones pasen de la banda de valencia a la de conducción, técnicamente sigue siendo un semiconductor, este hecho lo hace un buen candidato como una posible aplicación de detector altamente fotosensible.

La densidad de estados proyectada nos indica las contribuciones que tienen cada uno de los orbitales en una determinada región de energía, si la región de energía está cerca del nivel de Fermi, estamos especificando los electrones que están disponibles para la formación de enlaces, debido a que los enlaces se forman en esos rangos de energía.

Para saber de dónde vienen las contribuciones más grandes de la densidad de estados se presentan las proyecciones. En la Figura 17 se muestran las contribuciones de la hoja de grafeno. Se observa que la contribución más grande proviene del nivel p como es de esperarse, ya que los provenientes del nivel s, son niveles ocupados por la banda de valencia y por lo tanto no contribuyen a la hora de los estados electrónicos desocupados.

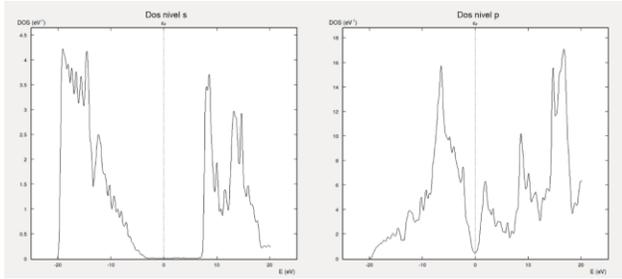


Figura 17.- Proyección del nivel s y p del carbono, provenientes de la hoja de grafeno.

De la Figura 17 se tiene que los átomos de carbono del nivel p son los que contribuyen más a la gap que aparece abierta en la estructura de bandas en el punto donde aparece el cono de Dirac, Cabe mencionar que el cono de Dirac no aparece en un punto de alta simetría, esto se puede deber a que al estar bajo esfuerzo (aunque sea pequeño) debido a la rotación de las hojas el esfuerzo sea el necesario para que el punto no aparezca en un punto de alta simetría, además para ver si es que existe una interacción aunque sea débil entre las capas es necesario hacer un mapa de cargas, la cual se muestra en la Figura 18.

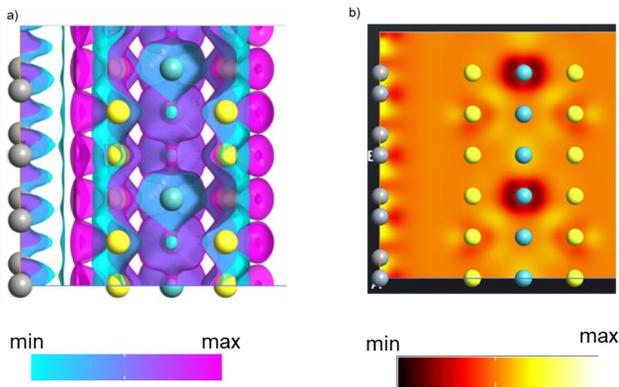


Figura 18.- Mapa de cargas a) iso superficie, b) mapa de cargas.

En la Figura 18a se observa que existe una interacción débil entre la capa de grafeno y la de MoS₂, se forman una especie de islas en donde se concentran las cargas y lo cual se confirma en la Figura 18b, Otro indicio es en el mapa de cargas cerca de los átomos de azufre de la capa cercana al grafeno, en el se observa dos zonas de interacción

grande, este hecho contradice lo reportado en otros estudios los cuales afirman que no existe una interacción entre las capas (Chiu et al., 2014).

En la Figura 19, tenemos la densidad de estados proyectada para la capa de grafeno en la heteroestructura.

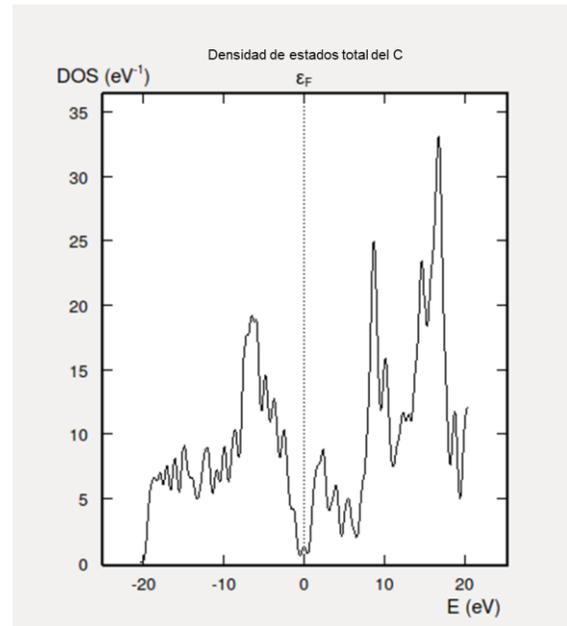


Figura 19.- Densidad de estados total para la capa de grafeno de la heteroestructura.

