



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

CAPTURA DE CO₂ EN UN MEDIO MINERAL
GASTADO QUE SE UTILIZA PARA EL CRECIMIENTO
DE ARTHROSPIRA MAXIMA (SPIRULINA MAXIMA)

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JUAN DIEGO BAUTISTA HERNÁNDEZ

ASESOR:

Dr. Sergio Adrián García González



Ciudad Universitaria, CD. MX. 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente: M en I. María Rafaela Gutiérrez Lara

Vocal: Dr. Sergio Adrián García González

Secretario: M en C. Alejandra Mendoza Campos

1er. Suplente: IQ. David Fregoso Osorio

2º. Suplente: Dr. Alfonso Durán Moreno

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 301 de Ingeniería Ambiental
Facultad de Química, Conjunto E
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:

Dr. Sergio Adrián García González

Asesor técnico:

Dr. Alfonso Durán Moreno

Sustentante:

Juan Diego Bautista Hernández

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi papá Saul Bautista Montiel pues gracias a su constante esfuerzo y dedicación hoy puedo culminar mis estudios profesionales. Aunque ya no estamos en el mismo plano terrenal sé que siempre estas a mi lado, iluminándome con tu sabiduría y motivándome a emprender nuevos proyectos. ***Todo esto fue, es y será por ti y para ti.***

“Tengo recuerdos de niño en los que te veía gigante, hoy que soy adulto te veo aún más grande”

Gracias infinitas papá ...

Agradecimientos

Agradezco principalmente a mi familia por todo su amor y apoyo incondicional, a mis tíos, primos, abuelos, sobrinos y amigos. A mis padres por su dedicación y esfuerzo en un tiempo incomprendido. Pilares fundamentales de mi vida, con mucho amor y cariño les dedico mi esfuerzo en reconocimiento a todo el sacrificio puesto para que yo pueda estudiar y salir adelante, se merecen esto y más. A mi padre Saúl Bautista quién fue un claro ejemplo de fortaleza, perseverancia, dedicación y esfuerzo, todas las lecciones rinden frutos y hoy gracias a él puedo dar este gran paso en mi vida. Agradezco a mi madre Alma Delia Hernández por todo el amor propio de mamá, por todo el esfuerzo y sacrificio que solo nosotros sabemos cuánto fue. Por motivarme cuando todo se veía negro y por no rendirse para que yo no me rindiera. Gracias a ambos por no dejarme caer y hacerme una persona de bien. Por ustedes soy lo que soy ahora.

Agradezco a mi hermano por ser un gran guía y ejemplo, gracias por estar presente y apoyarme cuando lo más lo necesitaba. También a mi pareja Kenia por todo el amor y apoyo incondicional, por motivarme siempre y por formar parte de mi vida durante este tiempo.

A mi gatita Abril por toda su compañía, por acompañarme hasta el último momento en los desvelos, en los exámenes, en las horas de estudio y porque hasta el día de hoy sigue junto a mí mientras escribo esto.

Agradezco a mis compañeros de clase que hicieron mi estancia en la facultad inolvidable y más amena, por todas las aventuras, proyectos, desvelos y horas de clase juntos. Englobo a todos mis amigos y conocidos pues todos formaron parte de mi vida universitaria y pasamos buenos momentos juntos. De igual manera agradezco a todos mis compañeros del laboratorio 301 quienes me recibieron con los brazos abiertos, por todos sus consejos, ayuda, observaciones y por el tiempo que pasamos juntos realizando estos trabajos de investigación.

Al Dr. Alfonso Durán Moreno y al Dr. Sergio Adrián García Gonzales por permitirme colaborar en este proyecto, por su ayuda, correcciones y observaciones para la realización de este trabajo de investigación. De igual manera agradezco a mi jurado de tesis por sus valiosas observaciones y correcciones.

Finalmente estoy profundamente agradecido con mi alma máter la Universidad Nacional Autónoma de México quién me brindó los mejores años de mi vida en cada rincón de sus instalaciones, desde CCH hasta la facultad, gracias por toda la formación, por la enorme cantidad de beneficios e instalaciones para formarse. Me enorgullezco enormemente de decir que recorrí sus instalaciones y aprendí mucho más allá de lo que se enseña en las aulas.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| Índice de figuras | 7 |
| Índice de tablas | 9 |
| Nomenclatura | 10 |
| Resumen..... | 12 |
| CAPÍTULO 1 | 13 |
| Introducción | 13 |
| Problemática..... | 13 |
| Justificación | 15 |
| Objetivo General | 17 |
| Objetivos Particulares..... | 17 |
| CAPÍTULO 2 | 18 |
| 2. Marco teórico..... | 18 |
| 2.1 Cultivo y regeneración de medio de cultivo..... | 18 |
| 2.2 Absorción como operación unitaria..... | 20 |
| 2.2.1 Equilibrio de Fases | 21 |
| 2.2.2 Coeficiente de distribución en el equilibrio (K) | 24 |
| 2.3 Equipos de separación líquido-vapor..... | 25 |
| 2.3.1 Columnas empacadas..... | 25 |
| 2.4 Balance de masa para torres de absorción..... | 26 |
| 2.5 Método de cálculo para columnas empacadas..... | 27 |
| 2.6 Curva de Equilibrio | 29 |
| 2.7 Líneas de operación | 29 |
| 2.8 Flujo mínimo de absorbente | 30 |
| 2.9. Tipos de medio mineral de cultivo para algas..... | 31 |
| 2.9.1 Biofijación de CO ₂ como fuente de bicarbonatos en el medio mineral de cultivo | 33 |
| 2.10 Crecimiento de inóculos en medios regenerados..... | 35 |
| CAPÍTULO 3. | 36 |
| 3. Metodología..... | 36 |
| 3.1 Experimento 1: Cultivo de biomasa y medio gastado | 36 |
| 3.1.1 Reactores biológicos | 36 |
| 3.1.2 Parámetros supervisados durante la operación del cultivo..... | 39 |

| | |
|---|-----|
| 3.1.3 Medio Mineral Gastado | 43 |
| 3.2. Experimento 2: Absorción de CO ₂ en el medio mineral gastado | 45 |
| 3.2.1 Equipo..... | 46 |
| 3.2.2 Condiciones de entrada del medio mineral gastado..... | 48 |
| 3.2.3 Condición de entrada de la corriente gaseosa..... | 52 |
| 3.2.4 Balance de masa en la torre de absorción | 52 |
| 3.2.5 Curva de equilibrio CO ₂ -Medio mineral..... | 56 |
| 3.2.6 Cálculo del coeficiente global de transferencia de materia..... | 57 |
| 3.3. Experimento 3: Incubación de Arthrospira maxima en medio mineral regenerado mediante absorción de CO ₂ | 59 |
| CAPÍTULO 4 | 61 |
| 4. Resultados, análisis y discusión de resultados..... | 61 |
| 4.1. Cultivo de biomasa y obtención de medio mineral gastado..... | 61 |
| 4.1.1 Reactores Biológicos..... | 61 |
| 4.1.2 Medio Mineral gastado | 66 |
| 4.2 Curva de equilibrio para el sistema CO ₂ -Medio mineral gastado | 67 |
| 4.3 Absorción de CO ₂ en el medio mineral gastado..... | 69 |
| 4.3.1 Composición inicial del medio mineral gastado en fracciones molares..... | 69 |
| 4.3.2 Composición de entrada de la corriente gaseosa..... | 69 |
| 4.3.3 Balance de masa en la torre de absorción | 70 |
| 4.3.4 Concentración máxima de soluto y flujo mínimo de absorbente | 73 |
| 4.3.5. Fuerzas Impulsoras de la transferencia de masa | 75 |
| 4.3.6. Coeficiente global de transferencia de masa | 77 |
| 4.3.7 Rapidez de transferencia de masa y fase de control..... | 81 |
| 4.4 Resultados de la prueba de incubación con medio mineral regenerado con CO ₂ en la torre de absorción | 83 |
| 4.4.1. Producción de biomasa | 85 |
| CAPITULO 5 | 89 |
| 5. CONCLUSIONES..... | 89 |
| Referencias..... | 91 |
| ANEXOS | 95 |
| A. Balance de masa..... | 95 |
| B. Estimación del número de unidades de transferencia para la fase gaseosa | 100 |
| C. Estimación del número de unidades de transferencia para la fase líquida | 104 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Países con mayores emisiones de GEI durante los últimos 50 años (Jos G.J. Olivier (PBL) & Marilena Muntean (IES-JRC), 2013)..... | 14 |
| Figura 2. Tipos de empaques más comunes utilizados en columnas empacadas (Henley, 2012) | 25 |
| Figura 3. Representación esquemática de una operación continua en estado estacionario para un proceso de absorción (Henley, 2012)..... | 26 |
| Figura 4. Contacto diferencial para un flujo contracorriente en una columna de absorción empacada (Henley, 2012) | 27 |
| Figura 5. Líneas de operación para un absorbedor (Henley, 2012). | 31 |
| Figura 6. Composición del medio Zarrouk (medio estándar, SM) (Raouf et al., 2006) .. | 32 |
| Figura 7. Reactor de 2 L a las condiciones de 36°C y con pH controlado de 8.5. | 36 |
| Figura 8. Reactor de 20 L para el cultivo de <i>Arthrospira maxima</i> . Operación con luz blanca y operación con luz roja..... | 38 |
| Figura 9. Prueba de sólidos suspendidos totales. | 40 |
| Figura 10. Cantidades relativas de CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} Y OH^- a diversos niveles de pH (valores calculados para agua con una alcalinidad total de 100 mg/L a 25°C) Fuente: Sawyer y McCarty (1978). | 41 |
| Figura 11. Coagulación del cultivo para obtener el medio mineral gastado..... | 44 |
| Figura 12. Diagrama de equipo de la columna empacada marca Pignat (Tomado de la práctica de laboratorio “absorción de CO_2 en una columna empacada” del manual de laboratorio de ingeniería química III). | 47 |
| Figura 13. Representación esquemática del proceso de absorción para la regeneración del medio de cultivo..... | 53 |
| figura 14. Proceso de absorción de CO_2 en medio mineral gastado de cultivo de <i>Arthrospira maxima</i> realizada en una torre de absorción marca Pignat. | 55 |
| Figura 15. Configuración de matraces con los inóculos de <i>Arthrospira</i> antes de la incubación. | 59 |
| Figura 16. Incubación de inóculos en medios regenerados mediante absorción de CO_2 | 60 |
| Figura 17. Parámetros del efluente medidos durante los días de operación del reactor 2 L, pH 8.5..... | 62 |
| Figura 18. Variación del pH durante los días de operación en el reactor 2 L. | 62 |
| Figura 19. Parámetros del cultivo medidos durante los días de operación del reactor principal de 20 litros..... | 63 |
| Figura 20. Variación de pH en el reactor principal durante los días de operación..... | 65 |
| Figura 21. Curva de equilibrio de absorción para el sistema CO_2 -Medio mineral..... | 68 |
| figura 22. Líneas de operación con los diferentes flujos de líquido utilizados en la torre. | 72 |
| Figura 23. Líneas de operación de los distintos flujos de líquido..... | 73 |

| | |
|--|-----|
| Figura 24. Concentración máxima de soluto para operación con flujo de 8.5 L/h de medio mineral..... | 75 |
| Figura 25. Composición de la interfaz en términos de la relación de coeficientes de transferencia de masa. | 76 |
| figura 26. Variación del coeficiente global de transferencia de masa referido a la fase líquida y gaseosa en función del flujo de líquido. | 79 |
| figura 27. Número total de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa y líquida en función del flujo del líquido en la torre. | 80 |
| figura 28. Altura total de la unidad de transferencia referida a la fase líquida y gaseosa en función del flujo del líquido en la torre. | 81 |
| Figura 29. Flux volumétrico de soluto en las interfaces de la columna..... | 82 |
| Figura 30. Concentración de bicarbonatos antes y después de la incubación. | 83 |
| Figura 31. Variación del pH antes y después de la incubación con medio regenerado. | 84 |
| Figura 32. Concentración de biomasa obtenida (mg/L) después de la incubación con medio regenerado. | 86 |
| Figura 33. Relación de rendimiento relativo de los SST antes y después de la incubación. [SST después de incubación/SST antes de la incubación]..... | 86 |
| Figura 34. Matraces con cultivos a través del proceso de incubación. a) Antes de la incubación, b) Después de la incubación. | 88 |
| Figura 35. Referencias del fabricante de los rotámetros para calcular el flujo real de gas y líquido en la torre. | 96 |
| Figura 36. Procedimiento para evaluar el denominador de la integral de la fase gaseosa. | 100 |
| Figura 37. Área bajo la curva de la integral N_{OG} para el flujo líquido 8.5 L/h..... | 102 |
| Figura 38. Área bajo la curva de la integral N_{OG} para el flujo líquido 11 L/h. | 103 |
| Figura 39. Procedimiento para evaluar el denominador de la integral de la fase líquida. | 104 |
| Figura 40. Área bajo la curva de la integral N_{OL} para el flujo líquido 8.5 L/h..... | 105 |
| Figura 41. Área bajo la curva de la integral N_{OL} para el flujo líquido 11 L/h..... | 106 |

Índice de tablas

| | |
|---|-----|
| Tabla 1. Expresiones para estimar el valor de K en el equilibrio líquido-vapor (Henley, 2012) | 24 |
| Tabla 2. Composición de los diferentes medios de cultivos reportados en la literatura (Soni et al., 2017)..... | 33 |
| Tabla 3. Composición química del medio mineral utilizado en el cultivo de <i>Arthrospira maxima</i> para todos los reactores..... | 37 |
| Tabla 4. Descripción detallada del equipo de absorción (Tomado de la práctica de laboratorio “absorción de CO ₂ en una columna empacada” del manual de laboratorio de ingeniería química III). | 46 |
| Tabla 5. Condiciones del medio mineral gastado antes del proceso de absorción con CO ₂ | 66 |
| Tabla 6. Composición del medio mineral gastado antes del proceso de absorción. | 69 |
| Tabla 7. Composición inicial de la corriente gaseosa en el proceso de absorción. | 69 |
| Tabla 8. Balance de masa en la torre de absorción para los distintos flujos utilizados en la operación. | 70 |
| Tabla 9. Comparativa entre pH y Talk antes y después de la absorción. | 71 |
| Tabla 10. Ecuación de la línea de operación y porcentaje de remoción molar para cada flujo de líquido utilizados en la operación. | 71 |
| Tabla 11. Relación (L'/ G') de operación para cada flujo de solución..... | 74 |
| Tabla 12. Parámetros de transferencia de masa para cada flujo en el proceso de absorción..... | 77 |
| Tabla 13. Variables conocidas antes del proceso de absorción para el flujo de operación 8.5 L/h en el líquido. | 95 |
| Tabla 14. Valores calculados para evaluar la integral del N _{OG} en la operación a flujo de 8.5 L/h..... | 101 |
| Tabla 15. Valores calculados para evaluar la integral del N _{OG} en la operación a flujo de 11 L/h..... | 103 |
| Tabla 16. Valores calculados para evaluar la integral del N _{OL} en la operación a flujo de 8.5 L/h..... | 105 |
| Tabla 17. Valores calculados para evaluar la integral del N _{OL} en la operación a flujo de 11 L/h..... | 106 |

Nomenclatura

| | |
|----------------------|---|
| GtCO ₂ eq | Giga toneladas de CO ₂ equivalente |
| GEI | Gases de efecto invernadero |
| G | Energía libre de Gibbs |
| T | Temperatura |
| P | Presión |
| μ_i | Potencial químico |
| f | Fugacidad |
| p_i° | Presión parcial |
| H | Constante de Henry |
| K | Coefficiente de distribución en el equilibrio o phase equilibrium ratio |
| L' | Flujo molar de absorbente libre de soluto |
| V' | Flujo molar de gas libre de soluto |
| S | Sección transversal interna de la torre de absorción |
| H _{OG} | Altura total de una unidad de transferencia referida a la fase gaseosa |
| N _{OG} | Número total de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa |
| H _{OL} | Altura total de una unidad de transferencia referida a la fase líquida |
| N _{OL} | Número total de unidades de transferencia referido a la fase líquida |
| BICCAPS | Sistema integrado de captura de carbono y producción de algas a base de bicarbonato |
| SST | Sólidos Suspendidos Totales |
| K _w | Constante de autoionización del agua |
| T _{alk} | Alcalinidad total |
| X _s | Relación molar de líquido entrante en la parte superior de la columna (mol de CO ₂ / mol de agua). |

| | |
|----------|---|
| Y_s | Relación molar de gas que sale de la parte superior de la columna (mol de CO_2 / mol de aire). |
| X_b | Relación molar de líquido que sale de la parte inferior de la columna (mol de CO_2 / mol de agua). |
| Y_b | Relación molar de gas entrante en la parte inferior de la columna (mol de CO_2 / mol de aire). |
| w_i | Fracción masa |
| x_i | Fracción mol en la fase líquida |
| y_i | Fracción molar en la fase gaseosa |
| K_{ya} | Coeficiente global de transferencia de masa referido a la fase vapor |
| K_{xa} | Coeficiente global de transferencia de masa referido a la fase líquida |
| N_{Aa} | Flux volumétrico en las interfases de la columna |
| ρ | Densidad |
| Q | Flujo volumétrico |
| R^2 | Coeficiente de correlación lineal |
| X^* | Relación molar de líquido al equilibrio (mol de CO_2 / mol de agua). |
| Y^* | Relación molar de gas al equilibrio (mol de CO_2 / mol de aire). |

Resumen

El uso de algas en los últimos años se ha vuelto tendencia a nivel internacional debido a su alta funcionalidad y participación en los sistemas biológicos y ambientales. Muchas empresas de varios sectores han estudiado profundamente la implementación de estos micro organismos a sus procesos debido a que estas tienen distintas funcionalidades especiales que no presentan otros sistemas biológicos. Por mencionar algunas: se sabe que son una fuente natural de energía renovable, pueden ser cultivadas usando aguas residuales, contiene altos niveles de almidón y aceites haciendo posible la obtención de bio combustibles de alta calidad a partir de ellas, el crecimiento de algas requiere de CO₂, carbonatos, bicarbonatos y de nutrientes que se pueden obtener de aguas residuales y de la quema de combustible fósiles (Shaikh A., 2013)

Las cianobacterias tienen una gran habilidad para transportar bicarbonatos a sus células, haciéndolas muy útiles para la captura de carbono (Richard, 2010). En la presente investigación se hará uso de la especie *Arthrospira maxima* comúnmente conocida como alga espirulina. Se realizará un cultivo del alga en un reactor de 20 litros acoplado a condiciones de laboratorio donde día con día se alimentará con medio mineral fresco. Se monitorearán periódicamente diferentes parámetros de calidad del agua como son la turbidez, los sólidos suspendidos totales, el pH, la alcalinidad, entre otros. Con ese medio de cultivo gastado se realizará una prueba de absorción pasando una corriente rica en CO₂ (36%wt) por una torre de absorción marca Pignat. La principal variable manipulada será el flujo de líquido y se analizará como afecta directamente a la cantidad de CO₂ absorbido. Por medio de una prueba de incubación se definirá la posibilidad de regeneración del medio para surtir de nutrientes a un nuevo cultivo de algas.

Este trabajo presenta una opción técnicamente viable y sustentable para la captura del CO₂ y el crecimiento del alga en el medio regenerado, el proceso de absorción regenera la demanda de bicarbonatos del medio de cultivo y así este puede ser utilizado nuevamente para el mismo fin. Por otro lado, se hace uso de un gas de efecto invernadero evitando así la inminente liberación de este a la atmósfera.

Introducción

Problemática

El incremento en la concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera, resultante de la quema de combustibles fósiles para la producción de energía es la principal causa del calentamiento global y del cambio climático (Rosa et al., 2015). En 2018, el crecimiento en la emisión total de gases de efecto invernadero se resume en un aumento del 2.0% alcanzando un total de 51.8 giga toneladas de CO₂ equivalente (GtCO₂ eq). Dicho valor del 2.0% se debe principalmente al incremento en la emisión de CO₂ causada por la quema de combustibles fósiles y de aquellas industrias con procesos de combustión, incluyendo la industria cementera (Jos G.J. Olivier (PBL) & Marilena Muntean (IES-JRC), 2013). El incremento del 2.0 % de emisión de gases de efecto invernadero es mayor que el incremento promedio anual de 1.2% desde 2012; pero menor que el incremento del 2.5% sobre la primera década de este milenio. Además de la contribución de parte del CO₂ con casi 72%, sigue el CH₄ (19%), N₂O (6%) y gases-F (3%).

Según el Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero que emite la Ley General de Cambio Climático, México emitió 683 millones de toneladas de CO₂ eq en GEI en el 2015. De acuerdo con esta referencia, se estima que en México la industria que más aporta CO₂ en sus emisiones corresponde al transporte con un porcentaje aproximado de 25.1%; seguido de la industria de la energía con 24.1% y de la industria manufacturera y de la construcción con 9.3% (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2018). A nivel mundial, la figura 1 muestra los países que más han emitido contaminantes a la atmósfera durante los últimos 50 años; la lista la lidera China, Estados Unidos y la Unión Europea.

Entre las consecuencias que causan mayor revuelo entre la comunidad científica con respecto a la emisión de GEI a la atmósfera se encuentra el aumento de la temperatura del planeta; la cual se estima aumentará entre 1.0 y 3.7 °C durante el siglo 21. Este aumento de temperatura puede provocar olas de calor, propagación de enfermedades, desaparición de especies, animales, entre otras cosas (Anderson et al., 2016).

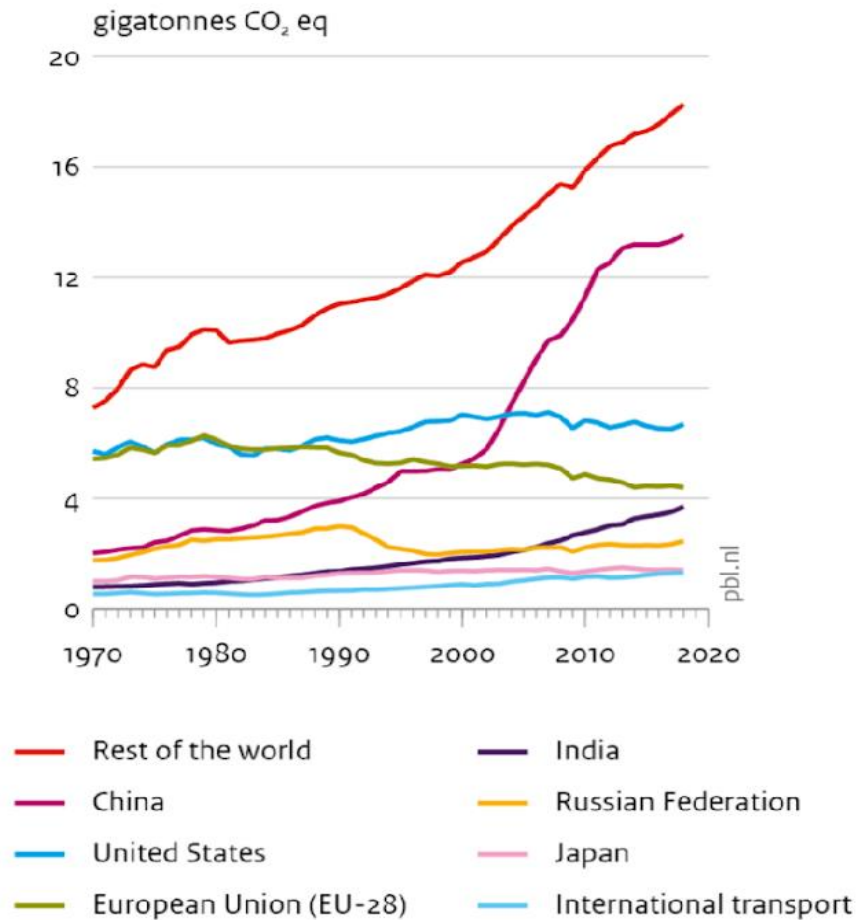


Figura 1. Países con mayores emisiones de GEI durante los últimos 50 años (Jos G.J. Olivier (PBL) & Marilena Muntean (IES-JRC), 2013).

A pesar de diversos protocolos internacionales como el de Kioto; que a lo largo de la historia se ha adoptado entre las naciones del mundo con la finalidad de disminuir las emisiones de contaminantes nocivos para el ambiente; se puede ver en la figura 1 que la tendencia general es el aumento en las emisiones de CO₂eq provenientes de diversas actividades propias de la economía de dichos países. Es necesario encontrar soluciones factibles para disminuir la emisión de CO₂eq a la atmósfera.

Justificación

Recientemente el estudio de las microalgas ha sido de especial interés dentro de la comunidad científica ya que en el ámbito energético se ha descubierto su gran potencial como fuentes de combustible renovables pues poseen una tasa de crecimiento rápida y la capacidad de almacenar lípidos y carbohidratos de alta calidad dentro de sus células para la producción de biocombustible. Las microalgas se pueden cultivar en sistemas abiertos o cerrados, de igual manera requieren nutrientes y CO_2 que pueden ser suministrados de distintas fuentes, por ejemplo, aguas residuales o emisiones de la quema de combustibles fósiles (Klinthong et al., 2015). Las microalgas son organismos microscópicos que normalmente crecen suspendidos en agua y son impulsados por el mismo proceso fotosintético que el de las plantas comunes. Sin embargo, a diferencia de las plantas comunes, las microalgas no requieren un sistema vascular para el transporte de nutrientes, ya que cada célula es foto autótrofa y absorbe directamente los nutrientes. Las células de microalgas son fábricas de células impulsadas por la luz solar que pueden convertir el dióxido de carbono (CO_2) en biomasa para obtener productos de alto valor comercial o biocombustibles (Spolaore et al., 2006).

La particular capacidad de estas células para absorber CO_2 sugiere que un cultivo de microalgas es una alternativa atractiva para la absorción de CO_2 la cual se podría aplicar a los efluentes de gas de las centrales eléctricas de combustibles fósiles para facilitar la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (Yun et al., 1997). La fijación de CO_2 a través de microalgas es un potencial y prometedor método de captura y almacenamiento de CO_2 (Murakami & Ikenouchi, 1997; Usui & Ikenouchi, 1997; Zhao & Su, 2014). La fijación y el almacenamiento de CO_2 a través de microalgas es esencialmente fotosíntesis, que puede transformar el agua y el CO_2 en compuestos orgánicos sin adición o consumo adicional de energía y sin contaminación secundaria.

En la literatura científica existen distintas investigaciones para estudiar la factibilidad técnica y económica de absorber CO_2 en un medio de cultivo de algas. Tal es el caso de (Könst et al., 2017) quien para afrontar la necesidad de una tecnología de captura y almacenamiento eficiente de energía y carbono desarrolló un sistema de captura de CO_2 llevando este a través de un absorbedor en el que entra en contacto con un líquido de

absorción con composición de medio de cultivo para algas. Subsecuentemente este líquido enriquecido con CO_2 es alimentado a un cultivo de algas el cual usa energía solar para desorber el CO_2 del líquido de absorción para formar la biomasa de alto valor comercial. Finalmente, el alga y sus productos son cosechados mientras el líquido de absorción es regenerado nuevamente por el mismo proceso de absorción y recirculado al sistema.

De esta manera, el cultivo de algas es una alternativa más eficiente desde el punto de vista energético para las tecnologías clásicas de regeneración líquida de absorción con el beneficio comercial añadido de la biomasa y la formación de productos de alto valor. Las tecnologías clásicas a pesar de poseer una capacidad de absorción muy grande de CO_2 poseen una serie de inconvenientes que hace del proceso un procedimiento costoso, además de que los absorbentes comunes para CO_2 pueden presentar un alto nivel de toxicidad para las algas. Por otro lado, al usar como líquido absorbente una base carbonatada; ésta típicamente contiene carbonato de potasio o de sodio el cual se puede enriquecer con CO_2 en forma de bicarbonato. La ventaja de usar como líquido de absorción un medio mineral de cultivo es que el bicarbonato es un sustrato natural para el alga, consecuentemente potencializa el crecimiento de los microorganismos y la formación de la biomasa. Una desventaja que puede presentar este proceso es que la captura de CO_2 en forma de bicarbonato (HCO_3^-) es relativamente lento pudiendo presentar una tasa de absorción de CO_2 muy pequeña (Könst et al., 2017).

Después de 14 días de crecimiento continuo exitoso con líquido de absorción a base de carbonato recién preparado y reciclando el mismo, Könst logró demostrar con la especie *Chlorella sp* que el reciclaje de un líquido de absorción a base de carbonato para el cultivo de algas es posible.

En la presente investigación, se utilizó la especie *Arthrospira maxima*, se cultivó con las condiciones adecuadas para optimizar la producción de biomasa alimentando frecuentemente el cultivo con medio de cultivo fresco. De igual manera, de acuerdo con las referencias citadas anteriormente, se utilizó este medio mineral para regenerar la demanda de bicarbonatos a través de un proceso de absorción de CO_2 en una torre de absorción empacada.

Finalmente se utilizó este medio regenerado para realizar un cultivo nuevo de *Arthrospira* en una incubadora a condiciones controladas. Se comprobó la posibilidad de poder reutilizar el medio de cultivo utilizando CO_2 que acoplado a un proceso industrial evitaría liberar este CO_2 a la atmósfera.

Objetivo General

Evaluar la capacidad de absorción de CO_2 en un medio mineral gastado de *Arthrospira maxima* (*Spirulina maxima*) mediante una prueba en una torre de absorción para determinar si es posible reutilizarlo en el proceso de producción del microorganismo.

Objetivos Particulares

- Operar un reactor biológico de *Arthrospira maxima* (*Spirulina maxima*) en discontinuo para obtener el medio mineral gastado.
- Determinar la curva de equilibrio de absorción de CO_2 en un medio mineral gastado de *Arthrospira maxima* mediante ecuaciones teóricas para modelar el proceso de absorción física.
- Construir una curva de operación del sistema CO_2 -medio mineral en una torre de absorción para cuantificar la cantidad de gas absorbido.
- Determinar el crecimiento de *Arthrospira maxima* (*Spirulina maxima*) utilizando el medio mineral regenerado para definir el crecimiento de la biomasa y que no sea afectada durante una operación normal en el proceso de cultivo.