En la Figura 20 observamos que la proyección del nivel s no contribuye en nada a la densidad de estados de la capa de grafeno en la heteroestructura ya que si observamos la figura los picos que se generan antes del nivel de fermi están muy alejados. El nivel p en cambio tiene una contribución mayor esto era predecible debido a los estados disponibles que tiene este orbital. Con esto es posible concluir que la pequeña brecha energética que se abre en el cono de Dirac es debida en mayor parte a los electrones del nivel energético p de los átomos de carbono en el grafeno.

En la **Figura 20** se muestra la densidad de estados total de la capa de átomos de azufre más cercanos a la capa de grafeno, esta proyección nos dice que existe un comportamiento inusual de esta capa más cercana de átomos de azufre, ya que se comporta de manera muy similar a la superficie a la del grafeno, existiendo canales de conducción, los cuales se observan en el mapa de carga del sistema.

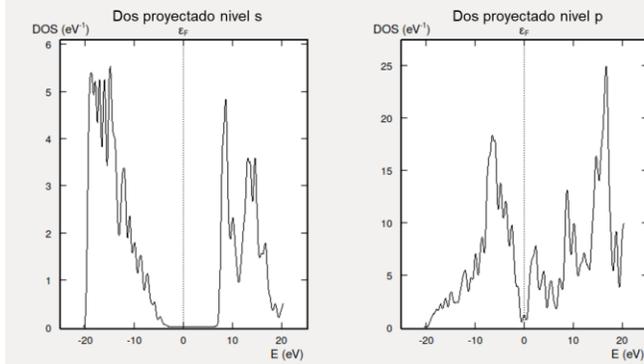


Figura 20.- Densidad de estados proyectada nivel s y p del grafeno.

Conclusiones

Se calcularon los sistemas en bulto de MoS₂ y grafeno, también se calcularon las propiedades de los sistemas en 2d de grafeno y Mos₂, obteniendo densidad de estado y estructura de bandas.

Para la heteroestructura formada por los cristales en 2d de MoS₂ y grafeno se calculó ángulo de rotación a 19.11° para hacer los cálculos de la heteroestructura, y con estos se encontraron sus propiedades.

Con el ángulo de rotación, se encontró un punto de Dirac en el material, lo cual comprueba que someter al material a un ángulo de rotación conlleva a tener propiedades totalmente diferentes y novedosas de estas estructuras.

Referencias

- Charlier, Gonze, & Michenaud. (1991). First-principles study of the electronic properties of graphite. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 43(6), 4579–4589. Retrieved 1 October 2022 from <https://doi.org/10.1103/physrevb.43.4579>
- Chiu, M., Zhang, C., Shiu, H. W., Chuu, C., Chen, C.-H. C.-H., Chang, C. S., ... Li, L. (2014). Determination of band alignment in transition metal dichalcogenides heterojunctions. *ArXiv Preprint ArXiv: ...*, (May), 20. Retrieved 1 October 2022 from <http://arxiv.org/abs/1406.5137>
- Gong, Y., Lin, J., Wang, X., Shi, G., Lei, S., Lin, Z., ... Ajayan, P. M. (2014). Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers. *Nature Materials*, 13(12), 1135–42. Retrieved from <https://doi.org/10.1038/nmat4091>

Novoselov, K. S., Mishchenko, A., Carvalho, A., & Castro Neto, A. H. (2016). 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*, 353(6298). Retrieved from <https://doi.org/10.1126/science.aac9439>

Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1998). Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply: *Physical Review Letters*, 80(4), 891. Retrieved 1 October 2022 from <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.891>

Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., & Kis, A. (2011). Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, 6(3), 147–150. Retrieved from <https://doi.org/10.1038/NNANO.2010.279>