2. Marco teórico

2.1 Cultivo y regeneración de medio de cultivo

Cepas de spirulina maxima y spirulina plantesis típicamente habitaron en África y México creciendo naturalmente en algunos lagos alcalinos los cuales eran ricos en carbonatos y bicarbonato (Reichert et al., 2006). El cultivo de microalgas es similar a otros microorganismos como las bacterias. Por lo tanto, también pueden hacerse crecer artificialmente en un medio sintético de cultivo. El medio de cultivo es el medio de soporte para mantener la viabilidad de los microorganismos presentes en el medio, normalmente un cultivo de algas contiene medio de cultivo (compuesto mayormente por sales) y células de la microalga. La regeneración de dicho medio es por definición el proceso donde el medio de cultivo, después de repoblar un inoculo inicial de algas, es reintroducido en el sistema de cultivo inicial. En este contexto, la recirculación de medio es un proceso simultáneo de dilución del cultivo y reutilización del mismo utilizado para los mismos fines. Este proceso permite la utilización de nutrientes previos no consumidos además de que ahorra una gran cantidad de agua. Cuando esta estrategia no es aplicada, todo el medio de cultivo removido es desechado, lo cual implica que se deba introducir la misma cantidad de medio fresco al sistema y por ende aumenten los costos de producción debido a las grandes cantidades de reactivos, nutrientes y agua que se deba de utilizar (Filipa & Veiga, 2016).

Existen tres modos principales de operar reactor de cultivo; discontinuo (o batch), semicontinuo y continuo. El modo semicontinuo es el más empleado pues de acuerdo con Reichert et. al. este modo prevé la división de células durante las primeras etapas del cultivo y además reduce las limitaciones en cuestión de nutrientes y absorción de luz en las etapas finales del mismo. Por otra parte, una desventaja del modo semicontinuo es que al adicionar medio sintético de cultivo fresco puede generar un incremento en la presión osmótica del medio la cual afecta el aparato fotosintético del alga. El incremento en la presión osmótica del medio también reduce la solubilidad del CO₂ el cual se rige por el equilibrio termodinámico en la disociación del ácido carbónico (Reichert et al., 2006).

Por lo tanto, se cree que la biofijación de CO₂ por microalgas podría mejorarse si la cantidad de gas disuelto en el líquido aumentará más allá del equilibrio natural del cultivo de algas (Kim et al., 2013).

La *Arthrospira maxima* presenta ventajas sobre otro tipo de microalgas tales como la facilidad de recuperación del medio mineral de cultivo debido a la disposición de tricomas (Raouf et al., 2006), su alto valor nutricional de la biomasa, la capacidad de adaptación a sistemas abiertos y a la biofijación de CO₂ proveniente de gases (Radmann et al., 2007). Con base en esta aseveración, la regeneración de nutrientes a través de la biofijación de CO₂ presenta para un cultivo de *Arthrospira* un modo semicontinuo de producción donde se logra disminuir los costos fijos de operación en el proceso.

2.2 Absorción como operación unitaria

Tras definir la ingeniería química como “la aplicación de los principios de las ciencias físicas, junto con los principios de la economía y relaciones humanas a campos que atañen en forma directa los procesos y equipos de proceso en los cuales se trata la materia con el fin de modificar su estado, contenido de energía o composición” (American Institute of Chemical Engineers) se hace especial énfasis para la finalidad de este trabajo en la última parte de esta definición donde haciendo uso del proceso de absorción se pretende manipular un soluto de especial interés hoy en día como es el CO₂.

Cuando se plantea el problema de separar los componentes que forman una mezcla homogénea, el ingeniero aprovecha las diferencias que existen en las propiedades de los constituyentes que forman la mezcla para efectuar la separación. Tras analizar las distintas propiedades químicas y físicas de los constituyentes, se elige alguna que presente gran diferencia entre las fases en equilibrio para elegir un proceso unitario que efectúe los resultados deseados de manera más fácil y económica. Las operaciones unitarias se relacionan con los procesos de separación que se basan en las diferencias que existen en las propiedades físicas, más que en las químicas. Tales procesos dependen de la diferencia de composición que presentan las fases en equilibrio o bien, en la diferencia de velocidad de transferencia de masa que tienen los constituyentes de una mezcla (Foust Alan, 2006).

La absorción es un proceso de separación de gases que involucra la transferencia de un componente soluble, presente en una fase gaseosa, hacia un líquido absorbente de baja volatilidad. En el caso más simple de absorción de gases, no existe vaporización del líquido absorbente y el gas contiene sólo un constituyente soluble. La transferencia de masa se da del componente que sea más soluble hacia la fase absorbente hasta que se alcance el equilibrio, punto donde cesa la transferencia de masa entre las fases. En los equipos de absorción, el líquido absorbente se encuentra a una temperatura inferior a su punto de burbuja, mientras que la fase gaseosa está muy por encima de su temperatura de rocío (Yu et al., 2012)

2.2.1 Equilibrio de Fases

Las propiedades termodinámicas juegan un papel importante en las operaciones de separación con respecto a los requerimientos en la energía, equilibrio de fases, actividad biológica y diseño de equipo. Muchas separaciones se realizan bajo la premisa de qué componentes hay en cada fase a determinada presión y temperatura. La distribución de los componentes en dichas fases es determinada a través la energía libre de Gibbs. Para un sistema multicomponente y multifásico, la energía libre de Gibbs para cada fase se expresa como:

$$G = G(T, P, N_1, N_2, \dots, N_c)$$

Donde $N_i = \text{moles de especie } i$. Al equilibrio, la energía total G para todas las fases es mínima. Los métodos para determinar esto son publicados como técnicas de minimización de la energía libre. La energía libre Gibbs es también el punto de inicio donde se derivan las ecuaciones más comunes de equilibrio de fases. De la termodinámica clásica, la diferencial total de G es:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$$

Donde μ_i es el potencial químico o la energía libre parcial molar de Gibbs para las especies i . El potencial químico establece el equilibrio de fases donde para diferentes especies en un sistema multicomponente es el mismo para todas las fases.

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots = \mu_i^{(N)}$$

El potencial químico no es una cantidad absoluta y los valores numéricos son difíciles de determinar bajo mediciones físicas. Además, el potencial químico tiende a valores negativos infinitos cuando la presión se aproxima a cero (Henley, 2012). De esta manera, el potencial químico no favorece los cálculos para el equilibrio de fases. Por otro lado, la fugacidad (f), propuesta por G.N. Lewis in 1901 se emplea como sustituto para el cálculo del equilibrio de fases. La relación de fugacidad y potencial químico está definida por:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i(T, p_0, x_0) + RT \ln \frac{f_i(T, p, x)}{f_i(T, p_0, x_0)}$$

Para que la ecuación anterior concuerde con la definición del potencial químico, Lewis estipuló una condición límite para la función fugacidad:

$$f_i(T, p, x) = x_i p$$

Es decir, en condiciones de presiones extremadamente bajas, cuando los gases se comportan como ideales, la fugacidad de una sustancia en una mezcla es igual a su presión parcial (Medeiros, 2009). Una de las técnicas más empleadas en el desarrollo de teorías termodinámicas es la cuantificación de las desviaciones con respecto a un modelo que tiene propiedades conocidas. Por ejemplo, la compresibilidad $Z = PV/RT$ cuantifica qué tan diferente es el comportamiento volumétrico de un gas real con relación al gas ideal. En el cálculo de fugacidades no es diferente, la primera de estas funciones es la actividad de una sustancia en una mezcla, la cual está definida como la razón entre la fugacidad del compuesto en la mezcla y la fugacidad de esta misma sustancia en un determinado estado de referencia. Si la referencia es el estado de gas ideal a la misma temperatura, presión y composición del sistema real, la actividad toma el nombre de coeficiente de fugacidad. Para resolver las ecuaciones de equilibrio material se deben determinar las fugacidades.

Sí la referencia es el gas ideal:

$$f_i = \theta_i y_i p$$

Si la referencia es la sustancia pura:

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^*$$

Estos dos enfoques conocidos como “*f_i*” y “*gamma*” son empleados en la solución de problemas de equilibrio termodinámico. Al combinar las ecuaciones anteriores resulta:

$$\theta_i y_i p = \gamma_i x_i f_i^*$$

Cuando se pueden ignorar las no idealidades de una fase líquida $\gamma_i = 1$; contando con esta información se procede a determinar el coeficiente de fugacidad. Por otro lado, si la

fase gaseosa se comporta como un gas ideal $\theta_i = 1$ y si la fase líquida es una solución ideal $\gamma_i = 1$.

En este caso la expresión que resulta es conocida como la ley de Raoult:

$$Py_i = p_i^\circ x_i \quad (1)$$

La ley de Raoult sólo es precisa para predecir el equilibrio vapor-líquido de una solución ideal en equilibrio con una mezcla de gases ideales. La ley de Raoult muestra que las composiciones de una mezcla en equilibrio dependen de la presión total del sistema y de las presiones de vapor de los componentes. Las presiones de vapor varían con la temperatura, pero no con la composición o presión total (Foust Alan, 2006).

En muchos sistemas, la presión de vapor del soluto en una solución muy diluida puede utilizarse en la fórmula de Raoult como una constante aplicable en un intervalo significativo de concentraciones. Esto es la base de la ley de Henry.

$$Py_i = H_i x_i \quad (2)$$

Donde H es la constante de Henry medida experimentalmente, las unidades de dicha constante dependerán de las unidades de concentración que se requiera obtener en el líquido. (Foust Alan, 2006).

La ley de Henry refiere a un líquido “hipotético” puro a una presión arbitraria como sistema de referencia. Su significado recae sobre el hecho de que el líquido puro no puede existir en las condiciones de temperatura de la mezcla; sin embargo, las propiedades de esta referencia pueden ser evaluadas a partir de extrapolaciones de las fugacidades en condiciones en las cuales éstas pueden ser calculadas o determinadas de manera experimental. Son tres situaciones donde normalmente se usa esta referencia:

- ✓ Cuando la temperatura del sistema es mayor que la temperatura crítica de uno de los compuestos presentes. Se asume que, a bajas concentraciones, la solución es ideal (fugacidades proporcionales a la concentración). La fugacidad de referencia es la constante de Henry $f_i^\circ(T) = H_{ij}(T)$. El subíndice ij enfatiza que la constante depende del soluto i en el disolvente j .

- ✓ En soluciones con temperaturas menores que la temperatura de fusión del soluto, es decir, a esta temperatura la sustancia pura es un sólido.
- ✓ En soluciones electrolíticas (Medeiros, 2009).

2.2.2 Coeficiente de distribución en el equilibrio (K)

El coeficiente de distribución en el equilibrio es el cociente de las fracciones molares de las especies en dos fases al equilibrio. Para sistemas líquido-vapor, la constante es

referida como *valor de K o phase-liquid equilibrium ratio*: $K_i = \frac{y_i}{x_i}$ **(3)**

El equilibrio líquido-vapor se denota, para cada componente:

$$f_{iV} = f_{iL}$$

Coeficientes de equilibrio pueden calcularse en una variedad de expresiones y condiciones. Algunas más comunes se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Expresiones para estimar el valor de K en el equilibrio líquido-vapor (Henley, 2012)

| | Equation | Recommended Application |
|---------------------------|--|---|
| Rigorous forms: | | |
| (1) Equation-of-state | $K_i = \frac{\bar{\phi}_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}}$ | Hydrocarbon and light gas mixtures from cryogenic temperatures to the critical region |
| (2) Activity coefficient | $K_i = \frac{\gamma_{iL}\bar{\phi}_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}}$ | All mixtures from ambient to near-critical temperature |
| Approximate forms: | | |
| (3) Raoult's law (ideal) | $K_i = \frac{P_i^s}{P}$ | Ideal solutions at near-ambient pressure |
| (4) Modified Raoult's law | $K_i = \frac{\gamma_{iL}P_i^s}{P}$ | Nonideal liquid solutions at near-ambient pressure |
| (5) Poynting correction | $K_i = \gamma_{iL}\bar{\phi}_{iV}^s \left(\frac{P_i^s}{P}\right) \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^s}^P v_{iL} dP\right)$ | Nonideal liquid solutions at moderate pressure and below the critical temperature |
| (6) Henry's law | $K_i = \frac{H_i}{P}$ | Low-to-moderate pressures for species at supercritical temperature |

Para gases ligeros, cuyas temperaturas críticas sean menores que la temperatura del sistema, la expresión 6 para la ley de Henry mostrada en la tabla 1 es la más funcional.

$$K_i = \frac{H_i}{P} \quad \mathbf{(4)}$$

2.3 Equipos de separación líquido-vapor

Los métodos para analizar y diseñar la absorción, desorción y destilación dependen en el tipo de equipos empleados para el contacto de las fases líquido-vapor. Cuando se requieren múltiples etapas, el contacto de fases se da comúnmente en columnas verticales rellenas de platos o empaques.

2.3.1 Columnas empacadas

Una columna empacada es un recipiente cilíndrico que contiene una o más secciones de empaques donde sobre su superficie el líquido se desliza ya sea como una película o como pequeñas gotas. El vapor asciende entre los empaques mojados haciendo contacto con el líquido. Los empaques están ubicados de modo que se tenga el menor movimiento posible y se mejore la transferencia de masa. Un distribuidor líquido se posiciona en la torre donde se asegura una buena distribución por todos los empaques. Entre los empaques comerciales se pueden encontrar muchos tipos y figuras. Por mencionar algunos de los más comunes se encuentran: los anillos raschig, los anillos pall, la silla de montar Berl, el anillo metálico VSP, entre otros (figura 2).

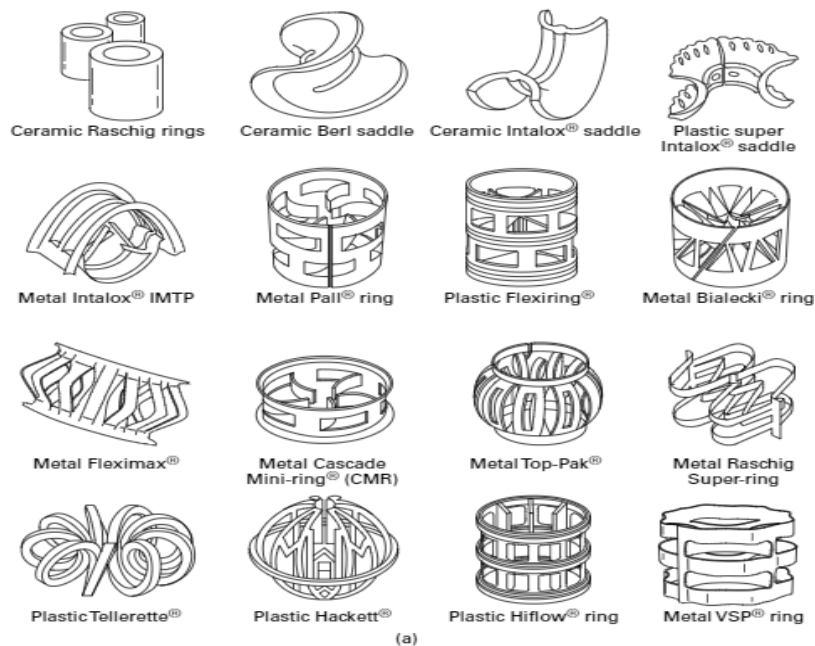


Figura 2. Tipos de empaques más comunes utilizados en columnas empacadas (Henley, 2012)

2.4 Balance de masa para torres de absorción

Para flujos a contracorriente, las columnas por etapas para absorción se numeran desde el domo (donde entra el absorbente) hasta el fondo del absorbedor (donde entra el soluto). Se establece el equilibrio de fases entre el vapor y el líquido que deja cada plato. Asumiendo que el soluto solo se transfiere de una fase a otra se puede plantear un balance de masa en la torre, en la figura 3 se muestra una representación esquemática del proceso de absorción de un gas en una torre de absorción.

L' =Flujo molar de absorbente libre de soluto

V' =Flujo molar de gas libre de soluto (gas acarreador)

X = Relación molar de soluto y absorbente libre de soluto

Y =Relación molar de soluto y gas libre de soluto

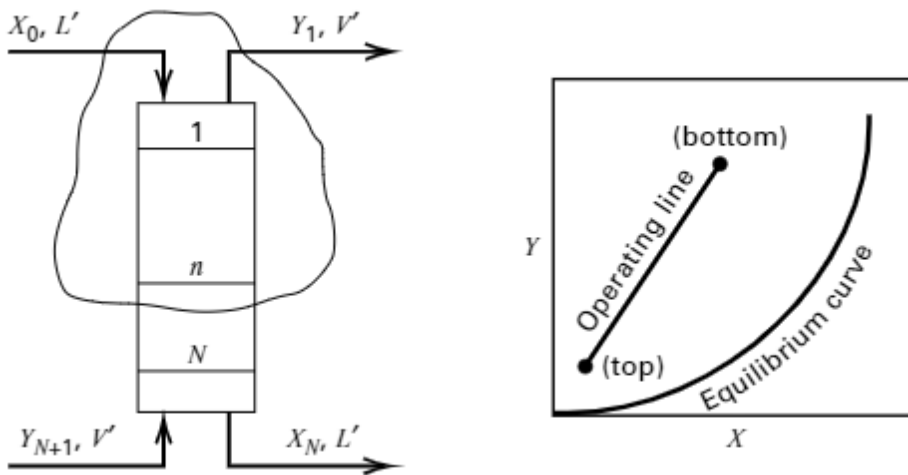


Figura 3. Representación esquemática de una operación continua en estado estacionario para un proceso de absorción (Henley, 2012).

Los valores de L' y V' se mantienen constantes a través de toda la torre si se asume que no hay vaporización del absorbente hacia el gas acarreador o absorción del gas acarreador por el líquido absorbente. Con el balance de masa es posible construir una línea de operación como la mostrada en la figura 3; en conjunto con la línea de equilibrio permiten realizar un análisis detallado de la eficiencia de transferencia de materia en el proceso.

2.5 Método de cálculo para columnas empacadas

Las columnas empacadas son dispositivos continuos de contacto diferencial que no tienen etapas discretas distinguibles físicamente. Por lo tanto, las columnas empacadas se analizan mejor mediante modelos de transferencia de masa que por etapas teóricas de equilibrio.

La velocidad de la transferencia de masa para un absorbedor o para un agotador se puede expresar en términos del coeficiente global de transferencia de masa, tanto para la fase gaseosa (K_y), como para la fase líquida (K_x). Se podrían utilizar los coeficientes de transferencia de masa basados en un área unitaria. Sin embargo, el área en una columna empacada es difícil de determinar. En consecuencia, es común usar coeficientes de transferencia de masa volumétricos $K_y a$, $K_x a$, donde a representa el área de transferencia de masa por unidad de volumen de columna empacada.

El cálculo de la altura en una columna empacada comúnmente involucra el coeficiente global de transferencia de masa para la fase vapor $K_y a$, ya que frecuentemente el líquido tiene una fuerte afinidad por el soluto. Por lo tanto, la resistencia a la transferencia de masa es mayor en la fase gaseosa. En una operación contra corriente para una columna empacada en un sistema diluido, el balance de masa para el soluto que es absorbido se puede expresar en una manera diferencial para una sección de la torre, lo anterior se muestra en la figura 4.

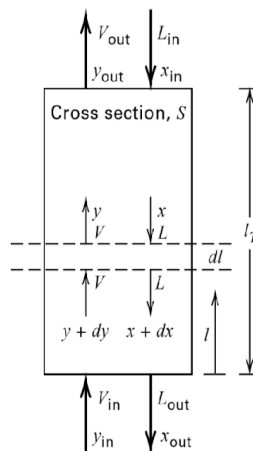


Figura 4. Contacto diferencial para un flujo contracorriente en una columna de absorción empacada (Henley, 2012)

De acuerdo con la Figura 4, el balance de masa diferencial en la torre se puede modelar a través de la ecuación 5.

$$-V dy = K_y a (y - y^*) S dl \quad (5)$$

Donde S es la sección transversal interna de la torre. En forma integral, situando los valores constantes fuera de esta se obtiene:

$$\frac{K_y a S}{V} \int_0^{l_T} dl = \frac{K_y a S l_T}{V} = \int_{y_{out}}^{y_{in}} \frac{dy}{y - y^*}$$

Resolviendo para la altura empacada

$$l_T = \frac{V}{K_y a S} \int_{y_{out}}^{y_{in}} \frac{dy}{y - y^*} \quad (6)$$

Chilton y Colburn establecieron que la altura de una torre puede ser escrita en función de dos términos:

$$l_T = H_{OG} N_{OG} \quad (7)$$

Donde

$$H_{OG} = \frac{V'}{K_y a S} \quad (8)$$

$$N_{OG} = \int_{y_{out}}^{y_{in}} \frac{dy}{Y - Y^*} \quad (9)$$

H_{OG} es la altura total de una unidad de transferencia enfocado al gas. Datos experimentales muestran que el valor de H_{OG} varía menos con V que con $K_y a$. Entre menor sea el valor de H_{OG} , más eficiente será el contacto. N_{OG} es el número total de unidades de transferencia; este valor representa el cambio general en la fracción molar del soluto dividida por la fuerza motriz promedio de la fracción molar. Entre más grande el valor de N_{OG} , mayor será el tiempo o el área de contacto requerido (Henley, 2012)

Las ecuaciones 8 y 9 de igual manera se encuentran establecidas para analizar la transferencia de masa en la fase líquida con base a la fuerza impulsora que gobierna el fenómeno de transporte (X^*-X).

$$H_{OL} = \frac{L'}{K_x a S} \quad (10)$$

$$N_{OL} = \int_{x_{out}}^{x_{in}} \frac{dX}{X^* - X} \quad (11)$$

2.6 Curva de Equilibrio

Para el soluto en cualquier etapa n , el valor de K se puede aproximar como:

$$K_n = \frac{y_n}{x_n} = \frac{\frac{Y_n}{(1+Y_n)}}{\frac{X_n}{(1+X_n)}} \quad (12)$$

Donde $Y = y/(1-y)$ y $X = x/(1-x)$

Los valores de x - y provienen de datos experimentales, una curva de equilibrio representativa de Y en función de X puede ser calculada y graficada a partir de esta expresión. En general esta curva no será una línea recta, pero debe pasar por el origen.

2.7 Líneas de operación

El balance de materia en la torre permite conocer la composición, flujo o porcentaje de absorción que se tiene en el equipo dependiendo de los datos disponibles que se tengan. Los balances de materia son resueltos hacia una parte de la torre y se establece sobre n etapa en equilibrio.

Para un absorbedor:

$$X_0 L' + Y_{N+1} V' = X_n L' + Y_1 V'$$

Resolviendo para Y_{N+1} :

$$Y_{N+1} = X_n \left(\frac{L'}{V'} \right) + Y_1 - X_0 \left(\frac{L'}{V'} \right) \quad (13)$$

La ecuación 13 se conoce como línea de operación y se muestra gráficamente en la Figura 3. Es importante mencionar que para los absorbedores la línea de operación se encuentra sobre la curva de equilibrio; ya que a una concentración de soluto dada en el líquido la concentración de soluto en el gas es siempre mayor que el valor de equilibrio, esto provoca la transferencia de masa de una fase a otra (Henley, 2012).

2.8 Flujo mínimo de absorbente

Las líneas de operación para 4 diferentes flujos de absorbente se muestran en la figura 5, donde cada línea pasa por un punto terminal; (Y_1, X_0) en el domo de la columna y corresponde a un flujo diferente de absorbente y a una pendiente asociada de operación (L'/V') . Para lograr el valor deseado de Y_1 para un valor dado de Y_{N+1} , X_0 y V' , el flujo de absorbente libre de soluto debe estar entre una cantidad infinita de absorbente (line 1) y un flujo mínimo de absorbente (correspondiente a un número infinito de etapas); L'_{\min} (line 4). La concentración del soluto en el líquido de salida, X_n (y, por lo tanto, el punto terminal en el fondo de la columna, Y_{N+1}, X_N), depende de L' a través de un balance de masa en el soluto para todo el absorbedor.

$$X_0 L' + Y_{N+1} V' = X_N L' + Y_1 V'$$

$$L' = \frac{V'(Y_{N+1} - Y_1)}{(X_N - X_0)}$$

El flujo mínimo de absorbente L'_{\min} corresponde al valor de X_n en equilibrio con Y_{N+1} . Observar que toma un infinito número de etapas para lograr este equilibrio.

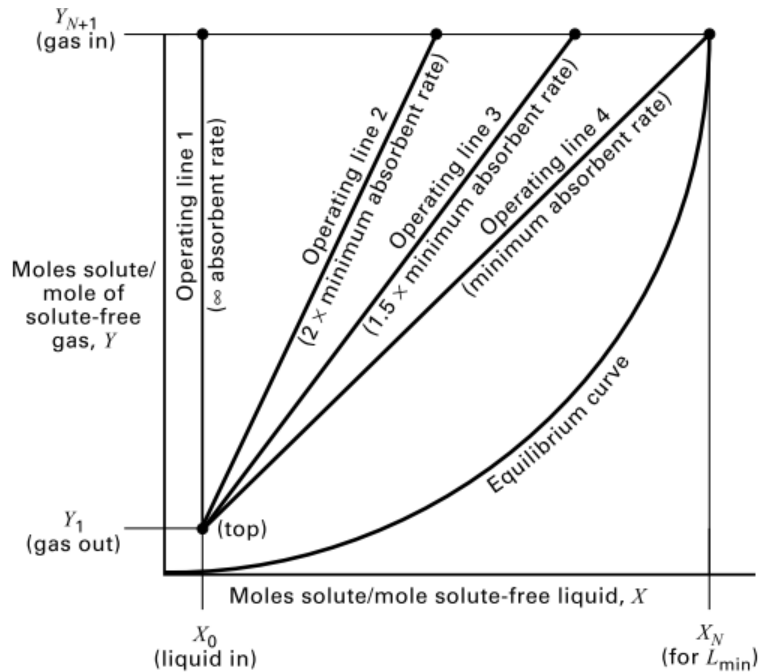


Figura 5. Líneas de operación para un absorbedor (Henley, 2012).

2.9. Tipos de medio mineral de cultivo para algas

La *Arthrospira maxima* en todas sus presentaciones se ha hecho de gran importancia en la demanda actual de suplementos alimenticios, incluso ha sido considerada por la NASA como comida ideal para los astronautas. Representa la segunda microalga más comercial para la producción de biomasa (La primera es la especie *Chlorella*). La *Arthrospira* es actualmente producida como un monocultivo en diferentes tipos de sistemas, ya sea abiertos, cerrados, en interiores o exteriores; en todos estos sistemas el medio de cultivo utilizado forma un insumo y representa una parte importante de los costos involucrados en la producción de la especie (Raouf et al., 2006).

Diferentes medios de cultivo son utilizados para iniciar nuevos medios de cultivo de acuerdo con la fuente de agua de la que se disponga. El agua por utilizarse se recomienda sea limpia o filtrada para evitar crecimientos de otros tipos de algas. El agua normalmente contiene suficiente calcio, pero si es muy dura provocara la aparición de lodos y precipitados indeseables para el cultivo; se recomienda usar agua potable (Soni et al., 2017). El primer medio formulado exclusivamente para el cultivo de alga *Spirulina*

fue el *medio Zarrouk* (figura 6) el cual es actualmente usado como medio de cultivo estándar. Subsecuentemente, muchos medios fueron adaptados del medio Zarrouk, pero usando agua de mar, aguas residuales, efluentes industriales y agua limpia.

| | SM |
|--|------|
| K ₂ HPO ₄ | 0.5 |
| NaNO ₃ | 2.5 |
| K ₂ SO ₄ | 1.0 |
| NaCl | 1.0 |
| MgSO ₄ · 7H ₂ O | 0.2 |
| CaCl ₂ · 2H ₂ O | 0.04 |
| FeSO ₄ · 7H ₂ O | 0.01 |
| EDTA | 0.08 |
| A ₅ micronutrient sol. ^a | 1 ml |
| Single super phosphate | |
| Muriate of potash | |
| NaHCO ₃ | 16.8 |

Figura 6. Composición del medio Zarrouk (medio estándar, SM) (Raouf et al., 2006)

La composición se encuentra en g/L y la solución de micronutrientes A₅ hace referencia a una mezcla en solución de H₃BO₃, 2.86; MnCl₂·4H₂O, 1.81; ZnSO₄·4H₂O, 0.222; Na₂MoO₄, 0.0177; CuSO₄·5H₂O, 0.079 (g/L).

Las modificaciones al medio de cultivo estándar normalmente consisten en urea y en carbonatos remplazados por bicarbonatos. Muchos iones deben estar forzosamente presentes como los sulfatos, cloratos, nitratos y sodio el cual es más eficiente para remplazar nitrógeno; no obstante, es altamente tóxico en grandes cantidades. La *Arthrospira* puede crecer tanto en nitrato como en urea sola, pero usar ambos al mismo tiempo es ventajoso. El fosfato, el magnesio y el calcio no se pueden aumentar mucho. La concentración de potasio se puede aumentar en consecuencia, siempre que no llegue a ser más de cinco veces la concentración de sodio (Soni et al., 2017). Existen muchos tipos de modificaciones para medios de cultivo de acuerdo con las condiciones de cultivo con las que se posea. Algunas de las composiciones de medios de cultivo reportados en la literatura se muestran en la tabla 2.

Tabla 2.Composición de los diferentes medios de cultivos reportados en la literatura (Soni et al., 2017).

| Ingredient | Zarrouk's Media (gms/l) | Rao's Media (gms/l) | CFTRI Media (gms/l) | OFERR Media (gms/l) | George's Media (gms/l) | Conventional growth Media (gms/l) | Reduced Cost Media (gms/l) |
|--|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| NaHCO ₃ | 16.80 | 15 | 4.5 | 8.0 | — | 16 | 16.8 |
| K ₂ HPO ₄ | 0.50 | 0.50 | 0.5 | - | 0.02 | — | 0.235 |
| NaNO ₃ | 2.50 | 2.50 | 1.5 | - | — | — | — |
| K ₂ SO ₄ | 1.00 | 0.60 | 1.0 | 0.5 | — | 0.5 | 0.353 |
| NaCl | 1.00 | 0.20 | 1.0 | 5.0 | — | 1.00 | 0.471 |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 0.20 | 0.04 | 1.2 | 0.16 | 0.02 | 0.1 | — |
| EDTA | 0.08 | - | - | - | — | — | 0.353 |
| CaCl ₂ ·2H ₂ O | 0.04 | 0.008 | 0.04 | - | — | 0.1 | 0.176 |
| FeSO ₄ ·2H ₂ O | 0.01 | - | 0.01 | 0.05 | — | — | 0.265 |
| H ₃ BO ₃ | 2.86 | - | - | 0.052 ml | — | — | 2.86 |
| MnCl ₂ ·4H ₂ O | 1.180 | - | - | - | — | — | 1.81 |
| ZnSO ₄ ·7H ₂ O | 0.222 | - | - | - | — | — | 0.222 |
| Na ₂ MoO ₃ · | 0.015 | - | - | - | — | — | 0.0177 |
| CuSO ₄ ·5H ₂ O | 0.074 | - | - | - | — | — | 0.079 |
| NH ₄ VO ₃ | 22.9 | - | - | - | — | — | — |
| NiSO ₄ ·7H ₂ O | 47.8 | - | - | - | — | — | — |
| NaWO ₂ | 17.9 | - | - | - | — | — | — |
| Ti ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O | 4.4 | - | - | - | — | — | — |
| Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 4.4 | - | - | - | — | — | — |
| Ferric citrate | — | - | - | - | 0.035 | — | — |
| Peptone | — | - | - | - | 1.00 | — | — |
| KNO ₃ | — | - | - | - | — | 2.00 | — |
| (NH ₄) ₂ HPO ₄ | — | - | - | - | — | 0.1 | — |
| Chelated Iron | — | - | - | - | — | 2 squeezes (¼ teaspoon) | — |
| Lime | — | - | - | - | — | 0.1 | — |
| NH ₄ NO ₃ | — | - | - | - | — | — | 0.118 |
| CO (NH ₂) ₂ | — | - | - | 0.2 | — | — | 0.088 |
| Fe EDTA | — | 0.20 | - | - | — | — | — |
| A ₃ solution | — | 1 ml | - | - | — | — | — |

La agitación del medio de cultivo es necesaria para homogenizar y asegurar la buena distribución de la luz en todos los filamentos del alga.

2.9.1 Biofijación de CO₂ como fuente de bicarbonatos en el medio mineral de cultivo

La *Arthrospira maxima* es cultivada usando fuentes inorgánicas de carbono, principalmente bicarbonato de sodio (NaHCO₃) el cual todavía es muy común que se use por quienes cultivan esta alga. Sin embargo, el ambiente en el que actualmente vivimos demanda investigación para desarrollar nuevos avances sustentables para la producción de este tipo de microorganismos. Aunado a los retos actuales causados por el gran incremento en emisiones de CO₂ a la atmósfera, la *Arthrospira* puede jugar aquí un papel importante para remplazar la fuente química de carbono en el medio (como NaHCO₃) con CO₂ gaseoso.

Como se puede observar en la Tabla 2, la cantidad de bicarbonato de sodio en los diferentes medios de cultivo es relativamente mayor con respecto a las demás sales. La *Arthrospira maxima* en específico ha atraído la atención de los investigadores debido a su eficiencia eliminando CO₂ de corrientes provenientes de distintos efluentes. Esto

depende de distintos factores como la temperatura, el pH, la intensidad de luz y a condiciones propias del medio que se utilice para el cultivo. El pH es uno de los parámetros más importantes para el crecimiento de las células y cuando se utiliza CO_2 gaseoso como fuente de carbono los cambios indeseables de pH en el medio de cultivo afectan al equilibrio entre el CO_2 y las especies inorgánicas disueltas (HCO_3^- , CO_3^{2-}) en el medio. Afecta también la disponibilidad de nutrientes, dificulta la fotosíntesis, así como el metabolismo en microalgas. El pH en rango alcalino es el ideal para el cultivo ya que mejora la transferencia de masa del CO_2 resultando mediante equilibrio químico en altas concentraciones de iones HCO_3^- promoviendo un rápido crecimiento del alga (Mehar et al., 2019).

Por las razones ya mencionadas, el cultivo de algas requiere realizarse a un nivel óptimo de pH para evitar aparición de precipitados, de otros microorganismos o depredadores; y así posteriormente obtener una buena cantidad de biomasa sin comprometer la calidad de ésta. En algunos casos y como es el caso de este trabajo de investigación, el pH en el reactor se monitorea y se trató de mantener a un nivel constante agregando HCl 0.1M al medio. Esta acción además de gastar reactivos daña a las células del alga, por ello el motivo de este trabajo de investigación, donde para futuros proyectos se pueda acoplar la absorción de CO_2 directamente en el reactor.

2.10 Crecimiento de inóculos en medios regenerados

Un proceso ya mencionado y propuesto para el crecimiento de algas es la captura de CO_2 en forma de bicarbonatos la cual se usa como fuente de carbono en los cultivos de algas. Este proceso es abordado entre la comunidad científica como: “sistema integrado de captura de carbono y producción de algas a base de bicarbonato” (BICCAPS por sus siglas en inglés). Este proceso reduce significativamente el costo de captura de carbono al no hacer uso de calor para la regeneración de absorbentes comunes para el CO_2 . Por otro lado, es deseable extraer el carbono inorgánico de NaHCO_3 , así la solución puede ser regenerada y absorber CO_2 nuevamente. Usar algas para consumir el bicarbonato resulta precisamente factible. De cualquier forma, para los cultivos de microalgas se usan cantidades muy grandes de bicarbonatos en los medios de cultivos sintéticos (Chi et al., 2013).

El sistema integrado de captura de carbono y producción de algas a base de bicarbonato (BICCAPS) es más propicio de ejecutar en cultivos de algas con medios alcalinos. Por esta razón, la elección de la especie es de suma importancia. En este contexto, reciclar el medio de cultivo es obligatorio para BICCAPS, desde que el bicarbonato de sodio tiene un precio de aproximadamente \$200 dls/ton (Zhu et al., 2018), y sería más caro utilizarlo que utilizar CO_2 como materia prima con el medio reciclado. Entonces, la factibilidad de usar medio gastado enriquecido con carbonato para absorber CO_2 y llevar a cabo el reciclaje de cultivos debe ser comprobado experimentalmente (Chi et al., 2011).

Zhu et. al. en su publicación “a recycling culture of *Neochloris oleoabundans* in a bicarbonate-based integrated carbon capture and algae production system with harvesting by auto-flocculation” utiliza para este proceso a la especie *Neochloris oleoabundans* donde comprueba la posibilidad de cultivar una cepa de esta especie después de haber burbujado CO_2 a través del medio de cultivo Zarrouk utilizado previamente.

CAPÍTULO 3.

3. Metodología

3.1 Experimento 1: Cultivo de biomasa y medio gastado

3.1.1 Reactores biológicos

El inóculo de *Arthrospira maxima* inicial se obtuvo de los cultivos que posee el laboratorio 301 en el edificio E, de la Facultad de Química de la UNAM. Se trabajó en un inicio con 2 reactores biológicos diferentes, uno de ellos de un volumen total de 2 L (figura 7) y el segundo de 20 L (figura 8). El reactor de 2 L se mantuvo bajo las siguientes condiciones de operación: temperatura controlada de 36°C; agitación de 40-50 rpm para lo cual se utilizaron agitadores magnéticos y una luminosidad de 650 lm ($11.97\text{-}18.62 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). La principal función de este cultivo consistió principalmente en encontrar las condiciones óptimas de operación para maximizar la producción y la calidad de biomasa; además de contar con un inóculo de resguardo en caso de que el reactor de 20 L sufriera algún tipo de cambio drástico que afectara mortalmente a las microalgas contenidas en el mismo.



Figura 7. Reactor de 2 L a las condiciones de 36°C y con pH controlado de 8.5.

El reactor de 20 litros se operó a temperatura ambiente y con agitación de 65 rpm utilizando un agitador EURO-ST 20D S1 con 3 paletas planas; y una luminosidad de 665 lm ($11.97\text{-}18.62 \mu\text{mol fotón m}^{-2} \text{s}^{-1}$). El medio de cultivo para todos los reactores fue una modificación del medio Zarrouk previamente investigado para este mismo proyecto (tabla 3). Las modificaciones del medio están originalmente descritas en “Spirulina-From growth to nutritional product: A review” (Soni et al., 2017). El reactor se mantuvo en operación durante un periodo de 5 meses, mismo en los que se le realizaron mediciones de parámetros del efluente para supervisar el buen desempeño del cultivo.

Tabla 3. Composición química del medio mineral utilizado en el cultivo de *Arthrospira maxima* para todos los reactores.

| Medio | |
|---|--------------|
| Volumen total | 20L |
| Reactivo | Cantidad (g) |
| NaHCO₃ | 80 |
| KH₂PO₄ | 1.9524 |
| NaNO₃ | 54 |
| K₂SO₄ | 4.762 |
| NaCl | 100 |
| MgSO₄-7H₂O | 0.9524 |
| EDTA | 0.381 |
| CaCl₂-2H₂O | 0.19048 |
| FeSO₄-7H₂O | 0.04762 |

El periodo de cultivo de biomasa se realizó con base en la cantidad de sólidos suspendidos totales. Al encontrarse este valor en un rango de 600-800 mg/L se procedió a retirar del reactor 5 litros, los cuales fueron filtrados para obtener la biomasa. Dicho volumen retirado del reactor se repuso en cada ocasión con medio fresco de cultivo. Este proceso se realizó aproximadamente 1 vez cada dos semanas. Además, se realizaron de manera diaria mediciones de sólidos suspendidos totales (SST), turbidez, pH y alcalinidad.

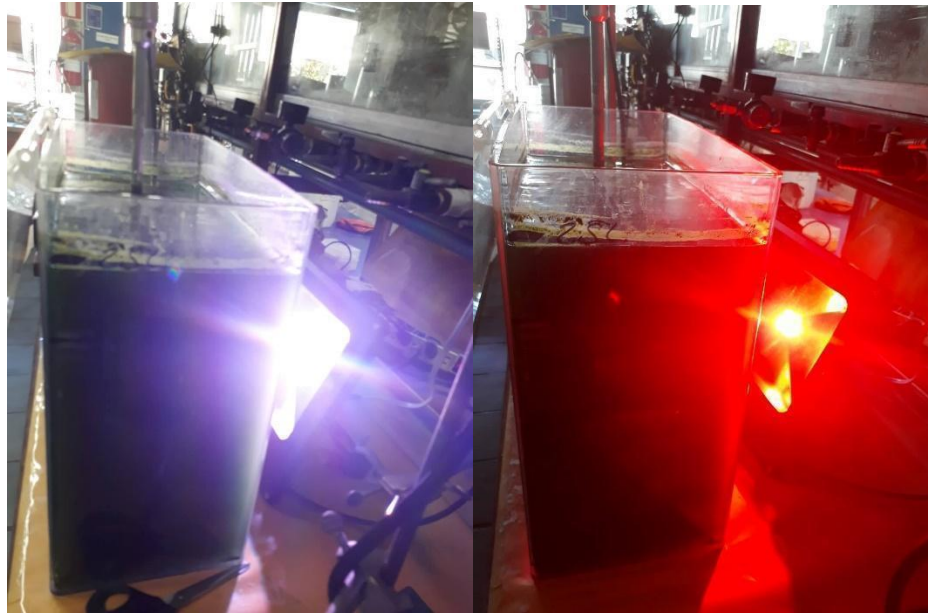


Figura 8. Reactor de 20 L para el cultivo de *Arthrospira maxima*. Operación con luz blanca y operación con luz roja.

Como se aprecia en la Figura 8, para este reactor se emplearon dos distintas longitudes de onda, la primera correspondiente al color blanco y la segunda a una longitud de 618 a 780 nm para el color rojo. Esta modificación se realizó después de un mes de iniciado el cultivo empezando con la luz blanca y terminando con la luz roja.

Para los intereses de esta investigación, la principal función de este reactor fue obtener medio mineral gastado por las microalgas para posteriormente poder regenerarlo en el proceso de absorción con CO_2 . Por esta razón, durante el segundo mes de operación, al cultivar la biomasa se separó esta del medio mineral gastado y se almacenó hasta obtener un volumen aproximado de 50 L. Es importante mencionar que todos los reactores biológicos operaron de manera semicontinua durante todo el periodo ya mencionado.

3.1.2 Parámetros supervisados durante la operación del cultivo

Durante todo el periodo de operación, los reactores se mantuvieron bajo constante supervisión, esto con la finalidad de promover una buena producción de biomasa y por ende obtener un medio gastado por los microorganismos. Las pruebas se realizaron ocasionalmente a los reactores de 2L y diariamente al reactor de 20 L.

3.1.2.1 Sólidos Suspendidos Totales (SST)

La cuantificación de los SST (mg/L) es de gran utilidad para determinar la cantidad de biomasa que hay dentro del reactor. Resulta un parámetro especialmente útil para monitorear el desempeño de los microorganismos; si es que se reproducen de manera estable o, por el contrario, si hay algún problema que permita su libre crecimiento y propagación. Este proceso se realizó a través de la filtración de una alícuota de 50 mL tomada directamente del reactor, ésta se filtró mediante un embudo tipo Buchner utilizando papel filtro estándar de poro fino (figura 9). Posteriormente, el papel filtro previamente pesado se colocó en una termobalanza marca OHAUS mb 35 la cual se programó para que de forma automática eliminara toda la humedad presente en el papel filtro. Una vez terminado esto, se calculó la cantidad de SST utilizando la ecuación 14.

$$SST \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{P_{f2} - P_{f1}}{0.05} \times 1000 \quad (14)$$

Donde P_{f2} (g) es la masa del papel con la biomasa después de que la termobalanza elimino toda la humedad presente, P_{f1} (g) es la masa del papel filtro antes de utilizarlo para la filtración, 0.05 es el volumen de la alícuota en L y 1000 es el factor de conversión de g a mg.



Figura 9. Prueba de sólidos suspendidos totales.

Esta prueba se realizó por triplicado para cada reactor y diariamente para el reactor de 20 L.

3.1.2.2 pH

El pH es un factor de suma importancia para la buena reproducción de los microorganismos en el reactor. Debido a la naturaleza de la especie, el pH tiende a ser alcalino. Sin embargo, con base en el equilibrio químico del ácido carbónico en agua (Figura 10), los valores de pH se trataron de mantener siempre en un rango de 8 a 9, pues es donde la concentración de bicarbonatos es máxima. Por otro lado, también se trató de mantener el valor de pH por debajo de 10, pues de no hacerlo esto pudiese ocasionar precipitación de carbonatos en disolución y afectaría tanto a la buena reproducción de la biomasa como al buen funcionamiento del equipo de agitación.

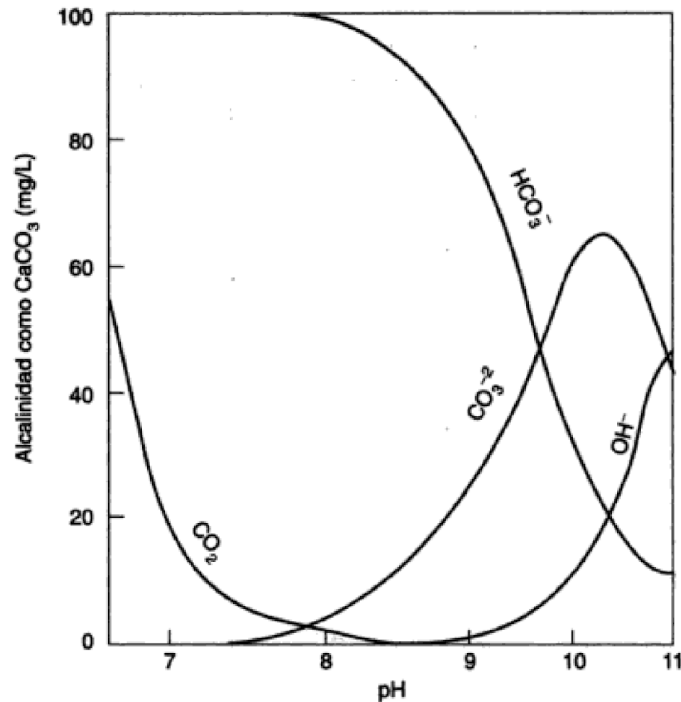


Figura 10. Cantidades relativas de CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} y OH^- a diversos niveles de pH (valores calculados para agua con una alcalinidad total de 100 mg/L a 25°C) Fuente: Sawyer y McCarty (1978).

El pH se midió con un potenciómetro Ohaus STARTER 300 la medición se realizó en el sobrenadante obtenido de la prueba de SST proveniente de la alícuota de 50 mL tomada directamente del reactor, esto se realizó diariamente y por triplicado para cada reactor.

3.1.2.3 Turbidez

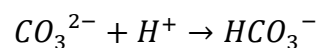
El término “turbio” se aplica a las aguas que contienen materia en suspensión que interfiere con el paso de la luz a través del agua, o a aquellas en las que está restringida la visión de la profundidad. La turbidez puede ser causada por una gran variedad de materiales en suspensión, de tamaño variable entre las dispersiones coloidales y las gruesas, dependiendo del grado de turbulencia. La turbidez se mide en Unidades de Turbidez Nefelométrica (UTN) o Nephelometric Turbidity Unit (NTU) por sus siglas en inglés. El instrumento usado para su medida es el nefelómetro o turbidímetro. La densidad de partículas es una función de la luz reflejada por las partículas a la fotocélula del instrumento (Sawyer, 2001).

La turbidez se determinó utilizando un turbidímetro HI98703. Cuando la turbidez fue menor a 900 NTU, se determinó directamente con una alícuota de 10 mL, pues es el volumen que contiene la celda del equipo. Sin embargo, debido a que la capacidad de lectura del equipo no arroja resultados mayores a 900 NTU, en este caso se tuvo que realizar una disolución 1:10 para poder obtener una lectura y posteriormente obtener el valor real multiplicando la lectura por el factor de disolución.

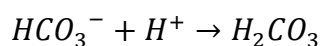
3.1.2.4 Alcalinidad (Talk)

La alcalinidad se determinó a través de la titulación del sobrenadante resultante de la prueba de sólidos suspendidos totales. El procedimiento experimental es el descrito en la NMX-AA-036-SCFI-2011. Consistió primeramente en agregar unas gotas de fenolftaleína y valorar hasta el punto de equivalencia. Posteriormente, se agregó indicador naranja de metilo y de igual manera se valoró volumétricamente hasta el punto de equivalencia.

De acuerdo con la literatura, para muestras cuyo pH inicial está por arriba de 8.3, la titulación se hace en dos fases. La primera transcurre hasta cuando el pH baja a 8.3, punto en el cual el indicador de fenolftaleína cambia de rosado a incoloro. La segunda fase progresa, hasta cuando el pH baja alrededor de 4.4, nivel que corresponde al punto final del naranja de metilo. La determinación de pH 8.3 como punto final para la primera fase se realiza bajo la premisa de que este valor corresponde al punto de equivalencia para la conversión del ion carbonato al ion bicarbonato:



El uso de un pH cercano a 4.5 para el punto final de la segunda fase de la titulación corresponde aproximadamente al punto de equivalencia para la conversión del ion bicarbonato a ácido carbónico:



Es importante mencionar que también hay una contribución de alcalinidad por hidróxido. Normalmente cuando se tiene hidróxidos en disolución, el pH se sitúa por arriba de 10. Por otro lado, existe la contribución intrínseca de la constante de disociación Kw (Sawyer, 2001).

La alcalinidad (mg/L CaCO₃) se calculó numéricamente siguiendo el procedimiento descrito en la NMX-AA-036-SCFI-2011.

$$\text{Alcalinidad total como CaCO}_3 \text{ en } \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{A \times N}{V} (50)(1000)$$

Dónde:

A es el volumen total (fenolftaleína + Anaranjado de metilo) gastado de ácido en la titulación al vire del anaranjado de metilo en mL.

N es la normalidad de la disolución de ácido.

V es el volumen de la muestra en mL.

50 es el factor para convertir eq/L a mg CaCO₃/L.

1000 es el factor para convertir mL a L.

La alcalinidad se determinó por triplicado diariamente para el reactor de 20 L.

3.1.3 Medio Mineral Gastado

De todo este experimento y para los intereses de esta investigación, se busca obtener únicamente el medio mineral después de haber sido utilizado por los microorganismos para reproducirse. Cómo se define el objetivo del proyecto, lo que se pretende demostrar es la capacidad de regeneración de la demanda de carbono sin utilizar reactivos químicos comerciales. Es decir, realizar esta regeneración a través de la absorción de una corriente de CO₂ utilizando como absorbente al medio mineral gastado que se obtuvo de los cultivos en el reactor de 20L.

Para separar la biomasa del medio mineral se utilizó un coagulante comercial el cual mediante una dosis óptima permite separar la biomasa sin afectar su estructura celular (figura 11). Posterior a la coagulación, se realizó un proceso de filtrado utilizando una malla de poliéster T-120 la cual contiene un tamaño de poro de 40 µm. El proceso de coagulación-floculación facilita la separación de las algas del medio acuoso y permite obtener el medio mineral requerido libre de SST.



Figura 11. Coagulación del cultivo para obtener el medio mineral gastado.

El medio mineral gastado se almacenó hasta obtener un volumen aproximado de 50L para el proceso de absorción. La intención de separar la biomasa del medio de cultivo recae en el cuidado de la torre de absorción utilizada para el siguiente experimento. Al ser una torre empacada, ésta cuenta con anillos raschig en su interior los cuales podrían ser contaminados por las algas y afectar su eficiencia en los procesos de absorción.

3.2. Experimento 2: Absorción de CO₂ en el medio mineral gastado

La absorción de CO₂ en el medio mineral gastado se realizó en el laboratorio de ingeniería química (LIQ) de la Facultad de Química de la UNAM. El equipo consta de una torre empacada con anillos Raschig marca Pignat. En la Tabla 4 se muestran las especificaciones del equipo y en la figura 12 un diagrama del mismo.

La composición de la corriente gaseosa se determinó por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo de conductividad térmica. La composición de la corriente gaseosa se estableció con base en datos de composiciones promedio de biogás reportados en la literatura. Desde que la composición del biogás que en su mayoría es CO₂, muchas veces este CO₂ al no tener un uso en específico para algún proceso es liberado a la atmósfera. La composición establecida para el proceso fue de 35.82% en masa para el CO₂ y el restante aire. La presión con la que se suministró el gas fue de 20 psi y el flujo líquido utilizado fue de 8.5 y 11 L/h

La corriente líquida con la que se alimentó a la torre fue el medio mineral gastado, este se obtuvo de los cultivos de biomasa que se le realizaron al reactor biológico principal; y de la coagulación de las algas para obtener únicamente el medio (figura 11). Los flujos que se manejaron fueron 8.5 y 11 L/h, todos con el mismo flujo de corriente gaseosa. La temperatura ambiente registrada al momento de la experimentación fue de 29°C. El proceso se realizó a presión atmosférica la cual en la Facultad de Química de la UNAM tiene un valor aproximado de 0.77 atm.

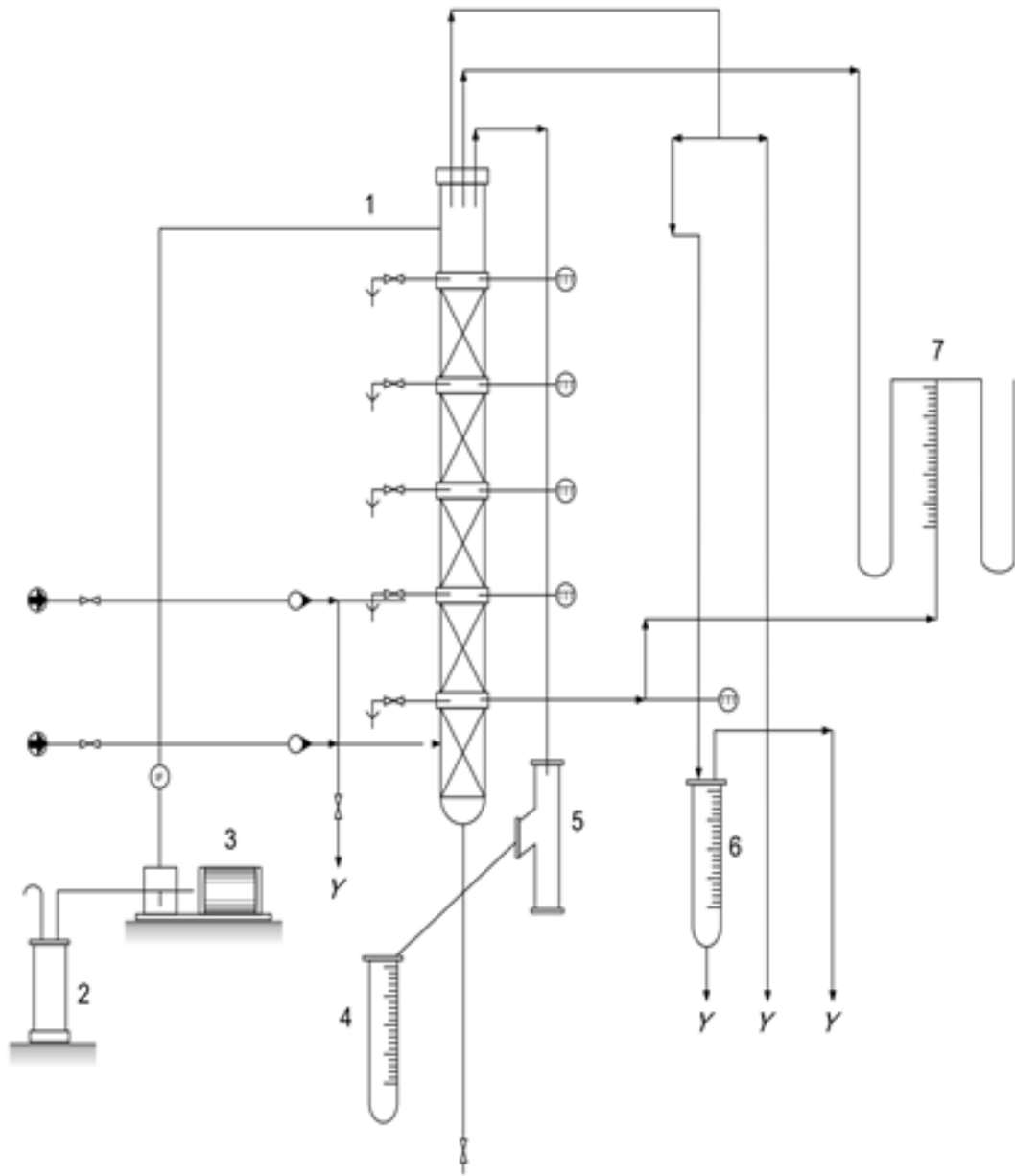
El proceso de absorción para cada flujo se realizó una vez que la composición de la corriente gaseosa alcanzó el estado estacionario. El registro de datos experimentales para cada prueba se realizó por triplicado. Dentro de los datos experimentales se cuenta con el registro de las composiciones en la entrada y salida de la corriente gaseosa. Por el lado de la corriente líquida, se determinaron previamente las condiciones del medio gastado de entrada, cuya cantidad inicial de CO₂ no es cero. A la salida de la torre se tomaron alícuotas para realizar mediciones de pH y alcalinidad y composición. De igual manera, el medio regenerado se almacenó en recipientes para cada flujo líquido.

3.2.1 Equipo

En la tabla 4 se muestran las características de la torre de absorción utilizada en este proyecto. Así mismo, en la figura 12 se muestra un diagrama esquemático del equipo utilizado. Este equipo es utilizado en la asignatura de “Laboratorio de ingeniería química III” del plan de estudios de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Química en séptimo semestre. Los diagramas y especificaciones del equipo se tomaron del manual experimental de dicha materia.

Tabla 4. Descripción detallada del equipo de absorción (Tomado de la práctica de laboratorio “absorción de CO₂ en una columna empacada” del manual de laboratorio de ingeniería química III).

| CLAVE | EQUIPO | ESPECIFICACIONES |
|-------|----------------------------------|--|
| 1 | Columna empacada | Servicio: Absorción o desorción Operación: Contracorriente Diámetro interno: 5.08 cm Altura empacada: 106 cm Material de construcción: Vidrio Empaque: Anillos Raschig de vidrio Plato de soporte: Acero inoxidable Marca: Pignat |
| 2 | Tanque de alimentación | Capacidad: 30 Litros Lado: 30 cm Altura: 50 cm Material de construcción: Polietileno |
| 3 | Bomba de desplazamiento positivo | Tipo: Dosificadora Accionador: Motor eléctrico a 110 Volts Material de construcción: PTFE (teflón) |
| 4 | Tanque receptor | Servicio: Recibe solución diluida Capacidad: Un Litro Diámetro: 8 cm Altura: 45 cm Mat. de construcción: Vidrio, acero inox. |
| 5 | Pierna barométrica | Servicio: Igualar nivel |
| 6 | Tanque receptor | Servicio: Descarga de producto Capacidad: 3 Litros Diámetro: 13 cm Altura: 50 cm Material de construcción: Vidrio, acero inoxidable |
| 7 | Manómetro diferencial | Servicio: Indicador de la diferencia de presión de la columna Líquido manométrico: Agua Material de construcción: vidrio |



| Acotaciones | |
|-------------|---------------------------|
| ⓉⓉ | Indicador transmisor de t |
| Ⓜ | Indicador de flujo |

Figura 12. Diagrama de equipo de la columna empacada marca Pignat (Tomado de la práctica de laboratorio “absorción de CO₂ en una columna empacada” del manual de laboratorio de ingeniería química III).

3.2.2 Condiciones de entrada del medio mineral gastado

El medio mineral gastado utilizado en la absorción se obtuvo de las cosechas realizadas al reactor principal. Este medio se fue almacenando de cada cosecha dando como resultado una mezcla de varios medios gastados. Debido a lo anterior, tras obtener el volumen final necesario estimado de 50 L se determinaron las condiciones de este medio para conocer la cantidad de CO₂ inicial contenida en el medio mineral. A los 50 L de medio mineral gastado se le midió el pH, la turbidez, los SST y la alcalinidad. Con esta última y la metodología descrita en la sección 3.1.2.4 se determinó la cantidad de CO₂ inicial en el medio gastado.

Las aguas alcalinas contienen grandes cantidades de carbono inorgánico disuelto, esto se relaciona directamente con el CO₂ disuelto. Bajo esta premisa y por medio de la alcalinidad total se puede determinar la cantidad de CO₂ disuelto en el medio. La evolución histórica del concepto de la alcalinidad es discutida a detalle por Dickson (1992). La alcalinidad total se puede expresar como sigue (Wolf-gladrow et al., 2007).

$$T_{alk} = \text{aceptores de protones} - \text{donadores de protones} \\ = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Sawyer propone en su libro tres diferentes metodologías para calcular la aportación de cada especie a la alcalinidad (Sawyer, 2001).

1. Cálculo a partir de las medidas de alcalinidad.
2. Cálculo a partir de las medidas de alcalinidad y pH.
3. Cálculo a partir de las ecuaciones de equilibrio.

Debido a la alta precisión requerida para los resultados de esta investigación se utilizó la tercera metodología, donde a partir de la expresión de alcalinidad y las constantes de equilibrio de disociación se pueden calcular las aportaciones de cada especie a la alcalinidad. Las expresiones para este procedimiento son las siguientes:

$$[H^+] + \frac{T_{alk}}{50,000} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (15)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (16)$$

A partir de la medición de pH, los valores de $[H^+]$ y $[OH^-]$ pueden ser calculados utilizando la constante de auto ionización del agua K_w .

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Con el pH se puede obtener la concentración de $[H^+]$ y $[OH^-]$.

$$[H^+] = 10^{-pH} \qquad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \qquad [\text{mol/L}]$$

Las únicas variables desconocidas para la ecuación 15 son $[HCO_3^-]$ y $[CO_3^{2-}]$ que pueden ser calculados utilizando la segunda ecuación 16. Resolviendo simultáneamente estas dos ecuaciones, se obtienen las siguientes expresiones:

$$\text{alcalinidad por carbonato} = \frac{50,000 \left[\left(\frac{Talk}{50,000} \right) + [H^+] - \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right) \right]}{1 + \left(\frac{[H^+]}{2 * K_2} \right)}$$

$$\text{alcalinidad por bicarbonato} = \frac{50,000 \left[\left(\frac{Talk}{50,000} \right) + [H^+] - \left(\frac{K_w}{[H^+]} \right) \right]}{1 + \left(\frac{2 * K_2}{[H^+]} \right)}$$

Los resultados se obtienen en mg/L como $CaCO_3$.

El objetivo de esta primera parte es determinar las aportaciones de cada especie a la alcalinidad. Como se puede observar, los resultados de las ecuaciones anteriores se obtienen en mg/L como $CaCO_3$. Para los cálculos requeridos en este proceso es necesario obtener los resultados en concentraciones molares.

Al-Hindi & Azizi en su publicación “absorption and desorption of carbon dioxide in several water types” establece que es posible calcular la concentración de CO_2 en el medio líquido a partir de las ecuaciones utilizadas anteriormente más la expresión de equilibrio correspondiente a la primera disociación.

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \qquad (17)$$

Resolviendo de manera simultánea las ecuaciones 15,16 y 17 se obtienen las siguientes expresiones para el cálculo de las especies y del contenido total de carbono (Al-Hindi & Azizi, 2018).

$$[CO_3^{2-}] = \left(T_{alk} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right) \frac{K_2}{2K_2 + [H^+]} \quad [mol/L]$$

$$[HCO_3^-] = \left(T_{alk} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right) \frac{[H^+]}{2K_2 + [H^+]} \quad [mol/L]$$

$$[H_2CO_3^*] = [CO_2] = \left(T_{alk} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right) \frac{[H^+]^2}{2K_2K_1 + [H^+]K_1} \quad [mol/L]$$

$$[CT] = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [CO_2] = \left(\frac{T_{alk} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}}{1 + 2\frac{K_2}{[H^+]}} \right) \left(1 + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_1} \right)$$

De acuerdo con el análisis dimensional, para obtener los resultados en unidades molares, los valores de las variables y constantes deberán manejarse de igual manera en mol/L.

Para los intereses del proceso de absorción resulta más conveniente manejar composiciones en fracciones molares. Para lograr esto se convierten los resultados molares a valores en unidades molales.

Para este fin es necesario establecer una base de cálculo con respecto al disolvente. Para fines prácticos se realiza la conversión considerando 1L de medio. Con ayuda de la densidad del medio (determinada experimentalmente) se pueden obtener las concentraciones en mol/kg de disolvente.

Ejemplo para $[CO_3^{2-}]$

$$(1L \text{ de medio}) * \left(\frac{mol [CO_3^{2-}]}{L \text{ medio}} \right) = mol CO_3^{2-}$$

Con la densidad del medio mineral

$$(1L \text{ de medio}) * \rho \left(\frac{kg}{L} \right) = kg \text{ de medio mineral}$$

$$molalidad CO_3^{2-} = \frac{mol CO_3^{2-}}{kg \text{ de disolvente (medio)}}$$

Lo mismo se realiza para $[HCO_3^-]$ y $[CO_2]$.

Ahora, a través de la molalidad se pueden obtener las fracciones molares de los compuestos.

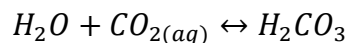
Primeramente, se debe obtener la cantidad en gramos de todas las especies calculadas. Esto se obtiene fácilmente multiplicando los moles de estos por su correspondiente masa molecular.

$$\text{mol } CO_3^{2-} * \left(60 \frac{g}{\text{mol}}\right) = g \text{ de } CO_3^{2-}$$

$$\text{mol } HCO_3^- * \left(61 \frac{g}{\text{mol}}\right) = g \text{ de } HCO_3^-$$

$$\text{mol } CO_2 * \left(44 \frac{g}{\text{mol}}\right) = g \text{ de } CO_2$$

Nota: Los moles de CO_2 son los mismos que los obtenidos para H_2CO_3 . Esto se establece a partir de la disociación de H_2CO_3 en agua pues la relación estequiométrica es 1:1 para ambas especies. Por esta razón es que se utiliza directamente la masa molecular del CO_2 .



Posteriormente se deben obtener los gramos de H_2O partiendo de la base de cálculo establecida anteriormente. $(1L \text{ de medio}) * \rho \left(\frac{g}{L}\right) = g \text{ de medio mineral}$

$$g \text{ de } H_2O = g \text{ de medio mineral} - g \text{ de } CO_3^{2-} - g \text{ de } HCO_3^- - g \text{ de } CO_2$$

Las fracciones molares se calculan a partir de los moles totales (Nt) que resulta de la suma de todas las especies.

$$\frac{g \text{ de } H_2O}{18 g/Mol} = \text{moles de } H_2O$$

$$Nt = \text{mol de } H_2O + \text{mol } CO_3^{2-} + \text{mol } HCO_3^- + \text{mol } CO_2$$

$$X_{CO_3^{2-}} = \frac{\text{mol de } CO_3^{2-}}{Nt}$$

$$X_{HCO_3^-} = \frac{\text{mol de } HCO_3^-}{Nt}$$

$$X_{CO_2^-} = \frac{\text{mol de } CO_2}{Nt}$$

$$X_{H_2O} = \frac{\text{mol de } H_2O}{Nt}$$

Como se observa en la tabla 3, las cantidades de las diferentes especies del medio mineral son muy pequeñas comparándolas con los 20 L de agua en las que se diluye. Por esta razón, es de esperarse que la fracción molar del agua sea la más grande. Una consideración que es importante mencionar, es que, para fines prácticos, este estudio se realiza considerando únicamente la presencia en el medio gastado de las especies que componen la alcalinidad. Ya que es donde se puede analizar con mayor exactitud la absorción del CO_2

3.2.3 Condición de entrada de la corriente gaseosa

La corriente gaseosa se compone de la combinación de una corriente de aire con una corriente de CO_2 . El flujo de alimentación se fijó en 10% de la escala del rotámetro del aire combinado con un valor constante de 40 mm en la escala del rotámetro del CO_2 . La composición se determinó a través de un cromatógrafo de conductividad térmica marca GowMac. A partir de 3 mediciones se obtuvo un promedio para obtener un valor significativo. El registro experimental de este valor fue de 35.82% en masa para el CO_2 . En la figura 13 se muestra una representación esquemática del proceso de absorción realizado en la torre con las condiciones antes mencionadas.

3.2.4 Balance de masa en la torre de absorción

En el balance de masa se desea obtener cuantitativamente los valores de las composiciones a la salida del gas y del líquido. Estos valores se determinarán a través de la misma metodología utilizada para conocer las mismas composiciones a la entrada de la torre. Con base en los valores ya conocidos se determina el camino más adecuado para resolver el balance de masa y conocer las composiciones y flujos deseados de cada corriente.

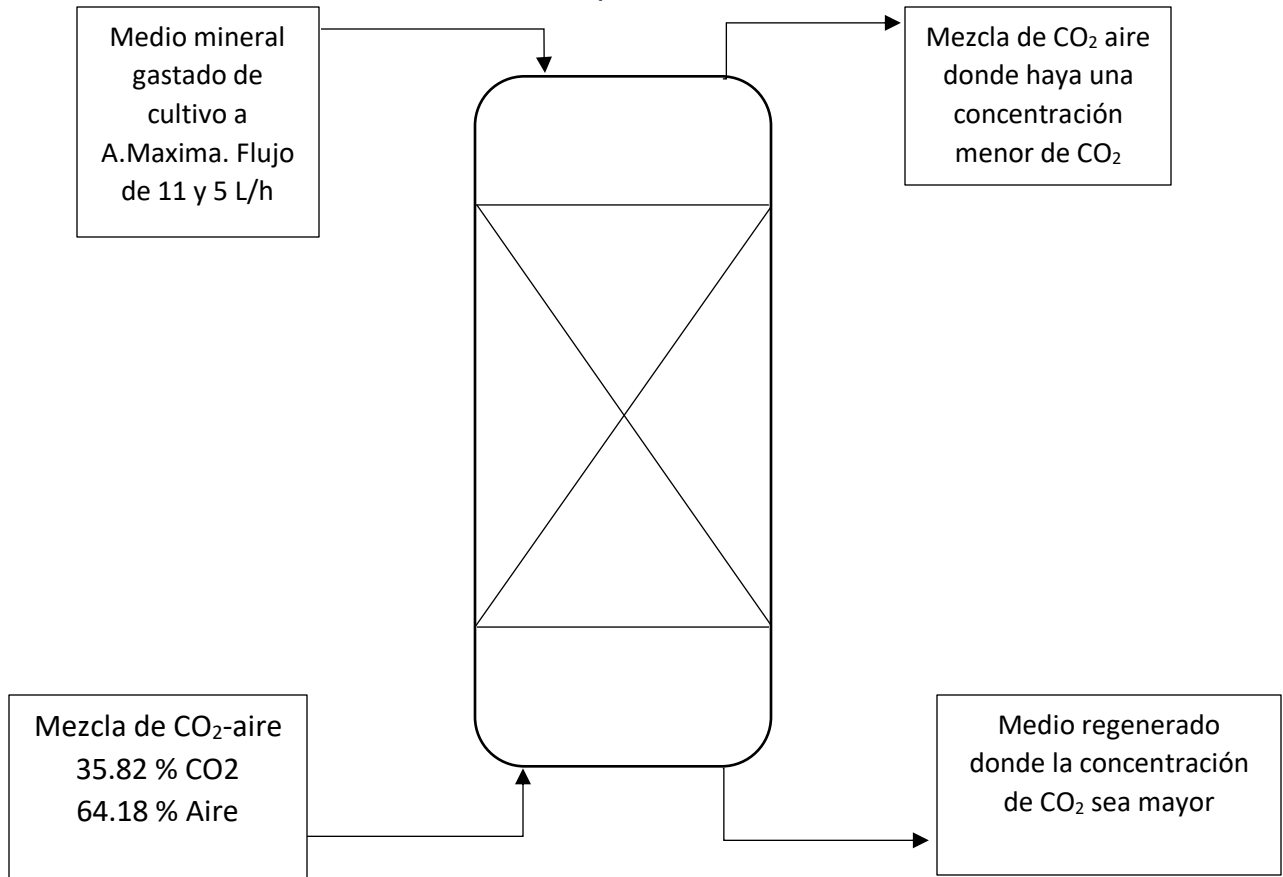


Figura 13. Representación esquemática del proceso de absorción para la regeneración del medio de cultivo

El balance de masa para la torre es el siguiente:

Balance General.

$$L_{entrada} + G_{entrada} = L_{salida} + G_{salida}$$

Balance de materia para cada compuesto:

$$\{\text{solute entrante}\} = \{\text{solute saliente}\}$$

$$G'Y_b + L'X_s = G'Y_s + L'X_b$$

NOMENCLATURA

G' = Flujo molar de gas acarreador, aire (mol/h)

L' = Flujo molar del líquido acarreador, agua (mol/h)

X_s = composición de líquido entrante en la parte superior de la columna (mol de CO_2 / mol de agua).

Y_s = composición de gas que sale de la parte superior de la columna (mol de CO_2 / mol de aire).

X_b = composición de líquido que sale de la parte inferior de la columna (mol de CO_2 / mol de agua).

Y_b = composición de gas entrante en la parte inferior de la columna (mol de CO_2 / mol de aire).

Los cálculos realizados para determinar los valores de cada corriente y resolver el balance de masa en la torre se presentan detalladamente en el anexo A. En la figura 14 se muestra el proceso experimental llevado a cabo con el equipo en funcionamiento.



figura 14. Proceso de absorción de CO_2 en medio mineral gastado de cultivo de *Arthrospira maxima* realizada en una torre de absorción marca Pignat.

3.2.5 Curva de equilibrio CO₂-Medio mineral

En la Tabla 1 se muestran diferentes expresiones para calcular el valor de K . La ley de Henry hace referencia a sistemas con gases ligeros cuyas temperaturas críticas sean menores que la temperatura del sistema. De acuerdo con las siguientes condiciones de operación, la ecuación 4 es la más adecuada para el cálculo del coeficiente de distribución en el equilibrio K .

$$P = 0.7697 \text{ atm}$$

$$H = 1860 \text{ atm}$$

$$T = 29 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$K_{\text{CO}_2\text{-agua}} = \frac{H_{\text{CO}_2\text{-agua}}}{P}$$

$$K_{\text{CO}_2\text{-agua}} = \frac{1860 \text{ atm}}{0.7697 \text{ atm}} = 2416.53$$

Para el soluto en cualquier etapa n , el valor de K se puede aproximar como (Henley, 2012):

$$K_n = \frac{y_n}{x_n} = \frac{\frac{Y_n}{(1 + Y_n)}}{\frac{X_n}{(1 + X_n)}}$$

Donde $Y = y/(1-y)$ y $X = x/(1-x)$

La composición del vapor al equilibrio se puede calcular despejando Y_n . La expresión final queda en función de la variable independiente X_n .

$$Y_n = \frac{K_n X_n}{(1 - K_n X_n)}$$

El valor de K_n es constante a la P y T de operación. De esta forma, asignando valores a X_n y calculando los valores de la función anterior para Y_n se obtiene la composición del vapor al equilibrio y se construye la curva en todo el intervalo de operación.

Para $X = 1\text{E-}05$

$$Y_n = \frac{2416.53(1E - 05)}{(1 - 2416.53(1E - 05))} = 0.02476$$

3.2.6 Cálculo del coeficiente global de transferencia de materia

Existen diferentes metodologías para estimar el coeficiente global de transferencia de materia. Uno de los más conocidos es mediante el método establecido por Chilton and Colburn en la cual podemos cuantificar la eficiencia y las limitaciones en la transferencia de masa para así poder optimizar el proceso de regeneración del medio mineral de cultivo. Desde el punto de vista práctico, las columnas empacadas se conocen como dispositivos comerciales convencionales de transferencia de masa para evaluar el rendimiento de captura de CO₂. Por otro lado, para predecir con precisión la altura de una columna de relleno de absorción de CO₂, es esencial estimar con precisión el coeficiente de transferencia de masa (Liang et al., 2011).

3.2.6.1 Fase gaseosa ($K_y a$)

Primeramente, se debe de calcular el número de unidades de transferencia en la fase gaseosa. Como ejemplo para el flujo de 8.5 L/h.

$$N_{OG} = \int_{0.3710}^{0.3717} \frac{dY}{(Y - Y_{eq})} = 0.0023$$

Para estimar el valor del cociente dentro de la integral se utiliza el método gráfico donde se bosqueja Y vs 1/(Y-Y*) y posteriormente se calcula el área bajo la curva por un método ya sea numérico a analítico. Este procedimiento se aborda detalladamente en el anexo B.

Posteriormente se calcula la altura de la unidad de transferencia H_{OG} utilizando la altura reportada por el fabricante de la torre:

$$1.06 \text{ m} = H_{OG} * 0.0023$$

Con Z = 1.06m (altura de la parte empacada)

$$H_{OG} = 1.06 \text{ m} / 0.0023 = 456.86 \text{ m}$$

Con esta información se puede calcular el coeficiente volumétrico global de transferencia de masa.

$$K_y a = \frac{36.81 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}{(456.86 \text{ m}) \left(\frac{\pi (0.0508 \text{ m}^2)}{4} \right)} = 39.9 \frac{\text{mol}}{\text{h m}^3 \Delta y} = 0.0399 \frac{\text{kmol}}{\text{h m}^3 \Delta y}$$

Con diámetro de la torre reportado por el fabricante $D=5.08$ cm.

3.2.6.2 Fase líquida ($K_x a$)

De la misma manera, también se calculó el coeficiente global de transferencia de materia para la fase líquida. La metodología a seguir es muy parecida al de la fase gaseosa, pero con las expresiones correspondientes de la fase líquida.

Primeramente, se calculó el número de unidades de transferencia para la fase líquida, se muestra como ejemplo el caso del flujo 8.5 L/h.

$$N_{OL} = \int_{8.67e-07}^{4.95e-05} \frac{dX}{(X_{eq} - X)} = 0.3832$$

La metodología de cálculo para la integral definida es la misma para el caso del vapor. De igual manera, este procedimiento se describe detalladamente en el anexo C.

Posteriormente se calcula la altura de la unidad de transferencia H_{OL} :

$$1.06 \text{ m} = H_{OL} * 0.3832$$

Con $Z = 1.06\text{m}$ (altura de la parte empacada)

$$H_{OL} = 2.766 \text{ m}$$

Por último, se calcula el coeficiente volumétrico global de transferencia de masa para la fase gaseosa.

$$K_x a = \frac{475.53 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}{(2.766 \text{ m}) \left(\frac{\pi (0.0508 \text{ m}^2)}{4} \right)} = 84810 \frac{\text{mol}}{\text{h m}^3 \Delta x} = 84.810 \frac{\text{kmol}}{\text{h m}^3 \Delta x}$$

3.3. Experimento 3: Incubación de *Arthrospira maxima* en medio mineral regenerado mediante absorción de CO₂

Después de realizar el proceso de absorción y acorde a la hipótesis inicialmente planteada; el medio de cultivo debería de haberse regenerado respecto a niveles de carbono disuelto. De esta manera, el medio regenerado podría utilizarse nuevamente para cultivar una cepa de alga en el reactor y así reducir significativamente el costo por agua y reactivos; sin embargo, es necesario comprobar que el proceso de regeneración por CO₂ resulte factible y no afecte el libre crecimiento y reproducción del alga. Este procedimiento ya se ha realizado en distintos trabajos y se conoce como sistema integrado de captura de carbono y producción de algas a base de bicarbonato (BICCAPS).

La incubación se realizó en 5 matraces de 250 mL, cada uno llenado con un volumen total de 200 mL; 150 mL de ese volumen era medio mineral regenerado y los 50 mL restantes correspondían al inóculo fresco tomado del reactor principal. Un matraz de los cinco se utilizó como blanco de incubación al adicionar 150 mL de medio mineral fresco sin utilizar. De los 4 matraces restantes; a 2 de ellos se le adicionó medio mineral regenerado de cada corrida de absorción realizada a un flujo de líquido específico (8.5 y 11 L/h). Se hizo por duplicado para obtener un valor significativo y disminuir la dispersión de los resultados. En la figura 15 se pueden apreciar los matraces con la cepa de alga en medio de cultivo regenerado listos para ser puestos a incubación.

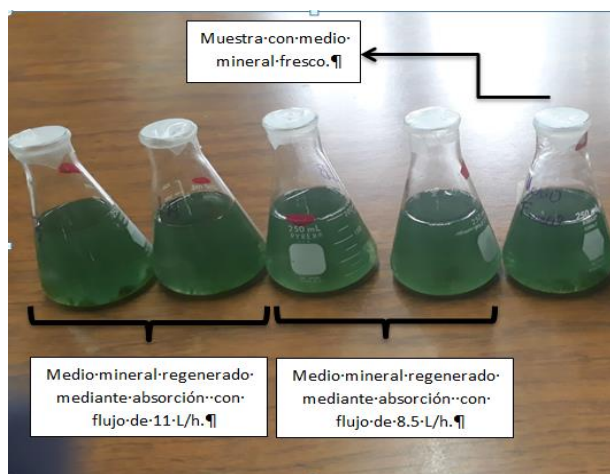


Figura 15. Configuración de matraces con los inóculos de *Arthrospira* antes de la incubación.

Esta experimentación se realizó a temperatura y agitación controlada en una incubadora marca Luzeren (02468617) (figura 16). Las condiciones de operación se programaron manualmente fijando una temperatura de 30°C, agitación constante de 200 RPM y una luminosidad de 665lm ($11.77-18,62\mu\text{mol fotón m}^{-2}\text{s}^{-1}$) la cual fue suministrada por un foco de 50W marca philips. El tiempo de operación del equipo para la incubación fue de 168 horas ininterrumpidas.



Figura 16. Incubación de inóculos en medios regenerados mediante absorción de CO₂.

A la mezcla de medio mineral regenerado e inóculo de alga se le determinó antes de ser sometido a incubación los SST, turbidez, pH y la alcalinidad. Esto se realizó con la finalidad de tener datos con los cuales poder comparar la reproducción de la cianobacteria después del periodo de incubación.

4. Resultados, análisis y discusión de resultados

4.1. Cultivo de biomasa y obtención de medio mineral gastado

4.1.1 Reactores Biológicos

Como se mencionó al inicio, el reactor con volumen de 2 litros se instaló con la finalidad de conocer las condiciones adecuadas y óptimas para poder obtener el mejor rendimiento de biomasa y por ende un mayor medio de cultivo gastado. En este cultivo el valor de los SST fue máximo con un valor de 810 mg/L una vez que el consumo de los carbonatos y bicarbonatos fue casi total, esto se puede observar en la alcalinidad M y F donde a partir del día 29 disminuyeron su valor hasta llegar a un mínimo de 8 mgCaCO₃/L. La alcalinidad M mide mayormente la cantidad de bicarbonatos hacia su punto de equivalencia y la disminución en su valor está directamente relacionada al consumo de estos por las algas en el medio que se encuentran reproduciéndose. En la figura 17 se bosqueja el comportamiento de los SST, Talk, alcalinidad F, M y turbidez a través de todo el periodo de operación siendo las secciones I,II,III,IV y V los meses en que fueron medidos los parámetros del reactor.

De la misma manera, en la figura 18 se muestran los valores de pH registrados a través de todos los días que se mantuvo en operación este reactor. En general se puede corroborar la tendencia alcalina que gobierna al cultivo y la variación de pH que va mayormente en un rango de 9 hasta 11. Estos resultados se obtuvieron a temperatura controlada de 36°C.

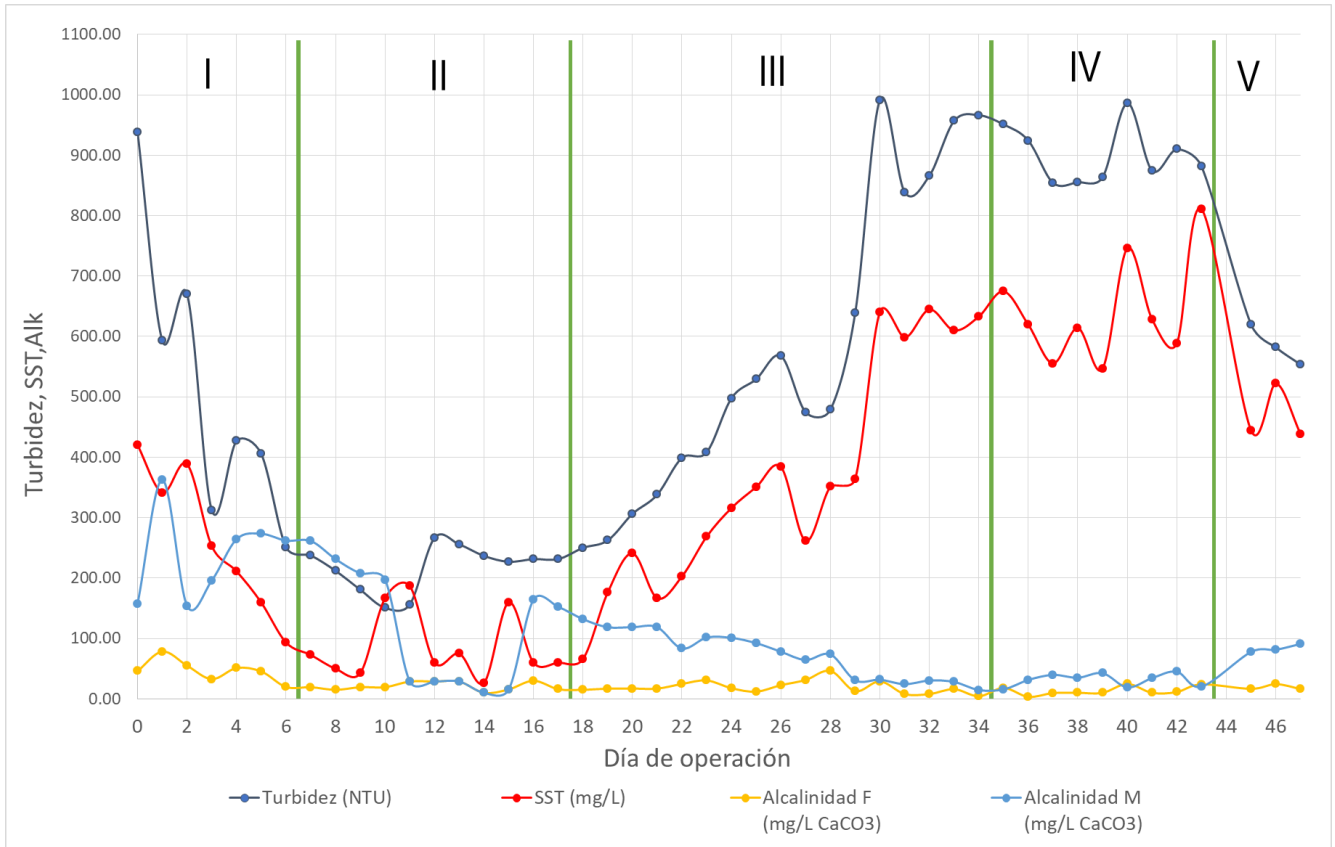


Figura 17. Parámetros del efluente medidos durante los días de operación del reactor 2 L, pH 8.5.

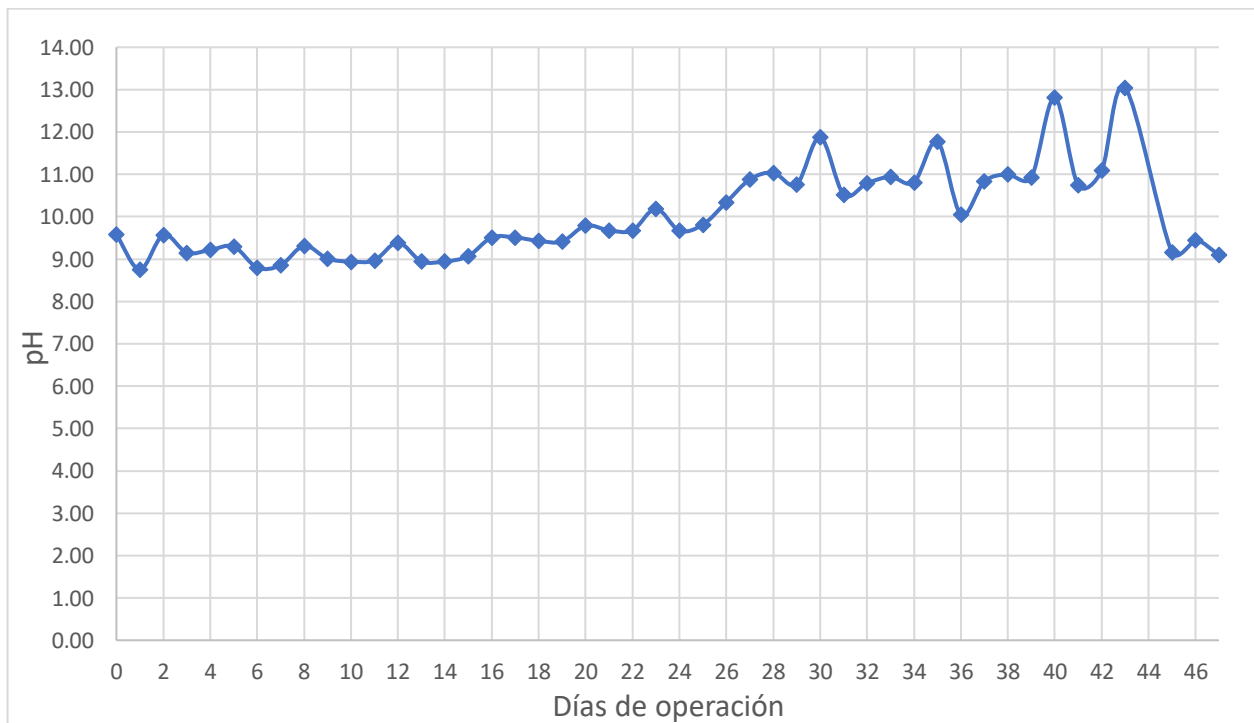


Figura 18. Variación del pH durante los días de operación en el reactor 2 L.

En la figura 19 se presentan los resultados obtenidos por el monitoreo de los parámetros del cultivo del reactor principal durante los días de operación establecidos.

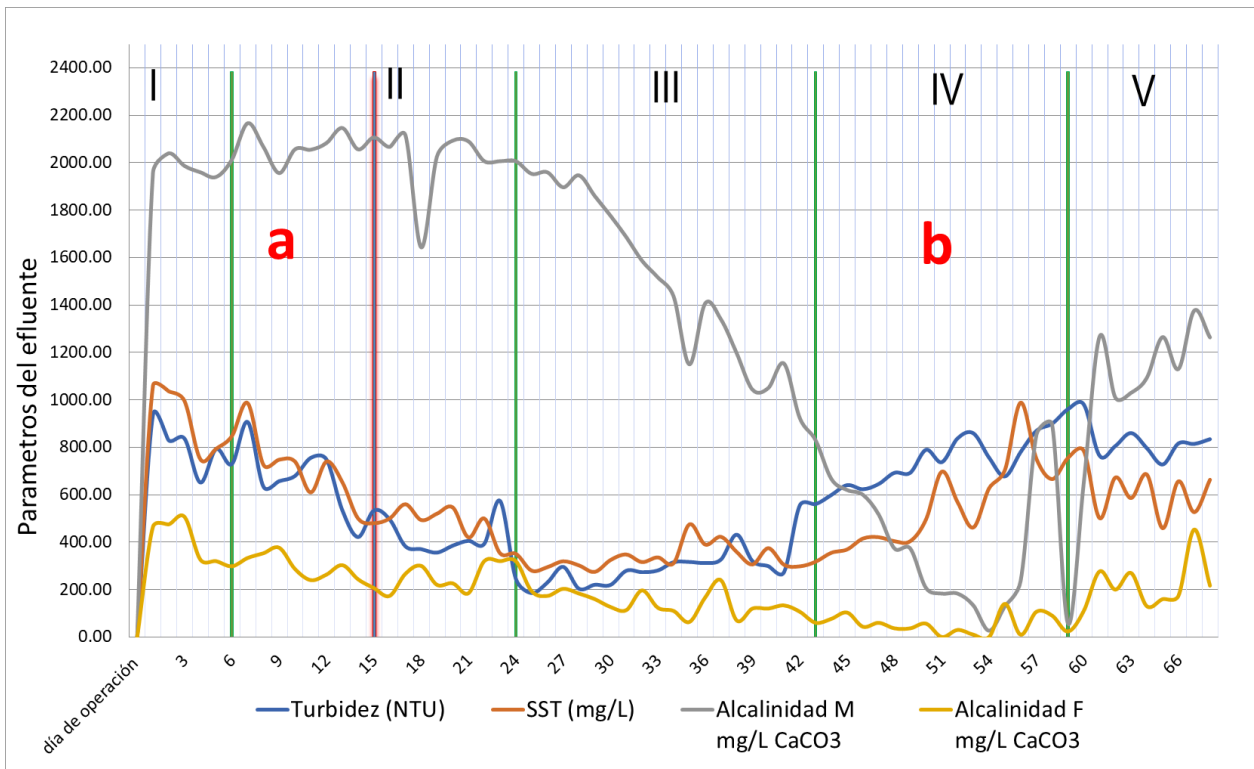


Figura 19. Parámetros del cultivo medidos durante los días de operación del reactor principal de 20 litros. Esta figura está dividida por cinco secciones (I, II, III, IV y V) las cuales corresponden a los días de operación donde se tomaron registros en el mes de enero, febrero, marzo, abril y mayo respectivamente. Posteriormente, el periodo también se divide por una sección a y b marcadas en color rojo, dichas secciones corresponden a la operación del reactor con luz blanca (a) y con luz roja (b).

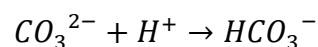
Los resultados de las mediciones experimentales realizadas día a día reflejan su resultado en gráficos que en general presentan tendencias de altibajos en todos los días de operación. Lo anterior es totalmente predecible ya que durante todo el periodo de operación se realizaron cultivos de biomasa extrayendo 5 L de cultivo del reactor y posteriormente se agregó el mismo volumen al reactor con medio mineral fresco. Además, dicho reactor fue utilizado para otras investigaciones enfocadas al crecimiento y cultivo de la *Arthrospira*.

La zona inicial (a) correspondiente a la operación con luz blanca donde se presenta un claro comportamiento con tendencia a disminuir el valor de sus parámetros medidos a través de los días. Este comportamiento se observa más notoriamente en la turbidez y los SST. La turbidez disminuye de 937.67 NTU a 496.33 NTU en los primeros 16 días de operación. Si la turbidez disminuye es porque la fotocélula del instrumento capta mayor luz proveniente de la fuente luminosa del equipo. Entre menor dispersión de la luz, menor es la concentración de SST. Esto se puede observar directamente en la biomasa del cultivo donde los primeros 16 días el valor de la biomasa pasa de 1060 mg/L a 480 mg/L.

Por otro lado, en la sección b correspondiente a la operación del reactor con luz roja, el comportamiento más notorio de cambio es el de la alcalinidad tipo M, la cual sufre un claro descenso en su valor desde 2066 mgCaCO₃eq/L hasta llegar a un mínimo de 26 mg CaCO₃eq/L. En el día 56 de operación se llegó al valor máximo de biomasa con 988.67 mg/L; sin embargo, el cultivo realizado con iluminación artificial blanca presenta valores máximos de 986.62 mg/L en SST.

El nivel de pH se pretendió mantener en un nivel controlado en el intervalo previamente corroborado como óptimo en la sección anterior. En general, cada variación del pH fue resultado de dos razones principales; la primera razón es atribuida totalmente a los microorganismos ya que el consumo de estos se basa principalmente en bicarbonatos los cuales se encuentran en disolución.

Al consumir los bicarbonatos en disolución, el equilibrio químico de la reacción de disociación del ion bicarbonato se desplaza hacia la formación de carbonatos donde mayormente predominan en un valor de 10-11 según la figura 10.



La segunda razón es por la constante adición de medio mineral fresco al reactor. En la figura 20 se puede observar un valor de pH mayormente de 9 pues diariamente se ajustaba el pH con HCl 0.1 M con la intención de aumentar la zona de equilibrio químico del HCO_3^- .

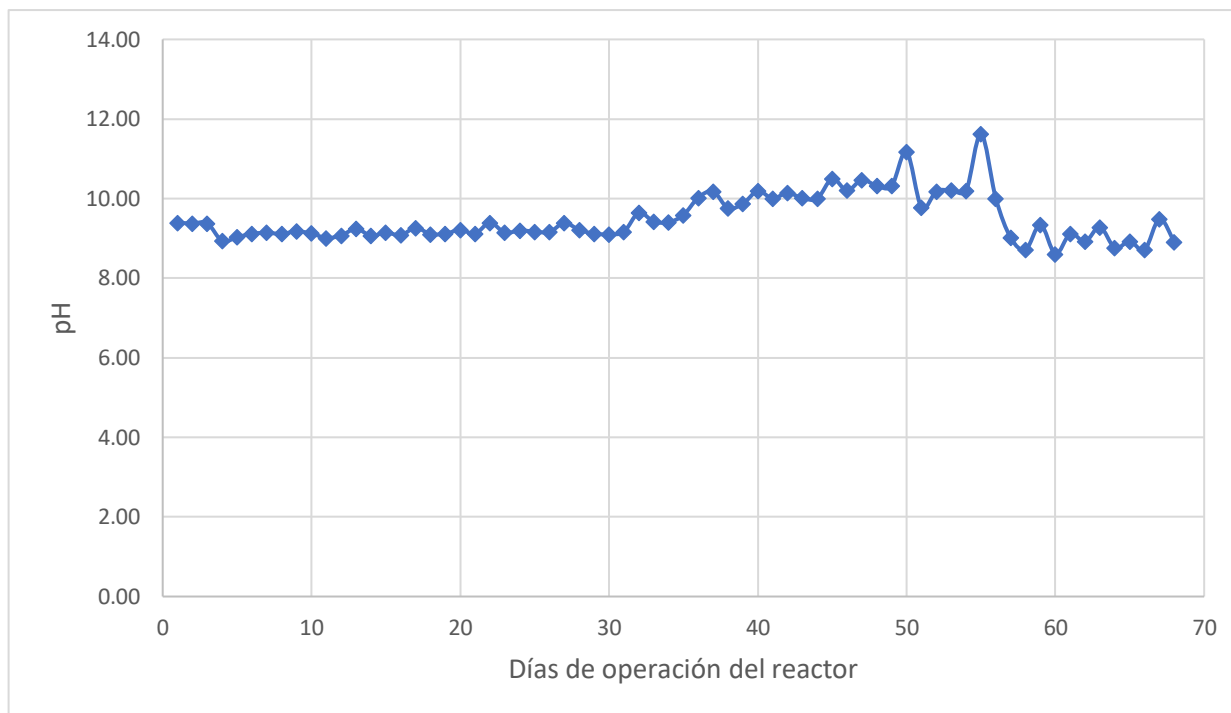


Figura 20. Variación de pH en el reactor principal durante los días de operación.

La luz es uno de los factores más importantes durante el cultivo de las cianobacterias y micro algas; esta energía es capturada por los pigmentos del alga y transportada para realizar el proceso de fotosíntesis (Atta et al., 2013). De cualquier manera, para los productos de alto valor agregado presentes en la *Arthrospira*, como la ficocianina y ácidos grasos esenciales, es más común usar fuentes de energía artificiales en los cultivos. Los beneficios de estas fuentes de energía artificiales son variados, por ejemplo: Alta eficiencia de conversión de electricidad; consumo de energía reducido; materiales más pequeños, menos costosos y de menor volumen; no contaminantes y duraderos; menor disipación de calor (Carvalho et al., 2011).

La longitud de onda de la fuente de energía artificial afecta al crecimiento de la *Arthrospira* de modo que los principales pigmentos fotosintéticos presentes en la cianobacteria absorben energía en longitudes de onda en las bandas de 430 a 680 nm (clorofila *a*) y 550 a 620 nm (ficobiliproteínas). La luz LED roja cubre el espectro de absorción de luz de dichos pigmentos (620-645 nm) (Markou, 2014). Lo anterior puede conducir a una mayor utilización de energía y, consecuentemente a una mayor producción de biomasa por parte de las células; esto fue demostrado por Prates et. al. Para la *Arthrospira* donde utilizando

un medio Zarrouk de cultivo, pH variable de 9 a 10.45 y una fuente de energía artificial de diferentes colores; encontró que utilizando el color rojo se obtuvo mayor rendimiento en biomasa y concentración de ficocianina por gramo de alga. La concentración máxima de biomasa para estas condiciones fue de 1.77 g/L utilizando iluminación LED roja de manera intermitente con la oscuridad total. Al comparar esta concentración con la muestra control utilizando luz blanca se encontró que para este caso la concentración máxima fue de 1.15 g/L. Con luz roja se obtiene una cantidad de biomasa 35% más grande que la obtenida con la luz blanca.

En esta investigación la concentración máxima considerando un estado estacionario fue de 0.96 g/L para luz blanca y 0.98 g/L para luz roja. Como se puede apreciar, la diferencia es muy pequeña. Una posible explicación para estos resultados es que la ficocianina es foto sensitiva (Jespersen et al., 2005) de manera que una alta intensidad de luz puede resultar en un decaimiento del número de proteínas cromóforas; reduciendo la cantidad de ficobilisomas por célula. En este camino, los cultivos que se mantengan bajo iluminación continua con fuentes de energía LED podrían producir esta degradación de pigmentos en las células del alga reduciendo su concentración en la biomasa final (Prates et al., 2018).

4.1.2 Medio Mineral gastado

La filtración y coagulación de las algas para obtener el medio mineral gastado se realizó en 6 eventos diferentes a lo largo del periodo del cultivo. La mezcla de todos los eventos de filtración presentó las características citadas en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones del medio mineral gastado antes del proceso de absorción con CO₂.

| Muestra | A | B | C | promedio |
|--------------------|------|-------|------|----------|
| Turbidez (NTU) | 4.38 | 4.81 | 5.55 | 4.91 |
| pH | 8.95 | 9.01 | 8.97 | 8.98 |
| Fenolftaleína (mL) | 1.40 | 1.50 | 1.50 | 1.47 |
| N. Metilo (mL) | 9.60 | 10.00 | 9.90 | 9.83 |

En la tabla 5 se pueden apreciar las condiciones con la que el medio mineral recuperado entró a la torre para el proceso de absorción con CO₂. Las condiciones iniciales de este medio muestran que se logró separar la mayor cantidad de algas del medio y esto se puede

observar en el valor de la turbidez de 4.91 NTU registrado. El valor de pH de 8.98 recae en la zona de equilibrio donde predomina la presencia de bicarbonatos considerando la figura 10 y esto se puede corroborar con el valor de la alcalinidad M la cual es 6.6 veces mayor que la alcalinidad F. En general lo que se busca con el proceso de absorción es regenerar esa demanda de bicarbonatos por las algas. Se puede observar que la cantidad de bicarbonatos en el medio gastado sigue siendo considerable aún después de que ya se usó para cultivo de algas por 15 días. Esto puede afectar la absorción de CO_2 ya que de acuerdo a la ley de Fick y a la teoría de doble película para procesos de contacto líquido-vapor, entre mayor gradiente de concentración haya, mayor es la tasa de transferencia de masa.(Whitman, 1962).

4.2 Curva de equilibrio para el sistema CO_2 -Medio mineral gastado

La curva de equilibrio se modeló a través de la ley de Henry para solubilidad de gases en líquidos. Las condiciones de operación fueron constantes y corresponden a las condiciones en las que el laboratorio se encontraba en el momento de la prueba de absorción.

- Temperatura: 29 °C
- Presión:0.77 atm
- Constante de Henry Agua- CO_2 : 1860 atm (Sawyer, 2001)
- K: 2416

La curva de equilibrio se modeló a través de la metodología sugerida por Henley la cual se basa totalmente en la ley de Henry modificada por un factor de corrección para desviaciones fuera de la idealidad. Como las condiciones de trabajo en el laboratorio fueron atmosféricas para la presión y ambiente para la temperatura, dicho factor se consideró como cero. De esta manera la curva de equilibrio es modelada a través de la ecuación 12 descrita en la metodología. Al asignar valores dentro de las composiciones en las condiciones de operación se construye la curva mostrada en la figura 21. Es importante mencionar que la curva de equilibrio de absorción se modeló con base en el sistema CO_2 -agua.

La solubilidad de CO_2 en agua (eje de las abscisas) es muy pequeña. Esta es la razón por la cual se usa la ley de Henry la cual es una modificación a la ley de Raoult haciendo una consideración del sistema como un “líquido hipotético”.

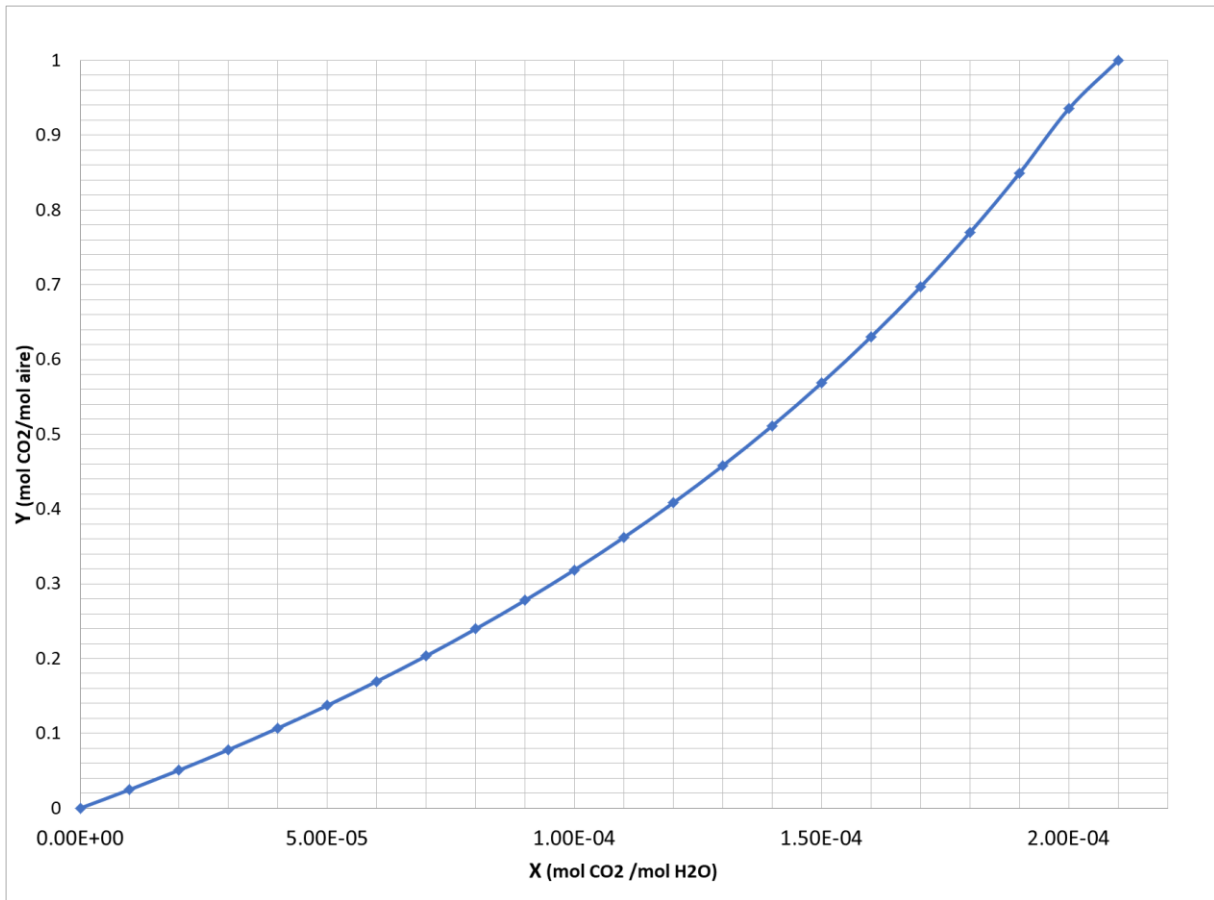


Figura 21. Curva de equilibrio de absorción para el sistema CO_2 -Medio mineral.

4.3 Absorción de CO₂ en el medio mineral gastado

4.3.1 Composición inicial del medio mineral gastado en fracciones molares

Como ya se realizó previamente, la composición del medio mineral gastado se calculó haciendo la consideración de que únicamente existen en el medio las especies del ácido carbónico (H₂CO₃) en disolución con el agua ya que estas son las especies de interés. La concentración de las especies calculadas en el medio gastado son las mostradas en la tabla 6.

Tabla 6. Composición del medio mineral gastado antes del proceso de absorción.

| Especie | Fracción mol | Fracción mol base seca |
|--|--------------|------------------------|
| [CO ₃ ²⁻] | 1.994E-05 | 0.0518 |
| [HCO ₃ ⁻] | 3.644E-04 | 0.9460 |
| [H ₂ CO ₃ =CO ₂] | 8.672E-07 | 0.0023 |
| [H ₂ O] | 0.9996 | |
| Total | 1 | 1 |

Se contrasta la información experimental registrada en la tabla 5 donde después del tratamiento teórico de los datos experimentales se puede apreciar como la fracción mol de bicarbonato en el medio gastado es la especie con mayor presencia. Esto se puede observar con mayor claridad considerando una base seca.

4.3.2 Composición de entrada de la corriente gaseosa

En la tabla 7 se muestran las condiciones de la corriente gaseosa a la entrada de la torre de absorción antes de iniciar el proceso y una vez que esta corriente alcanzó el estado estacionario. La composición de la corriente se determinó a través de cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo marca Gow Mac.

Tabla 7. Composición inicial de la corriente gaseosa en el proceso de absorción.

| especie | %w | x |
|-----------------|--------|--------|
| CO ₂ | 35.822 | 0.2710 |
| Aire | 63.435 | 0.7290 |
| total | 100 | 1 |

4.3.3 Balance de masa en la torre de absorción

Resolver el balance de masa en la torre a través de relaciones molares en vez de fracciones molares resulta mucho más sencillo. Por otro lado, a través de la alcalinidad del medio regenerado a la salida de la torre se puede determinar su composición recurriendo a la metodología descrita en la sección 3.2.2 de este trabajo. En la tabla 8 se muestran las composiciones de cada corriente tanto en el líquido como en el vapor. De la misma manera, el balance de masa se resuelve para cada flujo líquido de operación. La resolución y el cálculo de las composiciones se describe detalladamente en el anexo A.

Tabla 8. Balance de masa en la torre de absorción para los distintos flujos utilizados en la operación.

| Flujo (L/h) | 8.5 | 11 |
|-------------|----------|----------|
| Y_b | 0.3717 | 0.3717 |
| Y_s | 0.3710 | 0.3704 |
| X_s | 8.67E-07 | 8.67E-07 |
| X_b | 4.95E-05 | 7.37E-05 |

La fracción mol de CO_2 en la corriente gaseosa de salida (Y_s) disminuyó con respecto a la de entrada en un 0.15%. Esto indica que un porcentaje muy pequeño de CO_2 fue absorbido en el gas; no obstante, en la fase líquida se puede apreciar como la composición de CO_2 cambia en dos órdenes de magnitud. Esto indica que la fase gaseosa opone mayor resistencia a la transferencia de masa. Una manera directa de comprobar si ocurrió alguna interacción entre el CO_2 con el medio mineral gastado es comparando el pH y la alcalinidad del medio mineral antes y después del proceso de absorción en cada flujo de líquido utilizado.

En los datos mostrados en la tabla 9 se aprecia una disminución en el valor del pH a un nivel casi neutro cuando en las condiciones iniciales del medio se contaba con un pH de 8.99. Una posible explicación a este resultado es que la corriente de CO_2 gaseosa reaccionó al entrar en contacto con la corriente líquida produciendo ácido carbónico el

cual es el responsable de disminuir el pH del medio hasta un valor de 7.33, donde el equilibrio de la especie prevalece como CO₂.

Tabla 9. Comparativa entre pH y Talk antes y después de la absorción.

| <i>Parámetro</i> | Medio antes de la absorción | 8.5 (L/h) | 11 (L/h) |
|---------------------------------------|------------------------------------|------------------|-----------------|
| <i>pH</i> | 8.99 | 7.33 | 7.22 |
| <i>Talk (mg CaCO₃eq/L)</i> | 1130 | 1208 | 1197 |

Esto refleja un resultado favorable para las algas, pues el valor de la alcalinidad F es prácticamente cero; es decir la presencia de carbonatos e hidróxidos es mínima y la de CO₂ máxima.

Una vez resuelto el balance de masa se pueden modelar la curva de operación del sistema para cada condición de operación. A las curvas de operación está siempre asociada una ecuación de la línea de operación. Estas ecuaciones se modelan con base en la teoría descrita en la sección 2.7 y más específicamente en la ecuación 13. En la tabla 10 se encuentran listadas las ecuaciones de la línea de operación para cada flujo de líquido suministrado y el porcentaje de remoción molar logrado para cada sistema. Los cálculos y modelos aplicados se describen en el anexo A.

Tabla 10. Ecuación de la línea de operación y porcentaje de remoción molar para cada flujo de líquido utilizados en la operación.

| Flujo (L/h) | Ecuación de la línea de operación | Porcentaje de remoción molar |
|-------------|-----------------------------------|------------------------------|
| 11 | $Y_{N+1} = 16.71x_n + 0.3704$ | 12.06% |
| 8.5 | $Y_{N+1} = 12.92x_n + 0.3710$ | 6.23% |

En la figura 22 se muestran las líneas de operación junto con la curva de equilibrio delimitada al intervalo de composiciones en que opera el sistema. Se observa claramente como en la composición de la fase gaseosa los cambios de valor son muy pequeños. Sin embargo, en la Tabla 8 se reporta la composición de CO₂ en relación molar (mol de

CO₂/mol de AIRE) la cual va desde 0.3704 a 0.3710 para los flujos de 11 y 8.5 L/h respectivamente. En cuanto a la composición de CO₂/AGUA, el flujo de líquido que causó mayor cambio en la composición inicial de la corriente gaseosa fue el de 11 L/h y esto se puede observar más claramente en el 12.06% de remoción molar el cual es el doble del valor logrado con el flujo de 8.5 L/h.

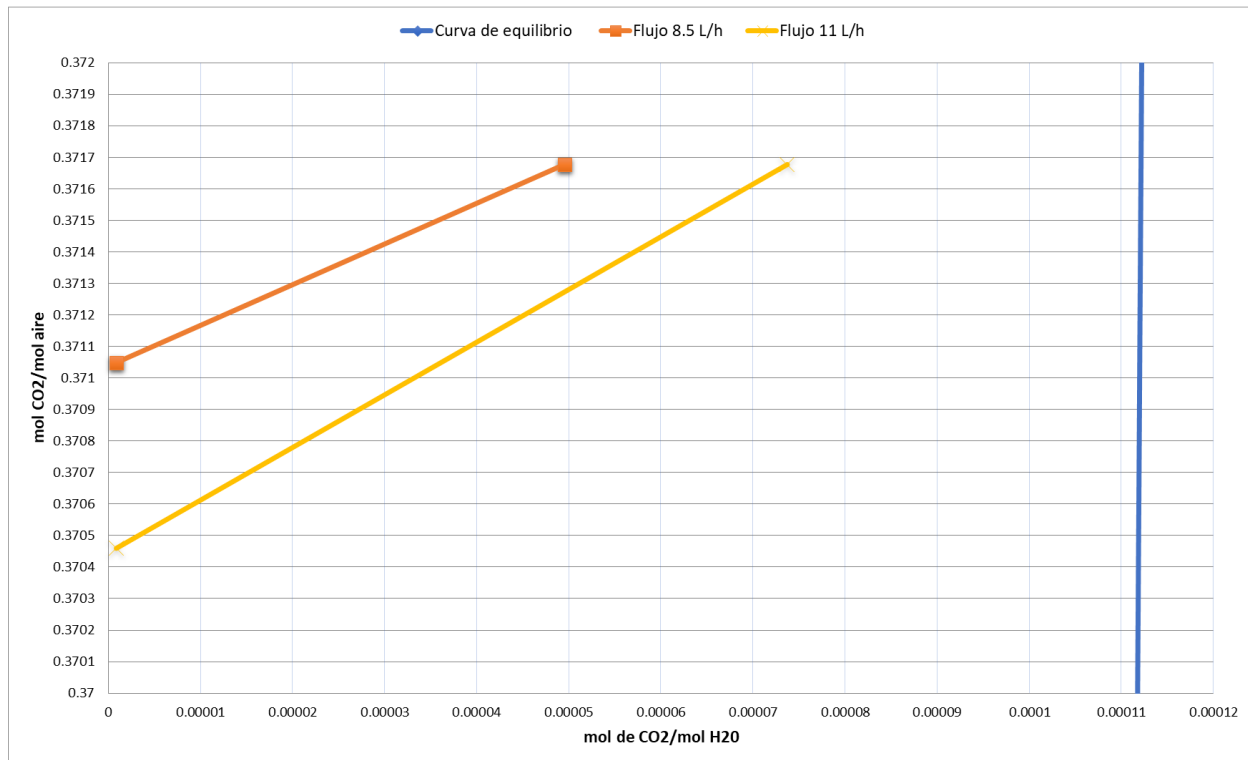


figura 22. Líneas de operación con los diferentes flujos de líquido utilizados en la torre.

En la tabla 10 se enlistan las ecuaciones lineales que modelan la operación de absorción en cada flujo de operación. Aparentemente la composición del líquido a la salida para este sistema depende directamente del flujo del líquido que ingresa a la torre. En la figura 23 se muestra cómo varía la composición del líquido en función del flujo que ingresa a la torre. La composición del líquido en la entrada es la misma para los 2 casos, pero la composición del líquido a la salida es menor para el flujo de 8.5 L/h y mayor para el de 11 L/h.

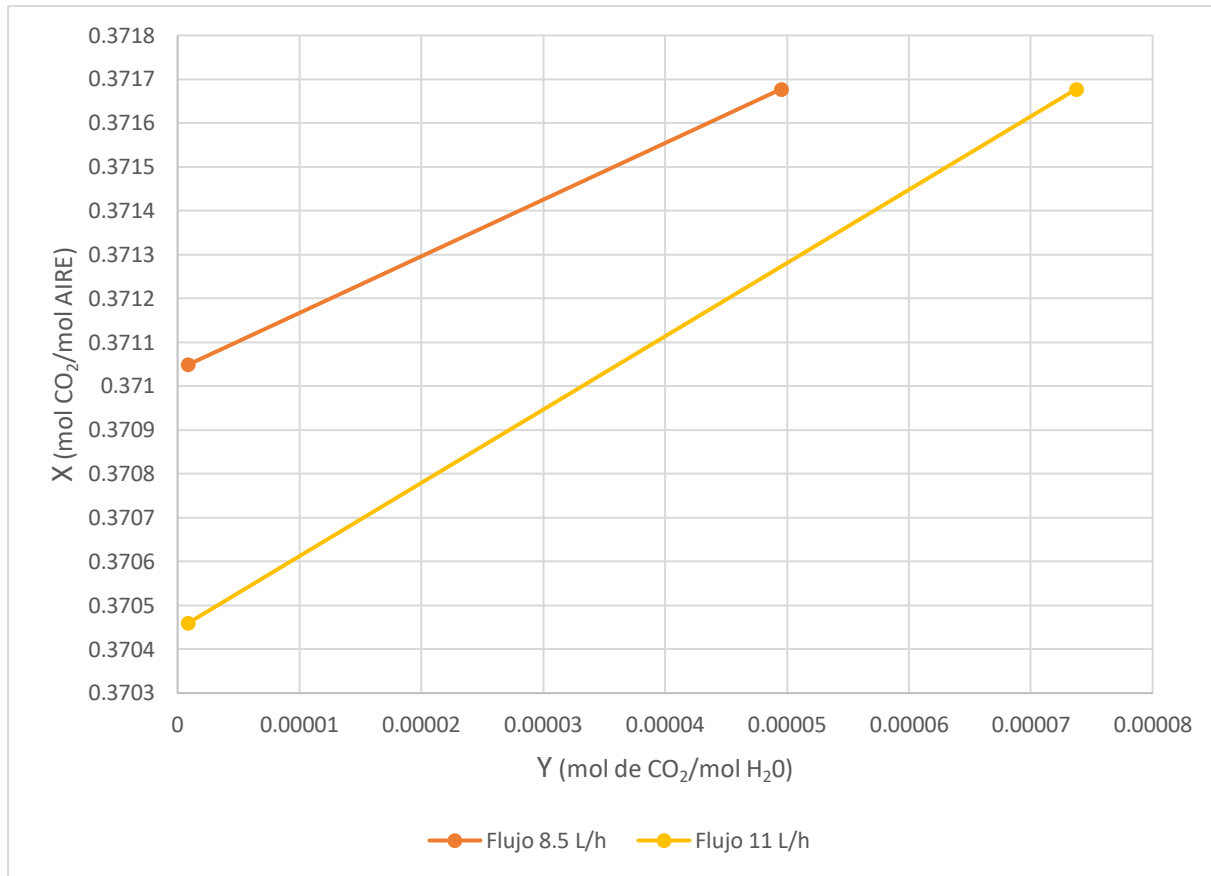


Figura 23. Líneas de operación de los distintos flujos de líquido.

4.3.4 Concentración máxima de soluto y flujo mínimo de absorbente

Desde un punto de vista operativo, la información proporcionada por la tabla 11 establece la tasa de flujo de absorbente mínima para un número infinito de etapas. Es decir, teóricamente se puede saber la concentración máxima de soluto en el líquido a la salida de la torre, lo cual resulta de suma utilidad para esta investigación ya que sería posible saber con mayor exactitud la cantidad máxima de CO₂ que se puede absorber para regenerar el medio gastado de entrada. Lo anterior es posible de obtener prolongando la línea de operación hasta la curva de equilibrio.

Tabla 11. Relación (L'/ G') de operación para cada flujo de solución.

| Flujo (L/h) | (L'/G') | (L'/G') _{min} |
|-------------|---------|------------------------|
| 11 | 16.72 | 10.95 |
| 8.5 | 12.92 | 5.65 |

A través del balance de masa se puede obtener el valor del caudal mínimo de absorbente para un número infinito de etapas. Para el caso específico del flujo de 8.5 L/h de la figura 24 se llega en el proceso hasta una composición de líquido de salida de 4.95e-05 mol CO₂/mol de H₂O, en esas coordenadas se prolonga la composición a través de la abscisa y manteniendo la ordenada al origen constante hasta llegar a la curva de equilibrio, donde se obtiene una composición máxima de 1.12e-04 mol CO₂/mol de H₂O. La relación de flujos para el caudal mínimo de absorción se obtiene a través del balance de masa inicial en la torre.

$$G'Y_b + L'X_s = G'Y_s + L'X_b$$

$$\left(\frac{L'}{G'}\right)_{min} = \frac{(Y_b - Y_s)}{(X_b - X_s)}$$

Donde el valor de X_b es el valor máximo que se podría obtener en la operación.

Como resultado se obtiene un (L'/G')_{min} de 5.65. Para obtener específicamente el flujo mínimo del líquido para lograr dicha composición máxima se debe multiplicar el valor de la relación por el flujo de gas libre de soluto G'.

$$\left(\frac{L'}{G'}\right)_{min} = 5.65 \quad L'_{min} = 5.65 * G'$$

$$L'_{min} = 5.65 * 36.81 \text{ mol/h} = 207.97 \text{ mol/h}$$

Análogamente para el caso de flujo de 11 L/h el flujo mínimo de líquido para la composición máxima es de 403 mol/h.

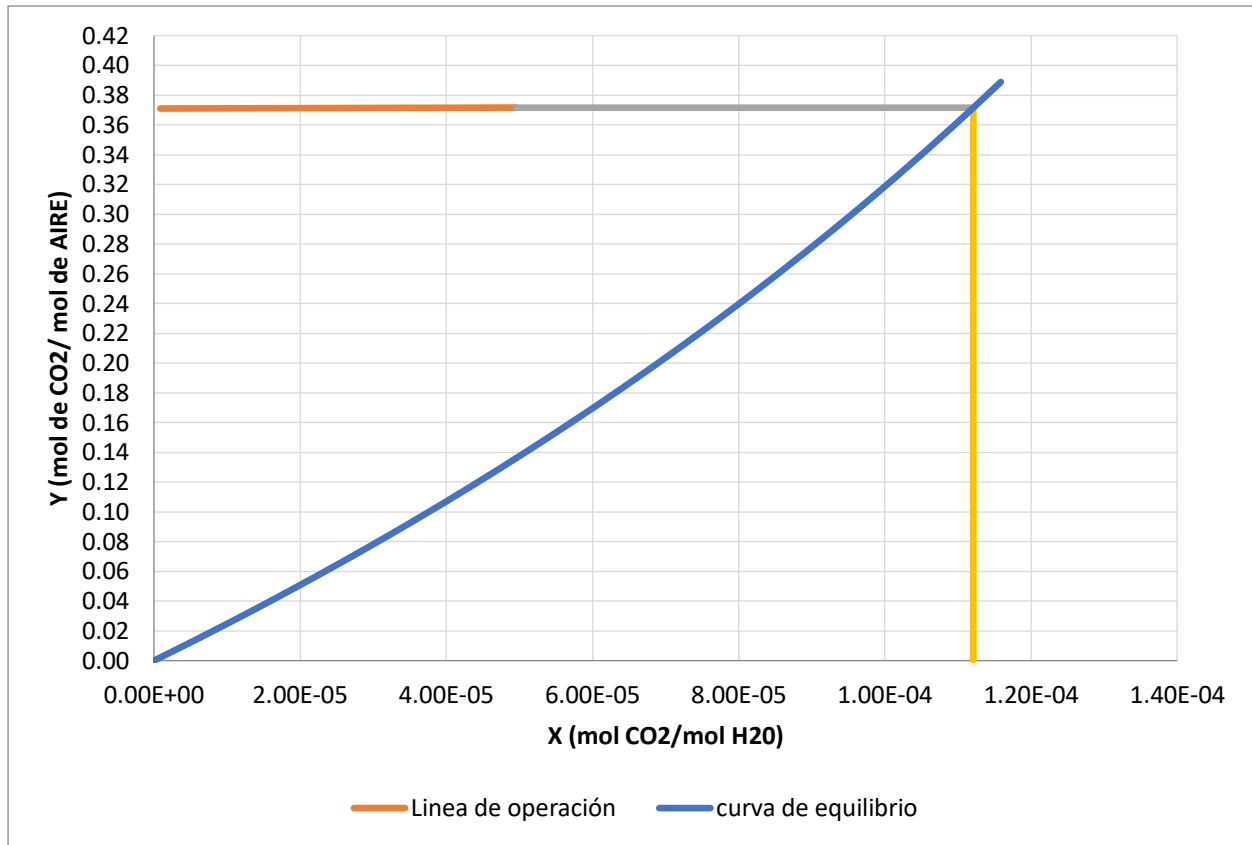


Figura 24. Concentración máxima de soluto para operación con flujo de 8.5 L/h de medio mineral.

4.3.5. Fuerzas Impulsoras de la transferencia de masa

La tasa de transferencia de masa por unidad de volumen de lecho empacado, r , es expresado en términos de fuerzas impulsoras de fracción molar en cada fase o en términos de una fuerza impulsora de presión parcial en la fase gaseosa y una fuerza impulsora de concentración en el líquido. Usando la forma de absorción, con el subíndice I para denotar la interfaz de fase:

$$r = K_y a (y - y_I) = K_x a (x_I - x)$$

La composición en la interfase depende de la relación $K_x a / K_y a$ ya que la ecuación r se puede expresar de otra manera como:

$$\frac{(y - y_I)}{(x - x_I)} = -\frac{K_x a}{K_y a}$$

Por tanto, como se muestra en la figura 25, una línea recta de pendiente $-K_x a / K_y a$ trazada desde la línea de operación en el punto (y, x) , intersecta la curva de equilibrio en $(y_I - x_I)$

La pendiente $-K_x a / K_y a$ determina las resistencias relativas de las dos fases a la transferencia de masa. En la figura 25 la distancia AE es la fuerza impulsora de la fase gaseosa $(y - y_I)$ mientras que AF es la fuerza impulsora de la fase líquida $(x_I - x)$. Si la resistencia en la fase gaseosa es demasiado baja, y_I es aproximadamente igual que y . Entonces la resistencia recae completamente en la fase líquida. Esto ocurre en la absorción de un soluto ligeramente soluble en la fase líquida (un soluto con un alto valor K) y se denomina proceso de control de película líquida. Alternativamente, si la resistencia en la fase líquida es muy baja, x_I es casi igual x . Esto ocurre en la absorción de un soluto muy soluble en la fase líquida (un soluto con un valor K bajo) y se denomina proceso de control de película de gas (Henley, 2012).

Es importante saber cuál proceso de película controla el proceso pues la velocidad de transferencia de masa puede lograr aumentarse promoviendo la turbulencia y / o aumentando la dispersión de la fase de control. Se muestra como ejemplo en la figura 25 el caso para el flujo de 11 L/h, donde para mayor claridad se referencia la curva de equilibrio a un eje secundario

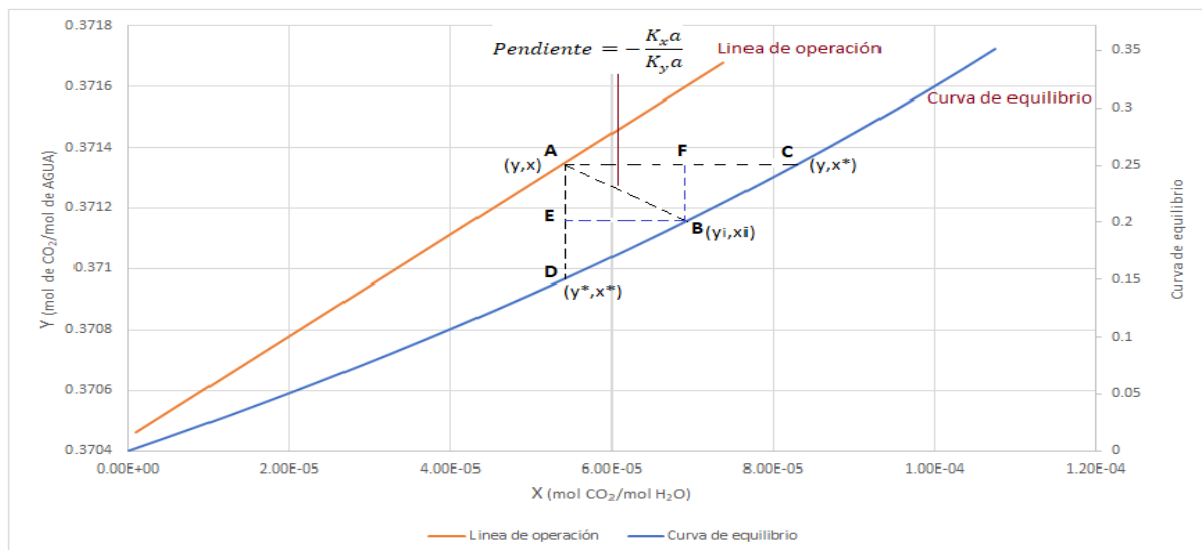


Figura 25. Composición de la interfaz en términos de la relación de coeficientes de transferencia de masa.

4.3.6. Coeficiente global de transferencia de masa

De acuerdo con la teoría de doble película para la absorción gas-líquido se obtiene el modelo para calcular los valores del coeficiente global de transferencia de masa tanto para la fase líquida, como para la fase gaseosa. Es relevante mencionar que todo el proceso de absorción se llevó a cabo a temperatura y presión ambiente, la presión parcial del CO₂ en la corriente gaseosa también fue constante. La única condición de operación variable en el proceso fue el flujo de líquido absorbente.

En la tabla 12 se encuentran plasmados los diferentes parámetros de transferencia de masa propios de la metodología establecida por Chilton y Colburn para el cálculo de la altura de una torre empacada. En este caso K_{xa} es mucho mayor para ambos flujos de operación comparado con K_{ya} . De acuerdo con lo abordado en la sección anterior, se puede definir al proceso como proceso de control de película líquida. Esta conclusión se puede sustentar aún más bajo la premisa que los procesos de control de película líquida suelen ocurrir en la absorción de solutos ligeramente solubles a la fase líquida con un valor alto de K ; el valor del coeficiente de distribución en el equilibrio K para este sistema es de 2416.53. El valor de K para este sistema es muy alto comparado con un sistema común como el del alcohol etílico y agua el cual a 110 kPa posee un valor de K de 0.57. El cálculo de estos valores se describe detalladamente en los anexos B y C.

Tabla 12. Parámetros de transferencia de masa para cada flujo en el proceso de absorción.

| Flujo (L/h) | N_{OG} | H_{OG} (m) | K_{ya} (kmol/h m ³ - Δy) | N_{OL} | H_{OL} (m) | K_{xa} (kmol/h m ³ - Δx) | N_{Aa} (mol/h m ³) |
|-------------|----------|--------------|--|----------|--------------|--|----------------------------------|
| 11 | 0.0049 | 217.00 | 1.073 | 0.6480 | 1.64 | 185.62 | 28.30 |
| 8.5 | 0.0023 | 454.91 | 0.0399 | 0.3832 | 2.77 | 84.81 | 12.95 |

4.3.6.1 Efecto de la presión parcial de CO₂ en la corriente gaseosa sobre el coeficiente global de transferencia de masa

En general el coeficiente global de transferencia de masa es gobernado por tres factores principales:

- El área interfacial entre la fase líquida y la fase gaseosa.
- La resistencia en la fase gaseosa.
- La resistencia en la fase líquida.

Al aumentar la presión parcial de CO₂ en la corriente de entrada se espera un aumento en el coeficiente global de transferencia de masa. De acuerdo con la teoría de doble película la resistencia a la transferencia de masa de la fase gaseosa va a disminuir al aumentar la presión parcial de CO₂ (Chen et al., 2016). Lógicamente a mayor presión parcial habrá mayor número de partículas de CO₂ viajando desde el bulto del gas hacia la interface gas-líquido. Por otro lado, aumentar el caudal de CO₂ causaría un registro en el cromatógrafo donde se observe una mayor concentración de CO₂ a la salida pues el tiempo de residencia del gas dentro de la torre disminuiría. La secuencia de estos dos resultados implica una dependencia indirecta del caudal de gas sobre la eficiencia de eliminación de CO₂ (Valeh-e-Sheyda & Barati, 2021).

4.3.6.2 Efecto del flujo de la corriente líquida sobre el coeficiente global de transferencia de masa

La figura 26 muestra el efecto del flujo de la corriente líquida sobre el coeficiente global de transferencia de masa referido a la fase líquida ($K_{x,a}$) y a la fase gaseosa ($K_{y,a}$). En la tabla 12 se puede observar el efecto que tiene flujo de la corriente líquida sobre el coeficiente volumétrico global de transferencia de masa. Estudios previos de absorción de CO₂ en lecho empacado giratorio, torres de rociado y contactores de membrana, también han revelado una tendencia similar al aumentar el coeficiente global de transferencia de masa con el aumento del caudal de líquido (Nair & Selvi, 2014). Con el

incremento del flujo más líquido será esparcido sobre la superficie de área empacada y esto resulta en un incremento de contacto del líquido con el área interfacial de la torre.

Además, el mayor caudal de líquido conduce a un mayor coeficiente de transferencia de masa del lado del líquido; no obstante, a un caudal de líquido demasiado alto se podrían producir burbujas; esto afectaría directamente al área de la superficie activa entre el CO_2 y el absorbente, consecuentemente se reduciría el rendimiento de transferencia de masa (Sema et al., 2013). Los resultados de este experimento concuerdan con los resultados obtenidos por Nair & Selvi quienes reportan las mismas tendencias en la transferencia de masa para la absorción de CO_2 con mono etanolamina en una columna empacada (Nair & Selvi, 2014).

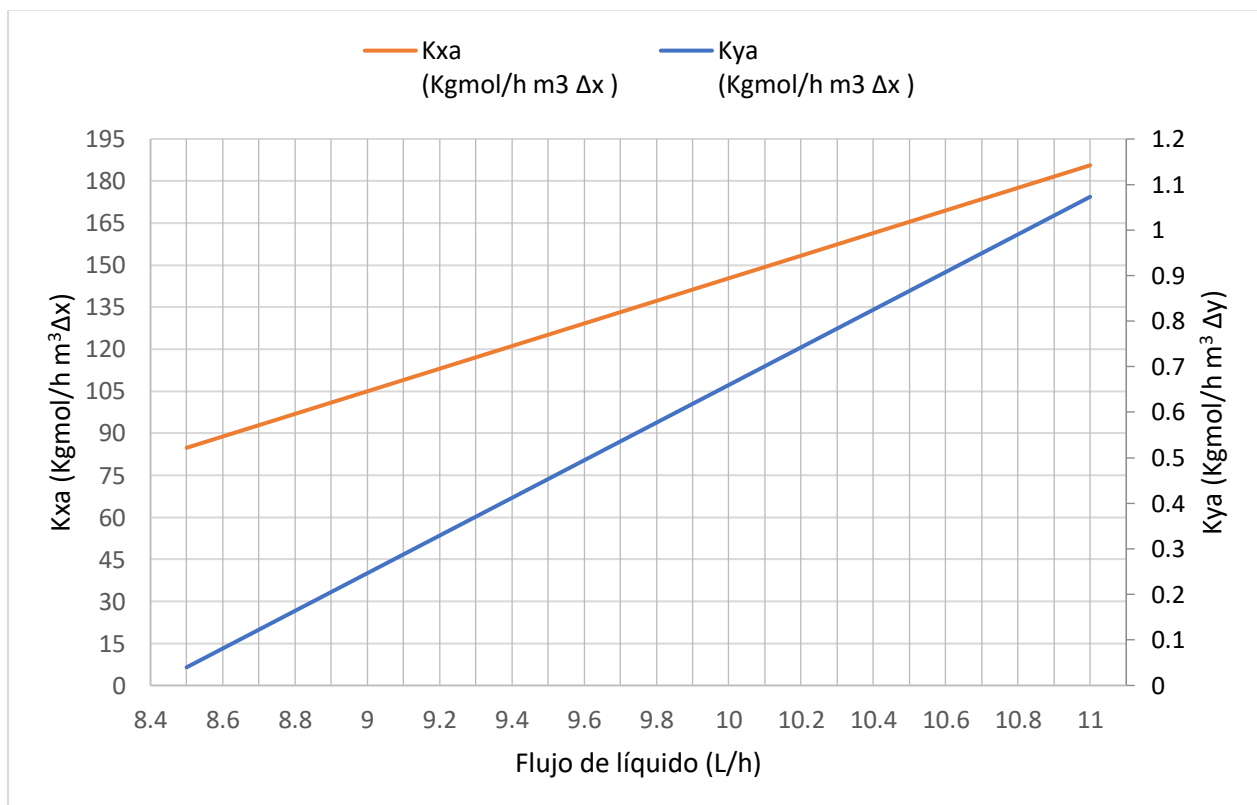


figura 26. Variación del coeficiente global de transferencia de masa referido a la fase líquida y gaseosa en función del flujo de líquido.

De acuerdo con la sección 2.5, H_{OG} es la altura total de la unidad de transferencia enfocado a la fase gaseosa, caso análogo al H_{OL} para la fase líquida. En general entre menor sea el valor del H_{OG} , más eficiente será el contacto. Por otro lado, el N_{OG} es el número total de unidades de transferencia y representa el cambio general en la fracción

molar del soluto dividida por la fuerza motriz promedio de la fracción molar. Entre más grande el valor de N_{OG} , mayor será el tiempo o el área de contacto requerida. En la figura 27 se observa el comportamiento de la altura total de unidad de transferencia y número total de unidades de transferencia tanto para la fase líquida como para la fase gaseosa. También se muestra la tendencia que presenta el N_{OG} y N_{OL} en función del flujo de líquido utilizado en la torre de absorción. Para ambos casos se puede observar que la tendencia es la misma pues ambos valores incrementan conforme el flujo aumenta lo cual con base en el párrafo anterior indica que será mayor el tiempo o el área de contacto requerida para aumentar la transferencia de soluto hacia el solvente.

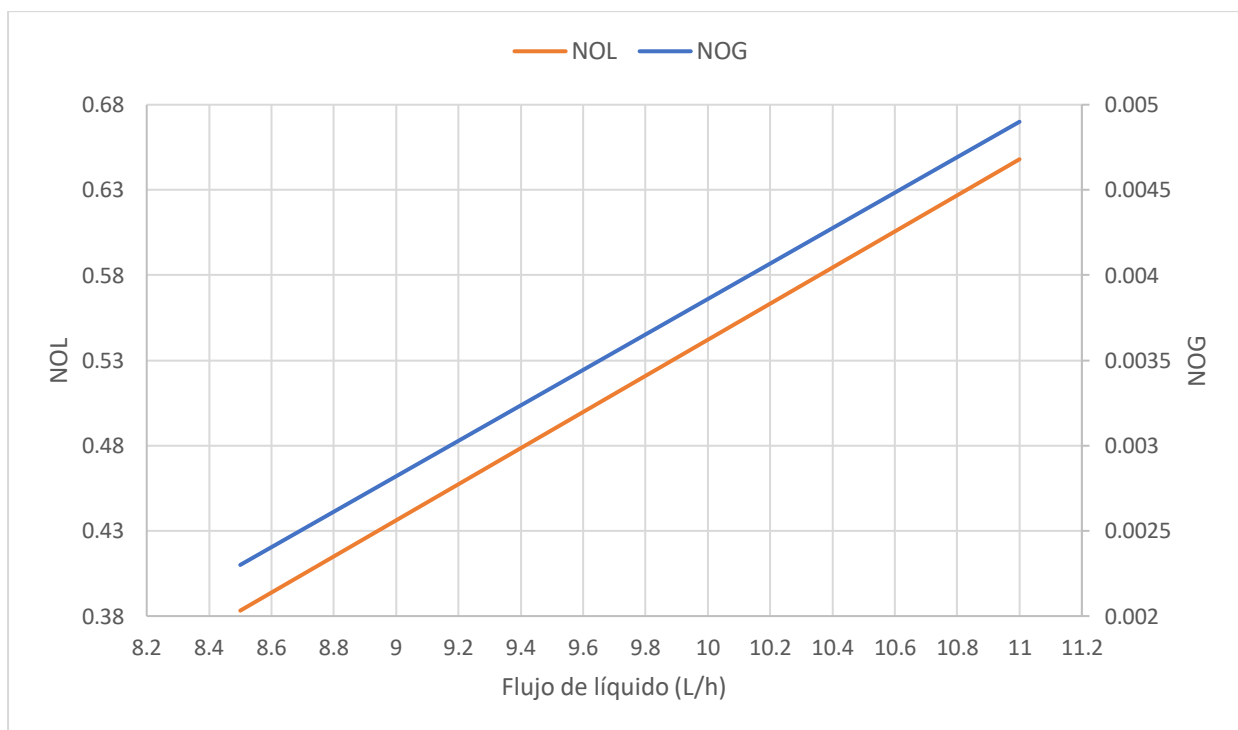


figura 27. Número total de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa y líquida en función del flujo del líquido en la torre.

Análogamente, en la figura 28 se muestra la tendencia que adopta el H_{OG} y H_{OL} en función del flujo del líquido utilizando durante el proceso de absorción en la torre de absorción. Al igual que en el caso anterior, la tendencia es la misma para ambos flujos pues el valor del H_{OG} y H_{OL} aumenta conforme aumenta el flujo de 8.5 a 11 L /h. Este resultado simboliza una mayor eficiencia de contacto en la torre a un mayor de flujo líquido. Este comportamiento puede visualizarse más claramente si se ve desde el punto de vista operativo, donde al aumentar el flujo de líquido aumenta la cantidad del mismo esparcido

sobre la superficie de los empaques dentro de la torre de absorción. Todas las tendencias reflejadas por las alturas y unidades de transferencia se reflejan claramente en el coeficiente volumétrico global de transferencia de masa donde este es mucho mayor para el flujo de 11 L/h (tabla 12).

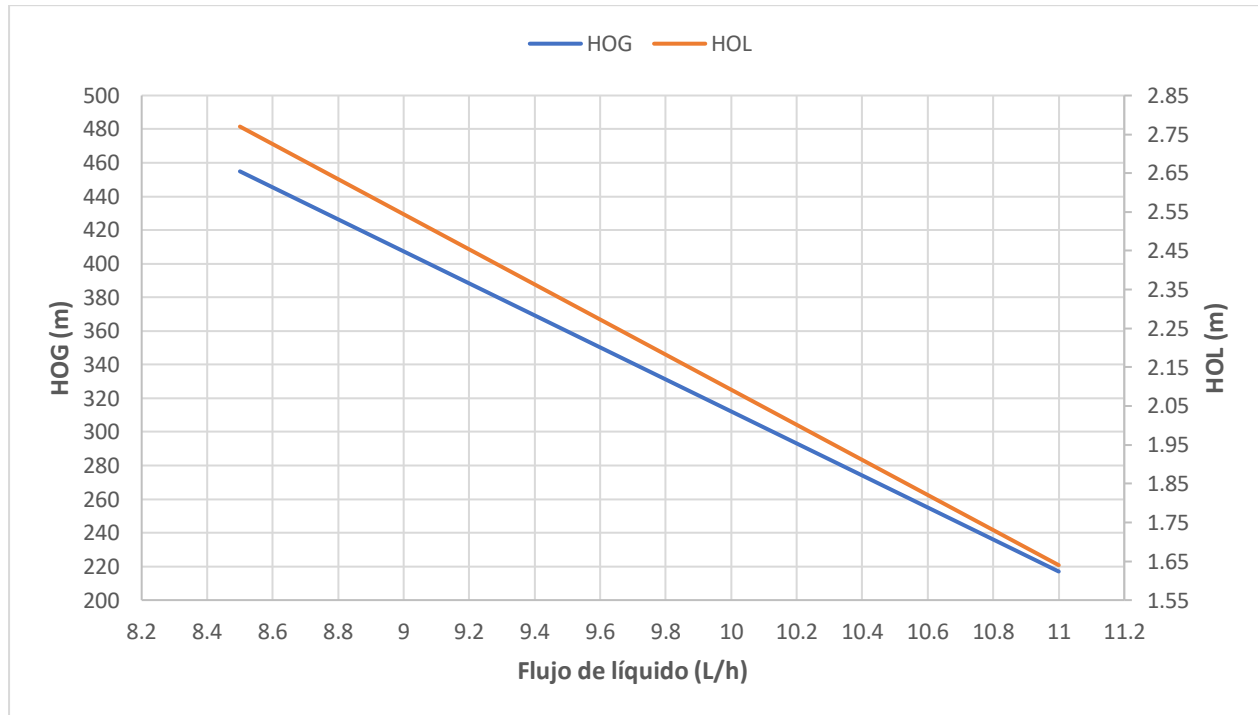


figura 28. Altura total de la unidad de transferencia referida a la fase líquida y gaseosa en función del flujo del líquido en la torre.

4.3.7 Rapidez de transferencia de masa y fase de control

La rapidez de transferencia de masa se calcula con base en la teoría de doble película aplicable para contacto de líquido y vapor. Este cálculo involucra el coeficiente volumétrico global de transferencia referida a la fase líquida, las composiciones del soluto en el bulto y en el equilibrio. Esta definición se puede interpretar como la cantidad de soluto transferido al disolvente por unidad de área y de volumen, mismas unidades del flux volumétrico. En la figura 29 se muestra el comportamiento del flux volumétrico en función del flujo del líquido introducido a la torre. Nuevamente se aprecia una mayor tasa de transferencia de soluto en el flujo más grande de 11 L/h respecto al flujo más pequeño. En general, entre mayor sea un coeficiente global de transferencia de masa mayor será

la cantidad de materia trasportada en la interfase. De igual manera la cantidad de moles de CO_2 transferidos en el flujo líquido de 11 L/h es de 28.30 mol de soluto/ h m^3 , mientras que para el flujo de 8.5 L/h es de 12.95 mol/ h m^3 . Lo anterior corrobora que la fase de control en el proceso recae en gran proporción sobre la fase líquida.

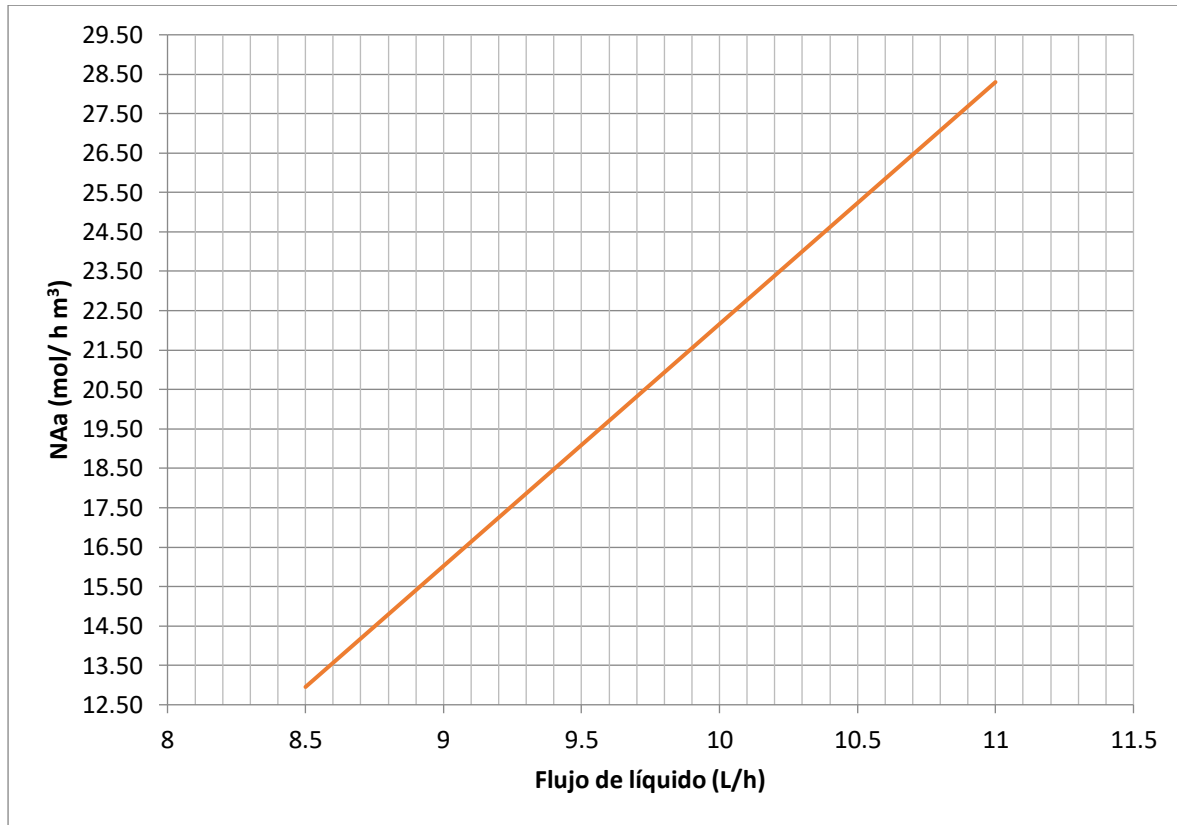


Figura 29. Flux volumétrico de soluto en las interfaces de la columna.

4.4 Resultados de la prueba de incubación con medio mineral regenerado con CO₂ en la torre de absorción

Para el sistema integrado de captura de carbono y producción de algas a base de bicarbonato (BICCAPS) es deseable extraer el carbono inorgánico del NaHCO₃ para que la solución del medio pueda regenerarse con CO₂ y se re establezca el nivel de bicarbonatos (Zhu et al., 2018). Debido a que las especies ionizadas en disolución en el medio de cultivo son de naturaleza básica, es necesario usar cepas que sean tolerantes a una alta fuerza iónica. Además, el consumo de HCO₃⁻ en el proceso de cultivo de algas conduce a una alta alcalinidad del medio de cultivo (Bao & Trachtenberg, 2006).

En la figura 30 se presenta una comparación gráfica de la concentración de bicarbonatos en el medio de cultivo antes de someterlo al proceso de absorción con CO₂, después del proceso de absorción con CO₂ (antes de la prueba de incubación) y después de la prueba de incubación.

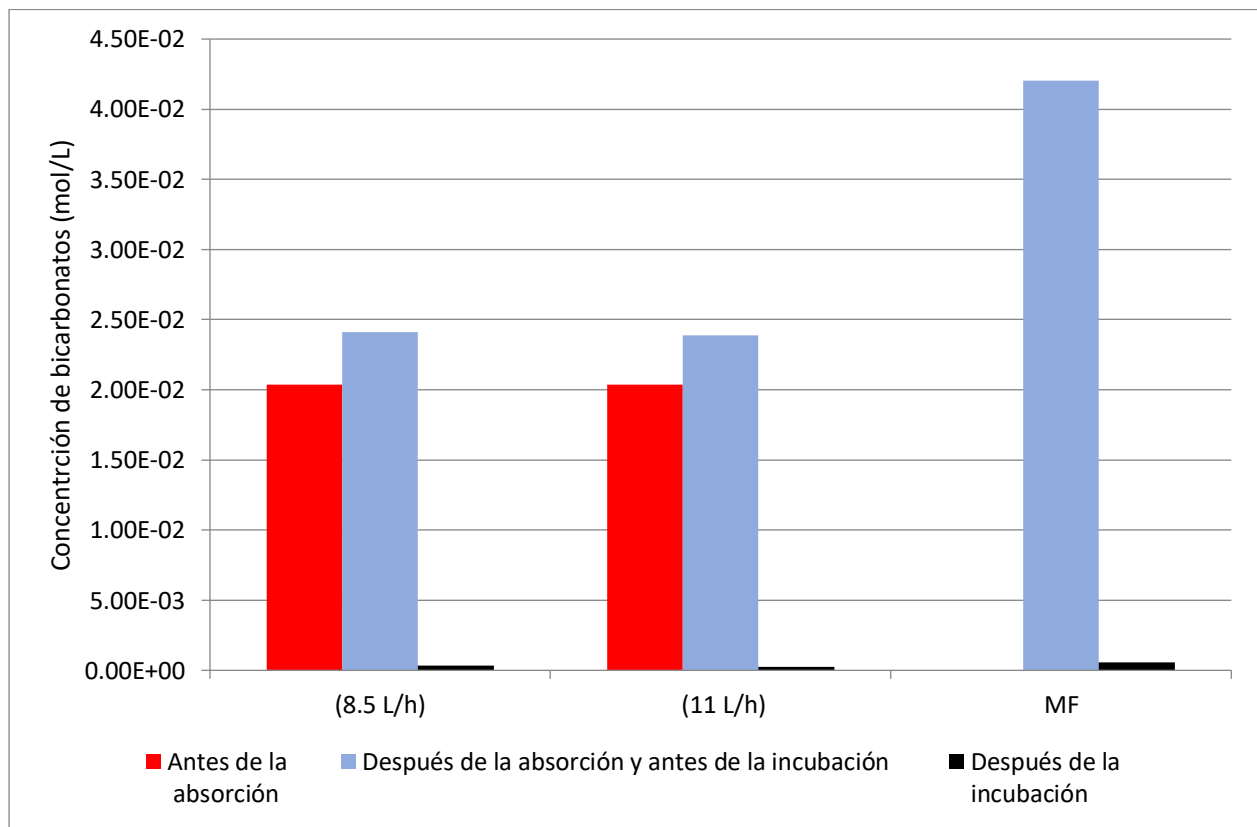


Figura 30. Concentración de bicarbonatos antes y después de la incubación.

Hay un cambio evidente en la concentración de bicarbonatos después del proceso de absorción con CO₂. El aumento de esta especie después del proceso de absorción evidencia claramente la transferencia de masa llevada a cabo desde el seno del gas en la corriente gaseosa hacia el seno del líquido en la corriente líquida. De la misma manera, se puede observar que la concentración de bicarbonatos después de la incubación disminuye significativamente con respecto a los valores previos a la incubación.

El pH aumentó en un promedio de 9.28 en el medio regenerado a un valor promedio de 11.93 durante la incubación de la cepa (Figura 31). Con el crecimiento y la multiplicación de las células durante el proceso de fotosíntesis el pH del cultivo se incrementa (Batac et al., 2020). El cambio del pH puede no parecer significativo; sin embargo, se ha demostrado que una pequeña cantidad de CO₂ absorbido da parte a un cambio significativo en el pH. Este comportamiento fue demostrado por Chi et. al. en su investigación usando la especie *Euhalothece ZM001* como alga para comprobar la eficacia de absorber CO₂ en un medio gastado rico en bicarbonatos.

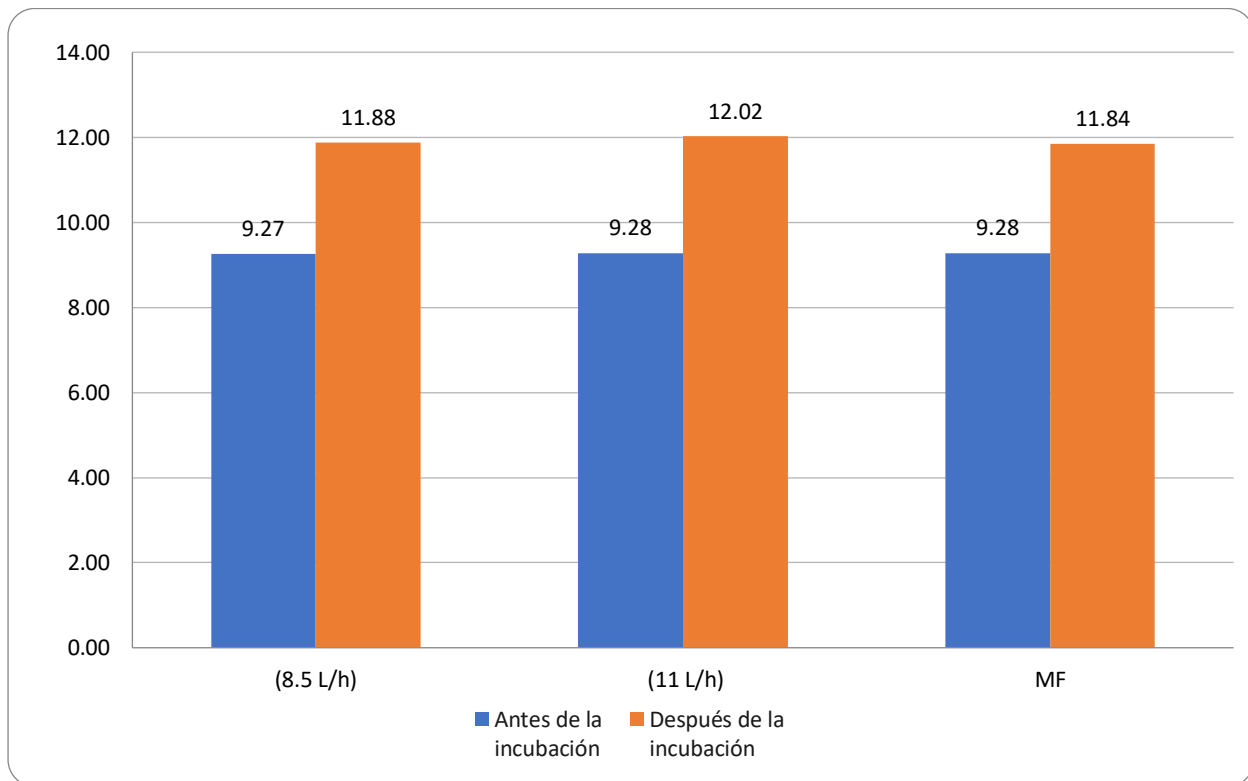


Figura 31. Variación del pH antes y después de la incubación con medio regenerado.

En esa publicación los autores establecen una correlación a partir de la ecuación de Henderson Hasselbach que relaciona el pH con la cantidad de carbono inorgánico en el medio. El pH del medio de cultivo puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$pH = pK_a + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Donde el pKa es el menos logaritmo de la constante ácida de disociación (Ka) del medio rico en carbono y el logaritmo es el cociente de la concentración de carbonato sobre bicarbonatos en el medio de cultivo (Chi et al., 2013). En dicha expresión se establece como es que el valor del pH aumenta con un aumento en la cantidad de carbono inorgánico en el medio.

4.4.1. Producción de biomasa

La producción de biomasa en 7 días de incubación fue muy similar entre las dos muestras de medio regenerado correspondiente a cada flujo de operación. En promedio se obtuvo un valor de 562 mg/L de biomasa en las pruebas de incubación (figura 32).

Comparado con el crecimiento observado en el matraz de cultivo con medio fresco no hay una diferencia significativa. Sin embargo, si se toma en cuenta que todas las muestras poseían diferentes valores iniciales de SST y se hace un ajuste de modo que se considere las diferencias relativas de estas, se puede apreciar en la figura 33 como la muestra con medio fresco es quien presenta la mayor cantidad de biomasa producida con una relación de 3.11 con respecto a la cantidad inicial de biomasa antes de introducir las muestras a la incubadora. Seguido de la muestra con medio fresco se encuentra la que contiene medio del flujo de 11 y 8 L/h en la absorción en la torre con un valor de 2.37 y 1.83 respectivamente.

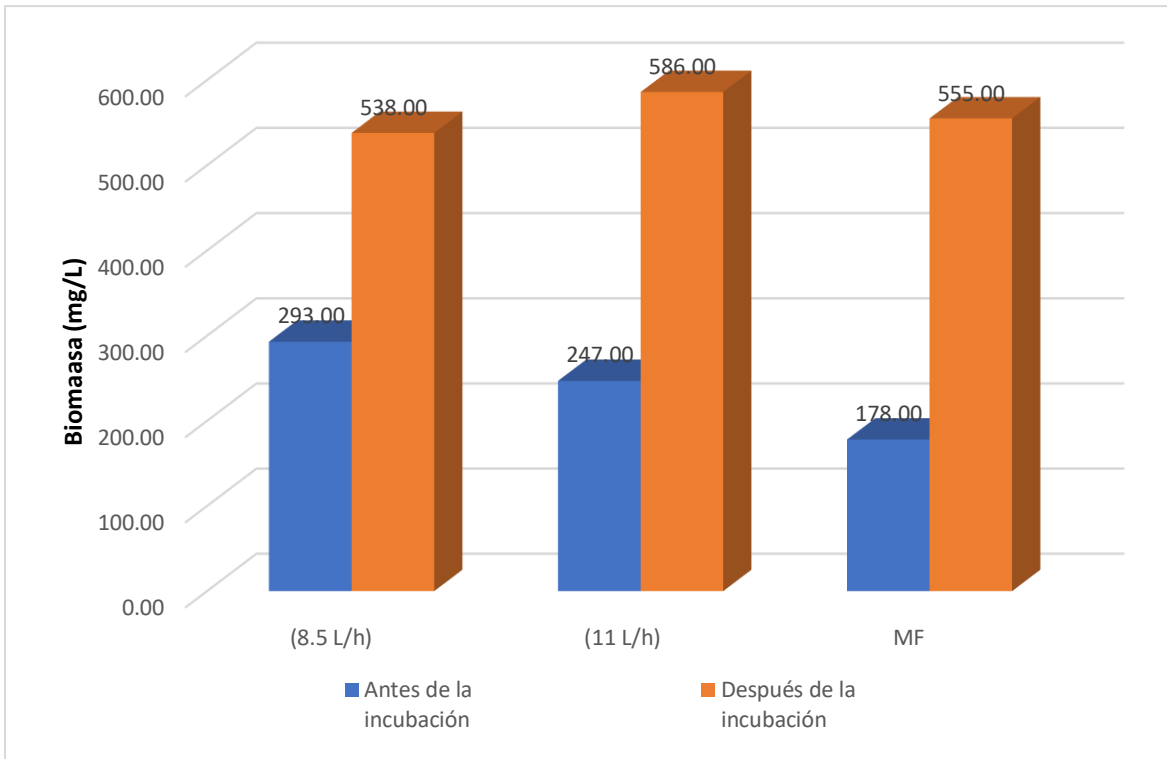


Figura 32. Concentración de biomasa obtenida (mg/L) después de la incubación con medio regenerado.

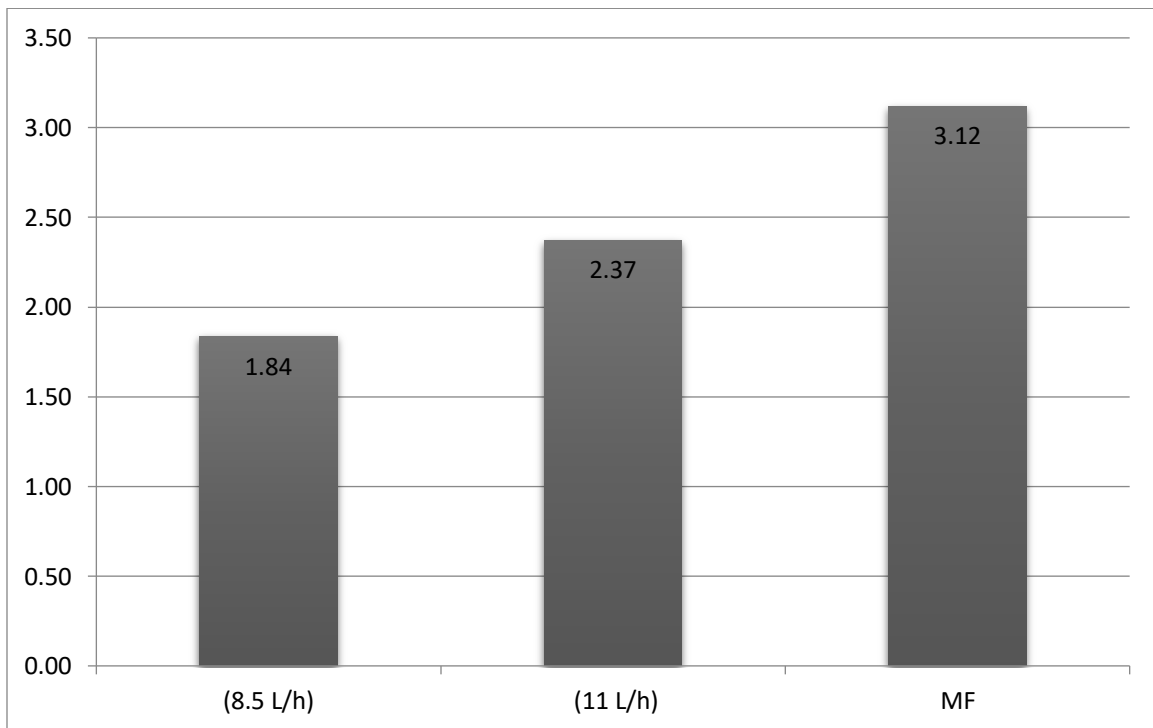


Figura 33. Relación de rendimiento relativo de los SST antes y después de la incubación. [SST después de incubación/SST antes de la incubación]

El valor máximo de biomasa obtenido usando medio fresco en el reactor principal (figura 19) fue de casi 1g/L. Comparado con la prueba de incubación usando medio regenerado, la diferencia es considerable pero no mala ya que se generaron aproximadamente 592 mg/L en un periodo de 7 días.

En sistemas de cultivo con alimentación de NaHCO_3 como fuente de carbono se ha reportado que la productividad de la biomasa para la *Arthrospira maxima* se encuentra en un rango de 0.14 a 0.43 g/L d en un fotobiorreactor escalado a nivel laboratorio (Habib et al., 2008; Wang et al., 2007). En particular para esta investigación se obtuvo un rendimiento de producción de biomasa en el cultivo principal de 0.10 a 0.28 g/L d. Para los cultivos en los matraces Erlenmeyer correspondientes al proceso de incubación se registró un rendimiento de rango de 0.538-0.654 g/L en un periodo de 7 días. Debido a que la fuente de carbono y la fuente de energía son los dos factores más importantes para el crecimiento celular de las algas, ambos factores se mantuvieron en alto control y supervisión al iniciar el proceso de incubación con el medio regenerado. En la figura 34 se observa el cambio de tonalidad y la evidente densidad de biomasa en los matraces después de completar el periodo de incubación.



a)



b)

Figura 34. Matracos con cultivos a través del proceso de incubación. a) Antes de la incubación, b) Después de la incubación.

A pesar de haber obtenido una buena producción de biomasa y haber corroborado la factibilidad de usar medio regenerado para cultivo de la *Arthrospira*, se encontró que solo se puede hacer uso de dicho medio únicamente para un cultivo y después tendría que volver a regenerarse con CO_2 , ya que como se muestra en la figura 30 la concentración de carbono inorgánico en forma de bicarbonato queda nuevamente con un bajo nivel de entre 0.0002 a 0.0005 mol/L.

Zhu et al. probó la efectividad del sistema integrado de captura de carbono y producción de algas a base de bicarbonato con la cianobacteria alcalofílica *Eurohalotheca sp* en un medio alcalino con una concentración 1M de NaHCO_3 (Zhu et al., 2018). Se comprobó tener un rendimiento de biomasa de hasta un valor de 1.2 g/L d, demostrando que la alta productividad de esta alga es posible a dichas condiciones en concentración de carbono. De esta manera, se comprueba que las algas alcalofílicas son apropiadas para el proceso de captura de carbono para producción de algas a base de bicarbonato (Zavarzin et al., 1999).

5. CONCLUSIONES

Inicialmente se evaluó la capacidad de absorción de CO₂ en un medio mineral gastado de cultivo de *Arthrospira maxima* (*Spirulina maxima*) en una torre de absorción empacada con anillos Raschig. A condiciones de temperatura y presión ambientales y con una composición en la corriente gaseosa de 35.82% de CO₂ en aire se registró un porcentaje de remoción molar de 6.23% y de 12.06% para los flujos de 8.5 L/h y 11 L/h en la corriente líquida; siendo el flujo de corriente líquida un factor a considerar en la eficiencia de la transferencia de materia a través de la interfaz de las corrientes, este fenómeno se analiza a través del coeficiente volumétrico global de transferencia de materia (K_{ya}) para la fase gaseosa, para la fase líquida (K_{xa}) y del flux volumétrico de transferencia NAa.

Posteriormente se estudió la posibilidad de reutilizar este medio en el proceso de producción del microorganismo donde a través de la incubación de un inóculo con medio regenerado se obtuvo un rendimiento de 0.562 g/L en un periodo de 7 días. En medio fresco se registró una producción máxima de 0.99 g/L. De esta manera, se comprobó la factibilidad técnica de utilizar el CO₂ proveniente de una corriente gaseosa para ser absorbido por un cultivo de alga *Spirulina*, de la misma manera se demostró que el crecimiento de los microorganismos utilizando el medio mineral regenerado no se ve afectado en una operación común de cultivo. Dentro de las distintas experimentaciones llevadas a cabo en este trabajo se concluyen los siguientes puntos:

- El cultivo de *Arthrospira maxima* produjo una concentración máxima de 0.99 g/L en 7 días con un rango de pH de 8.5 a 11. Se utilizó una modificación del medio Zarrouk de cultivo el cual contiene un valor inicial de 0.05 M de NaHCO₃.
- Para las condiciones de operación definidas en este proceso los valores de K_{ya} obtenidos fueron de 0.0399 y 1.073 kmol/h m³ Δy. De la misma manera, los valores calculados para K_{xa} fueron de 84.81 y 185.62 kmol/h m³ Δx para los flujos de 8 y 11 L/h respectivamente.

- El incremento de flujo de líquido en el proceso de absorción tiene un efecto positivo en la absorción del soluto en el disolvente. El flujo de 11 L/h genera un flux volumétrico (N_{AA}) de 28.30 mol/h m³, mientras que el flujo de 8.5 L/h genera un flux volumétrico (N_{AA}) de 12.95 mol/h m³.
- Los resultados experimentales muestran que el proceso de transferencia de masa en la absorción de CO₂ en un medio gastado de cultivo de algas está controlado principalmente por la resistencia en la fase líquida, consecuentemente el flujo de líquido de entrada produce un efecto importante sobre el coeficiente global de transferencia de masa.
- El flujo líquido óptimo para la transferencia de masa fue de 11 L/h ya que al aumentar la cantidad de líquido en la torre se obtuvo una mayor dispersión de este sobre el área de contacto de los empaques logrando así una perturbación positiva en la fase de control.
- Se comprobó experimentalmente la posibilidad de usar el medio regenerado con CO₂ para cultivar una cepa de *Arthrospira*. El resultado de este procedimiento mostró una producción promedio de 0.562 g/L en 7 días; en medio fresco se registró un valor promedio máximo de biomasa de 0.99 g/L.

Referencias

- Al-Hindi, M., & Azizi, F. (2018). Absorption and desorption of carbon dioxide in several water types. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(1), 274–284. <https://doi.org/10.1002/cjce.22901>
- Anderson, T. R., Hawkins, E., & Jones, P. D. (2016). CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour*, 40(3), 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>
- Atta, M., Idris, A., Bukhari, A., & Wahidin, S. (2013). Intensity of blue LED light: A potential stimulus for biomass and lipid content in fresh water microalgae *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.162>
- Bao, L., & Trachtenberg, M. C. (2006). Facilitated transport of CO₂ across a liquid membrane: Comparing enzyme, amine, and alkaline. *Journal of Membrane Science*, 280(1–2), 330–334. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.01.036>
- Batac, C. P. C., Gathercole, N. S., Maravilla, A. K. F., & Beltran, A. B. (2020). Evaluation of spirulina platensis in bicarbonate-based integrated carbon capture and algae production system utilizing different culture media. *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, 20(1), 77–87. <https://doi.org/10.22146/ajche.52762>
- Carvalho, A. P., Silva, S. O., Baptista, J. M., & Malcata, F. X. (2011). Light requirements in microalgal photobioreactors: An overview of biophotonic aspects. In *Applied Microbiology and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-3047-8>
- Chen, P. C., Yang, M. W., Wei, C. H., & Lin, S. Z. (2016). Selection of blended amine for CO₂ capture in a packed bed scrubber using the Taguchi method. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.11.017>
- Chi, Z., Fallon, J. V. O., & Chen, S. (2011). Bicarbonate produced from carbon capture for algae culture. *Trends in Biotechnology*, 29(11), 537–541. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2011.06.006>
- Chi, Z., Xie, Y., Elloy, F., Zheng, Y., Hu, Y., & Chen, S. (2013). Bicarbonate-based Integrated Carbon Capture and Algae Production System with alkalihalophilic cyanobacterium. *Bioresource Technology*, 133, 513–521. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.150>
- Filipa, N., & Veiga, M. (2016). *Recycling of the culture medium for pilot scale production of Arthrospira platensis (Spirulina)*. October, 1–11.
- Foust, A. S., Wenzel, L. A., & Clump, C. W. (1997). PRINCIPIOS de operaciones unitarias (2ª ed.). CONTINENTAL.

- Habib, M. A. B., Parvin, M., Huntington, T. C., & Hasan, M. R. (2008). A review of culture, production and use of Spirulina as food for humans and feeds for domestic animals and fish. In *FAO Fisheries and Aquaculture Circular*.
- Henley, E. (2012). Separation process principles: Chemical and biochemical operations. In Inc. John Wiley & Sons (Ed.), *John Wiley & Sons, Inc.* (3rd editio, Issue Mar 2012).
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. 2018. Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero: Gobierno de México. CDMX, México. Recuperado de <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>.
- Jespersen, L., Strømdahl, L. D., Olsen, K., & Skibsted, L. H. (2005). Heat and light stability of three natural blue colorants for use in confectionery and beverages. *European Food Research and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s00217-004-1062-7>
- Jos G.J. Olivier (PBL), G. J.-M. (Ies-J., & Marilena Muntean (IES-JRC), J. a. H. W. P. (Pbl). (2013). Trends in Global CO2 Emissions: 2013 Report. In *PBL Netherlands Environmental Assessment Agency*.
- Kim, G., Choi, W., Lee, C. H., & Lee, K. (2013). Enhancement of dissolved inorganic carbon and carbon fixation by green alga *Scenedesmus* sp. in the presence of alkanolamine CO2 absorbents. *Biochemical Engineering Journal*, 78, 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2013.02.010>
- Klinthong, W., Yang, Y. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2015). A Review: Microalgae and their applications in CO2 capture and renewable energy. *Aerosol and Air Quality Research*, 15(2), 712–742. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.11.0299>
- Könst, P., Mireles, I. H., Van Der Stel, R., Van Os, P., & Goetheer, E. (2017). Integrated System for Capturing CO2 as Feedstock for Algae Production. *Energy Procedia*, 114, 7126–7132. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1856>
- Liang, Z. H., Sanpasertparnich, T., Tontiwachwuthikul, P. P., Gelowitz, D., & Idem, R. (2011). Part 1: Design, modeling and simulation of post-combustion CO2 capture systems using reactive solvents. In *Carbon Management*. <https://doi.org/10.4155/cmt.11.19>
- Markou, G. (2014). Effect of various colors of light-emitting diodes (LEDs) on the biomass composition of *Arthrospira platensis* cultivated in semi-continuous mode. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1007/s12010-014-0727-3>

- Medeiros, M. (2009). *Equilibrio de Fases y Químico*.
- Mehar, J., Shekh, A., Nethravathy, M. U., Sarada, R., Chauhan, V. S., & Mudliar, S. (2019). Automation of pilot-scale open raceway pond: A case study of CO₂-fed pH control on *Spirulina* biomass, protein and phycocyanin production. *Journal of CO₂ Utilization*, 33(May), 384–393. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.006>
- Murakami, M., & Ikenouchi, M. (1997). The biological CO₂ fixation and utilization project by RITE (2): Screening and breeding of microalgae with high capability in fixing CO₂. *Energy Conversion and Management*, 38(SUPPL. 1), S493–S497. [https://doi.org/10.1016/s0196-8904\(96\)00316-0](https://doi.org/10.1016/s0196-8904(96)00316-0)
- Nair, P. S., & Selvi, P. P. (2014). Absorption of Carbon dioxide in Packed Column. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 4(1), 2250–3153.
- Prates, D. da F., Radmann, E. M., Duarte, J. H., Morais, M. G. de, & Costa, J. A. V. (2018). *Spirulina* cultivated under different light emitting diodes: Enhanced cell growth and phycocyanin production. *Bioresource Technology*, 256(November 2017), 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.122>
- Raof, B., Kaushik, B. D., & Prasanna, R. (2006). Formulation of a low-cost medium for mass production of *Spirulina*. *Biomass and Bioenergy*, 30(6), 537–542. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.09.006>
- Reichert, C. C., Reinehr, C. O., & Costa, J. A. V. (2006). Semicontinuous cultivation of the cyanobacterium *Spirulina platensis* in a closed photobioreactor. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23(1), 23–28. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322006000100003>
- Rosa, G. M. da, Moraes, L., Cardias, B. B., Souza, M. da R. A. Z. de, & Costa, J. A. V. (2015). Chemical absorption and CO₂ biofixation via the cultivation of *Spirulina* in semicontinuous mode with nutrient recycle. *Bioresource Technology*, 192, 321–327. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.020>
- Sawyer, C. (2001). *Clair N. Sawyer _ Perry L. McCarty _ Gene N. Parkin-Química para ingeniería ambiental-Mc Graw Hill (2001).pdf*. McGrawHill.
- Sema, T., Naami, A., Usubharatana, P., Wang, X., Gao, R., Liang, Z., Idem, R., & Tontiwachwuthikul, P. (2013). Mass transfer of CO₂ absorption in hybrid MEA-methanol solvents in packed column. *Energy Procedia*, 37, 883–889. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.181>
- Soni, R. A., Sudhakar, K., & Rana, R. S. (2017). *Spirulina* – From growth to nutritional product: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 69, 157–171. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.09.010>

- Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., & Isambert, A. (2006). Commercial applications of microalgae. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 101(2), 87–96. <https://doi.org/10.1263/jbb.101.87>
- Usui, N., & Ikenouchi, M. (1997). The biological CO₂ fixation and utilization project by RITE(1): Highly-effective photobioreactor system. *Energy Conversion and Management*, 38(SUPPL. 1), S487–S492. [https://doi.org/10.1016/s0196-8904\(96\)00315-9](https://doi.org/10.1016/s0196-8904(96)00315-9)
- Valeh-e-Sheyda, P., & Barati, J. (2021). Mass transfer performance of carbon dioxide absorption in a packed column using monoethanoleamine-Glycerol as a hybrid solvent. *Process Safety and Environmental Protection*, 146, 54–68. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.024>
- Wang, C. Y., Fu, C. C., & Liu, Y. C. (2007). Effects of using light-emitting diodes on the cultivation of *Spirulina platensis*. *Biochemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.03.004>
- Whitman, W. G. (1962). The two film theory of gas absorption. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(62\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(62)90032-7)
- Wolf-gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Körtzinger, A., & Dickson, A. G. (2007). *Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes*. 106, 287–300. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.006>
- Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. In *Aerosol and Air Quality Research*. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>
- Yun, Y.-S., Lee, S. B., Park, J. M., Lee, C.-I., & Yang, J.-W. (1997). Carbon Dioxide Fixation by Algal Cultivation Using Wastewater Nutrients. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 69(4), 451–455. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199708\)69:4<451::AID-JCTB733>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199708)69:4<451::AID-JCTB733>3.0.CO;2-M)
- Zavarzin, G. A., Zhilina, T. N., & Kevbrin, V. V. (1999). Alkaliphilic microbial community and its functional diversity. *Mikrobiologiya*.
- Zhao, B., & Su, Y. (2014). Process effect of microalgal-carbon dioxide fixation and biomass production: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 31, pp. 121–132). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.054>
- Zhu, C., Zhang, R., Cheng, L., & Chi, Z. (2018). A recycling culture of *Neochloris oleoabundans* in a bicarbonate-based integrated carbon capture and algae production system with harvesting by auto-flocculation. *Biotechnology for Biofuels*, 11(1). <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1197-6>

ANEXOS

A. Balance de masa

Es necesario resolver el balance de masa respecto al soluto de interés (CO_2). Este cálculo resulta mucho más sencillo si se realiza en términos de relaciones molares y flujos libres de soluto. En la siguiente serie de pasos se establece la metodología de cálculo y en la tabla 13 se enlistan las variables conocidas para este proceso.

Tabla 13. Variables conocidas antes del proceso de absorción para el flujo de operación 8.5 L/h en el líquido.

| Variabes Conocidas | Cantidad |
|---|----------|
| Temperatura de operación ($^{\circ}\text{C}$) | 29 |
| Presión de operación (atm) | 0.7697 |
| Flujo de Aire en la entrada (%) | 10 |
| Flujo de CO_2 en la entrada (mm) | 40 |
| w_{CO_2} en la entrada | 0.3582 |
| w_{aire} en la entrada | 0.6344 |
| x_{CO_2} (x_b) | 4.95E-05 |
| x_{CO_2} (x_s) | 8.67E-07 |

Los flujos en los rotámetros se fijaron manualmente; la fracción masa se obtuvo mediante el cromatógrafo de gases y la fracción molar de CO_2 a la entrada y salida del líquido se calculó mediante las mediciones de alcalinidad descritas en la sección 3.2.2. Para el proceso con flujo de 11L/h las variables conocidas son las mismas, únicamente el valor de x_b obtiene un valor de 7.37e-5

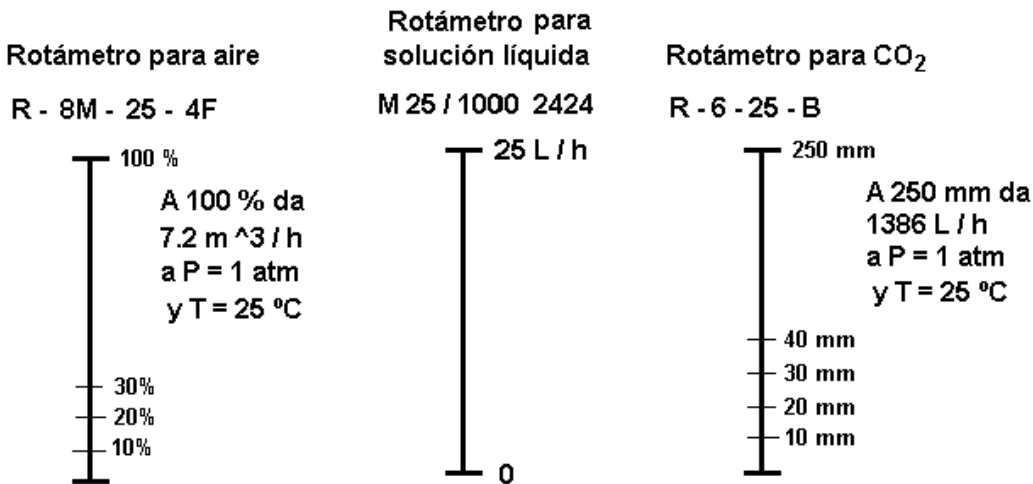


Figura 35. Referencias del fabricante de los rotámetros para calcular el flujo real de gas y líquido en la torre.

Como ejemplo se resolverá el balance de masa simultáneamente con la descripción de los pasos para el caso donde se opera con 8.5 L/h de flujo en el líquido.

1.- Calcular los flujos de gas (CO₂ y aire).

Se calcula el flujo real con base en la referencia establecida por el fabricante de los rotámetros en la figura 35 y se estandariza el gas a las condiciones de operación en el proceso.

$$Q_{\text{aire}} = (\% \text{aire} * 7.2) / 100 \quad [\text{m}^3/\text{h estándar}]$$

$$Q_{\text{aire}} = (10 * 7.2) / 100 = 0.72 \text{ m}^3/\text{h estándar}$$

$$F_{\text{CO}_2} = (\text{mmCO}_2 * 1386) / 250 \quad [\text{L/h estándar}]$$

$$F_{\text{CO}_2} = (40 * 1386) / 250 = 221.76 \text{ L/h estándar}$$

2.- Calcular el flujo molar de aire:

$$G_{\text{aire}} = Q_{\text{aire}} * \rho_{\text{aire}} / PM_{\text{aire}} \quad [\text{mol/h}]$$

$$G_{\text{aire}} = \left(\frac{\% \text{aire} * 7.2}{100} \right) \left(\frac{760 \text{ mmHg}}{585 \text{ mmHg}} \right) \left(\frac{29^\circ \text{C} + 273.15}{25^\circ \text{C} + 273.15} \right) \left(\frac{\rho \text{ kg}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol aire}}{28.96 \text{ g}} \right)$$

$$\text{Densidad del aire: } -0.0035T^\circ \text{C} + 1.2791 \quad [\text{Kg/m}^3]$$

$$PM = 28.96 \text{ g/mol}$$

$$G_{aire} = \left(\frac{10 \cdot 7.2}{100}\right) \left(\frac{760 \text{ mmHg}}{585 \text{ mmHg}}\right) \left(\frac{29^\circ\text{C} + 273.15}{25^\circ\text{C} + 273.15}\right) \left(\frac{1.1776 \text{ kg}}{\text{m}^3}\right) \left(\frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol aire}}{28.96 \text{ g}}\right) = 38.54 \text{ mol/h}$$

$$\text{Densidad del aire: } -0.0035 (29^\circ\text{C}) + 1.2791 = 1.1776 \text{ Kg/m}^3$$

3.- Calcular el flujo molar de CO₂

$$G_{CO_2} = Q_{CO_2} \cdot \rho_{CO_2} / PM_{CO_2} \quad [\text{mol/h}]$$

$$G_{CO_2} = \left(\frac{40 \cdot 1386}{250}\right) \left(\frac{760 \text{ mmHg}}{585 \text{ mmHg}}\right) \left(\frac{29^\circ\text{C} + 273.15}{25^\circ\text{C} + 273.15}\right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}}\right) \left(\frac{\rho \text{ kg}}{\text{m}^3}\right) \left(\frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g}}\right)$$

$$\text{Densidad del CO}_2: -0.0053T^\circ\text{C} + 1.9547 \quad [\text{Kg/m}^3]$$

$$PM = 44 \text{ g/mol}$$

$$G_{CO_2} = \left(\frac{40 \cdot 1386}{250}\right) \left(\frac{760 \text{ mmHg}}{585 \text{ mmHg}}\right) \left(\frac{29^\circ\text{C} + 273.15}{25^\circ\text{C} + 273.15}\right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}}\right) \left(\frac{1.801 \text{ kg}}{\text{m}^3}\right) \left(\frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g}}\right) = 11.95 \text{ mol/h}$$

$$\text{Densidad del CO}_2: -0.0053 (29^\circ\text{C}) + 1.9547 = 1.801 \text{ Kg/m}^3$$

$$G_{aire} + G_{CO_2} = 11.95 + 38.54 = 50.49 \text{ mol/h}$$

4.- Medir el flujo de líquido directamente en la salida (Experimental)

$$Q_{\text{líquido}} \text{ (L/h)}$$

$$Q_{\text{líquido}} = 8.5 \text{ L/h}$$

5.- Calcular el flujo molar de agua

$$L = Q_{\text{líquido}} \cdot \rho / PM_{\text{agua}} \quad [\text{mol/h}]$$

$$\rho = 1.007 \text{ g/mL} \quad (\text{experimental})$$

$$L = \frac{8.5 \frac{\text{L}}{\text{h}} \cdot 1.007 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right)}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 475.52 \text{ mol/h}$$

6.- Calcular la relación molar de CO₂ en aire a la entrada, Y_b

Los datos de composición se obtienen directamente del cromatógrafo como % en peso.

La fracción masa (w) registrada se convierte a fracción mol en el gas (y) y

posteriormente se calcula la relación molar Y_b.

$$y_{aire} = \frac{\frac{w_{aire}}{PM_{aire}}}{\frac{w_{aire}}{PM_{aire}} + \frac{w_{CO_2}}{PM_{CO_2}}}$$

$$y_{aire} = \frac{\frac{0.6345}{28.96}}{\frac{0.6345}{28.96} + \frac{0.3582}{44}} = \mathbf{0.7290}$$

$$y_{CO_2} = \frac{\frac{w_{CO_2}}{PM_{CO_2}}}{\frac{w_{aire}}{PM_{aire}} + \frac{w_{CO_2}}{PM_{CO_2}}}$$

$$y_{CO_2} = \frac{\frac{0.3582}{44}}{\frac{0.6345}{28.96} + \frac{0.3582}{44}} = \mathbf{0.2710}$$

$$Y_b = \frac{y_{CO_2}}{y_{aire}}$$

$$Y_b = \frac{0.2710}{0.7290} = \mathbf{0.3717}$$

7.- Calcular las relaciones molares en el líquido

La relación molar de CO₂ en agua a la entrada es diferente de cero, X_s ≠ 0. Esto se establece desde que la corriente líquida es medio mineral gastado a la cual ya se le había adicionado previamente carbono inorgánico de forma sintética mediante reactivos comerciales. En el capítulo 3 se presenta la metodología para obtener los valores de la fracción mol en el líquido a la entrada X_s y a la salida X_b.

$$X_s = \frac{x_s}{(1 - x_s)}$$

$$X_s = \frac{8.6727 \times 10^{-7}}{(1 - 8.6727 \times 10^{-7})} = 8.673 \times 10^{-7}$$

$$X_b = \frac{x_b}{(1 - x_b)}$$

$$X_b = \frac{4.952 \times 10^{-5}}{(1 - 4.952 \times 10^{-5})} = 4.953 \times 10^{-5}$$

8.- Calcular los flujos libres de soluto para la corriente líquida (L') y la corriente gaseosa (G')

$$G' = G(1 - Y_b)$$

$$G' = 50.49 \text{ mol/h} (1 - 0.2710) = 36.81 \text{ mol/h}$$

$$L' = L(1 - X_s)$$

$$L' = 475.52 \text{ mol/h} (1 - 8.6727 \times 10^{-7}) = 475.53 \text{ mol/h}$$

9.- La relación molar a la salida se puede calcular directamente del balance despejando Y_s .

$$Y_s = \frac{L'(X_s - X_b)}{G'} + Y_b$$

$$Y_s = \frac{475.53 \frac{\text{mol}}{\text{h}} (8.673 \times 10^{-7} - 4.953 \times 10^{-5})}{36.81 \frac{\text{mol}}{\text{h}}} + 0.3717 = \mathbf{0.3710}$$

10.- Calcular el porcentaje de remoción molar

$$\% \text{ Rem} = G' \left(\frac{Y_b - Y_s}{Y_b} \right) * 100$$

$$\% \text{ Rem} = 36.81 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \left(\frac{0.3717 - 0.3710}{0.3717} \right) * 100 = \mathbf{6.23\%}$$

Se verifica que se cumpla el balance de masa.

$$G'Y_b + L'X_s = G'Y_s + L'X_b$$

$$\left(36.81 \frac{\text{mol}}{h}\right)(0.3717) + \left(475.53 \frac{\text{mol}}{h}\right)(8.673 \times 10^{-7}) - \left(36.81 \frac{\text{mol}}{h}\right)(0.3710) + \left(475.53 \frac{\text{mol}}{h}\right)(4.95 \times 10^{-5}) = 0.000001$$

B. Estimación del número de unidades de transferencia para la fase gaseosa

$$N_{OG} = \int_{Y_s}^{Y_b} \frac{dY}{(Y - Y^*)}$$

Existen diferentes formas de valuar la integral definida. Para este trabajo se utilizó el método gráfico en el cual se bosqueja Y vs $1/(Y - Y^*)$ y posteriormente se calcula el área bajo la curva.

En este método es necesario calcular la composición al equilibrio; este valor se puede estimar de manera gráfica mediante la siguiente manera:

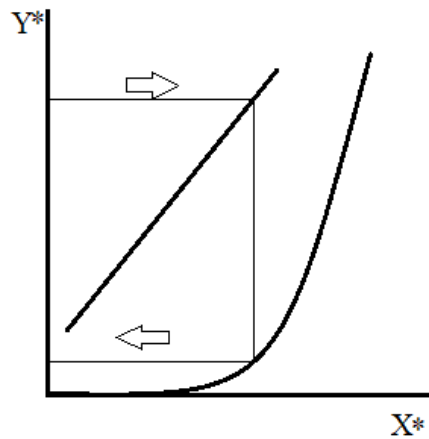


Figura 36. Procedimiento para evaluar el denominador de la integral de la fase gaseosa.

Se elige una composición en el rango desde Y_b hasta Y_s , este valor se prolonga hasta la intersección con la línea de operación, este punto ahora se intercepta hasta la curva de equilibrio donde en las coordenadas (X^*, Y^*) ; Y^* es la relación molar al equilibrio.

El procedimiento anteriormente descrito recae sobre una aproximación totalmente gráfica. Debido a la exactitud requerida en los datos al equilibrio se optó por calcular Y^* de una manera más analítica mediante el uso de la ecuación que describe la línea de

operación y de la ecuación que describe la curva de equilibrio. El procedimiento propuesto para este fin es el siguiente:

Para cualquier intervalo de Y_b a Y_s se calcula el valor de X utilizando la ecuación de la línea de operación correspondiente para cada caso de estudio.

$$X_b = \frac{Y_b - \left(Y_s - X_s \left(\frac{L'}{G'} \right) \right)}{\left(\frac{L'}{G'} \right)}$$

Para encontrar Y^* se utilizó la ecuación que modela la curva de equilibrio y se fijó una función objetivo de manera que $X^* - X_b = 0$

$$FO = X^* - X_b$$

La curva de equilibrio se modela a través de la ley de Henry y se calcula Y^* con una composición arbitraria dentro del rango de operación.

$$Y^* = \frac{X^* H_{CO_2-agua}}{P}$$

Con solver se busca una solución simultánea que satisfaga $FO = 0$.

Este valor calculado numéricamente con solver Y^* se usa para calcular el denominador de la integral en la fase gaseosa para cada caso de estudio abordado. En la tabla 14 se resumen los valores calculados para bosquejar y calcular el área bajo la curva para cada condición de operación.

Tabla 14. Valores calculados para evaluar la integral del N_{OG} en la operación a flujo de 8.5 L/h.

| Y | Y* | 1/(Y-Y*) | Área bajo la curva método de los rectángulos |
|-------------------|--------|----------|--|
| 0.3710 | 0.0021 | 2.7108 | 0.000275 |
| 0.3711 | 0.0118 | 2.7830 | 0.000286 |
| 0.3712 | 0.0313 | 2.9420 | 0.000303 |
| 0.3713 | 0.0516 | 3.1277 | 0.000324 |
| 0.3714 | 0.0727 | 3.3476 | 0.000348 |
| 0.3715 | 0.0946 | 3.6121 | 0.000377 |
| 0.3716 | 0.1175 | 3.9360 | 0.000407 |
| 0.3717 | 0.1334 | 4.1961 | |
| Área Total | | | 0.002320 |

Se calculó el área bajo la curva mediante el método de los rectángulos en Excel, este método arrojó un valor de 0.002320 como área total. En la figura 37 se puede apreciar como la correlación a una tendencia lineal de la curva no es del todo buena con una R^2 de 0.9721. De cualquier modo, al integrar la función $2189.6x - 809.79$ desde 0.3710 a 0.3717 da como resultado 0.002322 como área total, muy similar al calculado de manera cuantitativa.

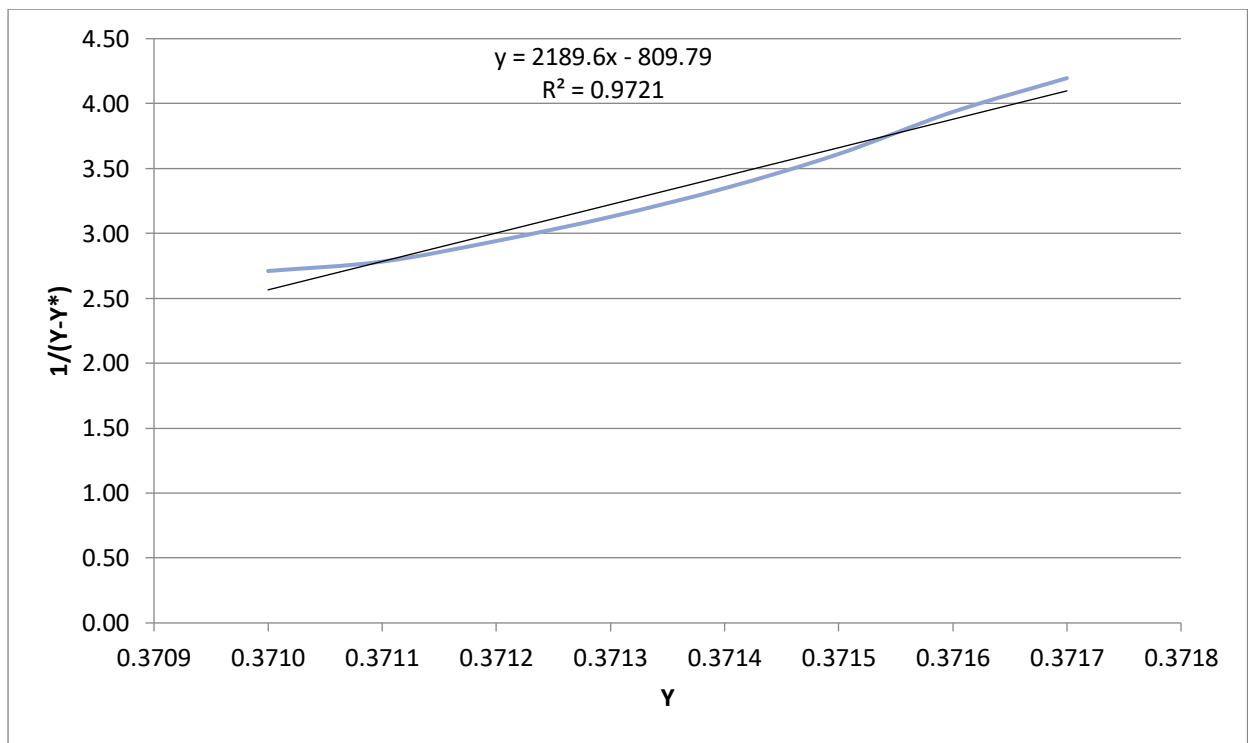


Figura 37. Área bajo la curva de la integral No_G para el flujo líquido 8.5 L/h.

El mismo procedimiento se realiza para el flujo de 11 L/h. Los resultados para este caso son mostrados en la tabla 15 y en la figura 38.

Tabla 15. Valores calculados para evaluar la integral del N_{OG} en la operación a flujo de 11 L/h.

| y | y^* | $1-y$ | $1/(y-y^*)$ | Área bajo la curva método de los rectángulos. |
|-------------------|--------|--------|-------------|---|
| 0.3705 | 0.0000 | 0.6295 | 2.6991 | 0.000279 |
| 0.3706 | 0.0229 | 0.6294 | 2.8761 | 0.000294 |
| 0.3707 | 0.0383 | 0.6293 | 3.0080 | 0.000308 |
| 0.3708 | 0.0544 | 0.6292 | 3.1604 | 0.000324 |
| 0.3709 | 0.0704 | 0.6291 | 3.3276 | 0.000342 |
| 0.3710 | 0.0857 | 0.6290 | 3.5047 | 0.000363 |
| 0.3711 | 0.1046 | 0.6289 | 3.7523 | 0.000389 |
| 0.3712 | 0.1225 | 0.6288 | 4.0208 | 0.000418 |
| 0.3713 | 0.1410 | 0.6287 | 4.3423 | 0.000451 |
| 0.3714 | 0.1573 | 0.6286 | 4.6713 | 0.000499 |
| 0.3715 | 0.1833 | 0.6285 | 5.3137 | 0.000564 |
| 0.3716 | 0.2039 | 0.6284 | 5.9630 | 0.000640 |
| 0.3717 | 0.2252 | 0.6283 | 6.8270 | |
| Área Total | | | | 0.004870 |

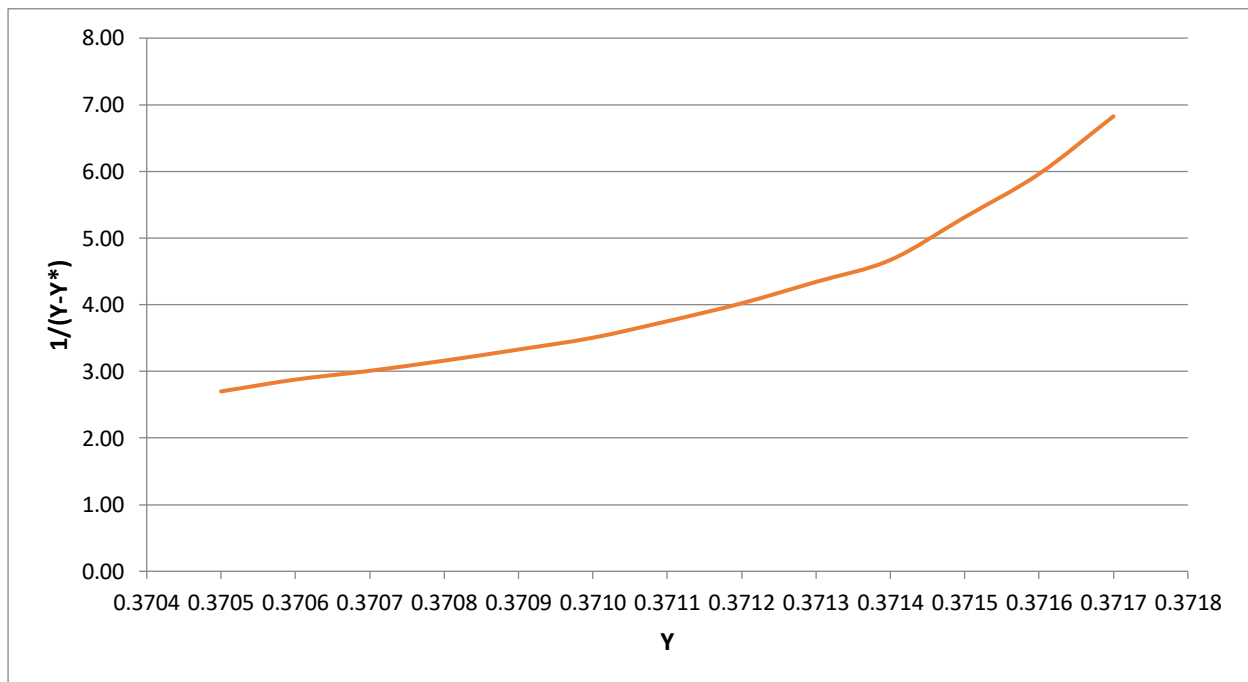


Figura 38. Área bajo la curva de la integral N_{OG} para el flujo líquido 11 L/h.

C. Estimación del número de unidades de transferencia para la fase líquida

$$N_{OL} = \int_{X_b}^{X_s} \frac{dX}{X^* - X}$$

La metodología para calcular el N_{OL} es la misma que la de la fase gaseosa; únicamente para la fase líquida se inicia tomando un valor arbitrario dentro del rango desde X_s a X_b .

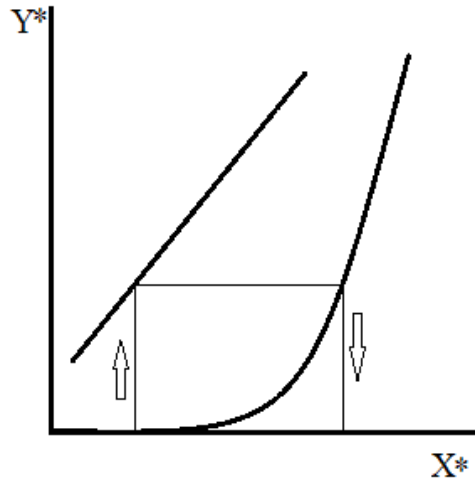


Figura 39. Procedimiento para evaluar el denominador de la integral de la fase líquida.

Para cualquier intervalo de X_s a X_b , se calcula el valor de Y utilizando la ecuación de la línea de operación correspondiente para cada caso de estudio.

$$Y_b = X_b \left(\frac{L'}{G'} \right) + \left(Y_s - X_s \left(\frac{L'}{G'} \right) \right)$$

Para encontrar X^* se utilizó la ecuación que modela la curva de equilibrio y se fijó una función objetivo de manera que $Y^* - Y_b = 0$

$$FO = Y^* - Y_b$$

La curva de equilibrio se modela a través de la ley de Henry y se calcula X^* con una composición arbitraria dentro del rango de operación.

$$X^* = \frac{Y^* P}{H_{CO_2-agua}}$$

Con Solver se busca una solución simultánea que satisfaga $FO = 0$.

Este valor calculado numéricamente con solver X^* se usa para calcular el denominador de la integral en la fase gaseosa para cada caso de estudio abordado.

En la tabla 16 se resumen los valores calculados para bosquejar y calcular el área bajo la curva para cada condición de operación (Figura 40).

Tabla 16. Valores calculados para evaluar la integral del No_L en la operación a flujo de 8.5 L/h.

| X | X^* | $1/(X^*-X)$ | Área bajo la curva método de los rectángulos. |
|-------------------|------------|-------------|---|
| 8.67E-07 | 0.00015357 | 6549 | 0.0466 |
| 7.81E-06 | 0.00015361 | 6859 | 0.0488 |
| 1.48E-05 | 0.00015364 | 7200 | 0.0513 |
| 2.17E-05 | 0.00015368 | 7577 | 0.0541 |
| 2.87E-05 | 0.00015372 | 7996 | 0.0572 |
| 3.56E-05 | 0.00015376 | 8464 | 0.0606 |
| 4.26E-05 | 0.00015379 | 8990 | 0.0645 |
| 4.95E-05 | 0.00015383 | 9585 | |
| Área Total | | | 0.3832 |

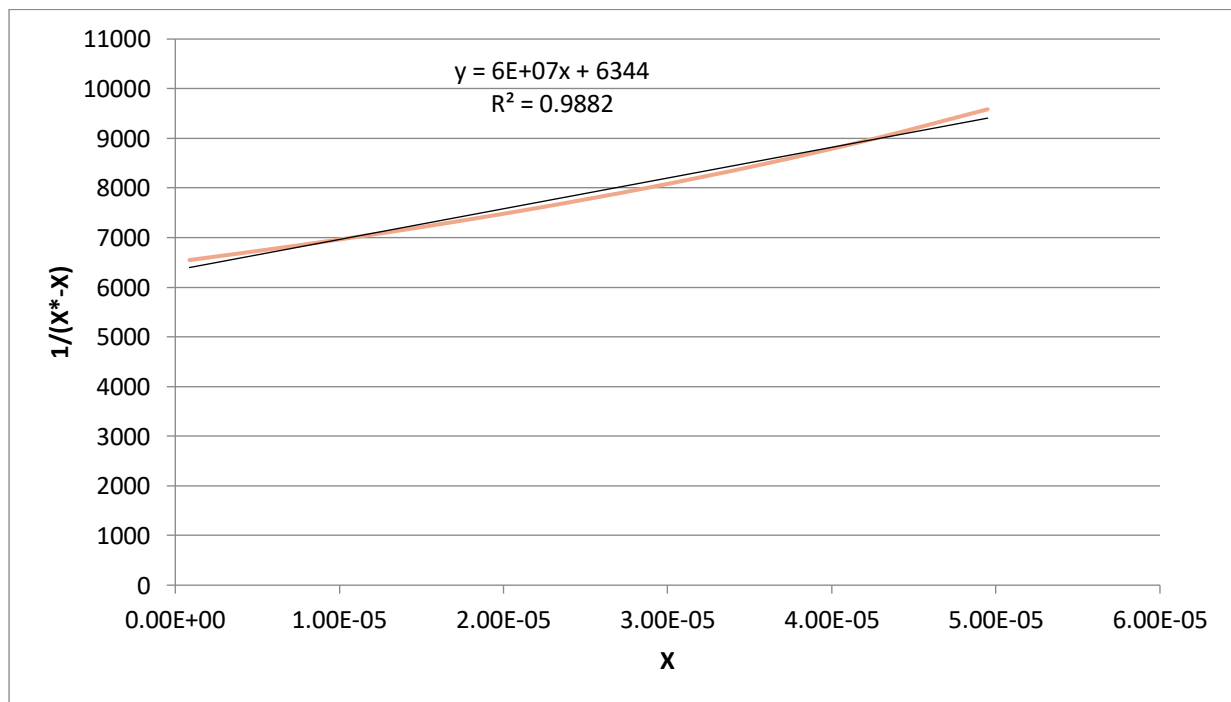


Figura 40. Área bajo la curva de la integral No_L para el flujo líquido 8.5 L/h.

Integrando la función lineal $6 \times 10^7 x + 6344$ con $R^2 = 0.9882$ desde 8.67×10^{-7} hasta 4.95×10^{-5} se obtiene un área total de 0.3820, muy parecido al área calculada mediante el método de los rectángulos de 0.3832. La diferencia no es significativa.

Para el flujo de 11 L/h se realizó el mismo procedimiento, los resultados son mostrados en la tabla 17 y en la figura 41.

Tabla 17. Valores calculados para evaluar la integral del N_{OL} en la operación a flujo de 11 L/h.

| X | X* | $1/(X^*-X)$ | Área bajo la curva por método de los rectángulos. |
|-------------------|------------|-------------|---|
| 8.67E-07 | 0.00015333 | 6559 | 0.0545 |
| 8.96E-06 | 0.00015338 | 6924 | 0.0577 |
| 1.70E-05 | 0.00015344 | 7332 | 0.0612 |
| 2.51E-05 | 0.00015349 | 7791 | 0.0651 |
| 3.32E-05 | 0.00015355 | 8311 | 0.0696 |
| 4.13E-05 | 0.00015361 | 8906 | 0.0748 |
| 4.94E-05 | 0.00015366 | 9592 | 0.0808 |
| 5.75E-05 | 0.00015372 | 10393 | 0.0879 |
| 6.56E-05 | 0.00015377 | 11340 | 0.0963 |
| 7.37E-05 | 0.00015383 | 12476 | |
| Área Total | | | 0.6481 |

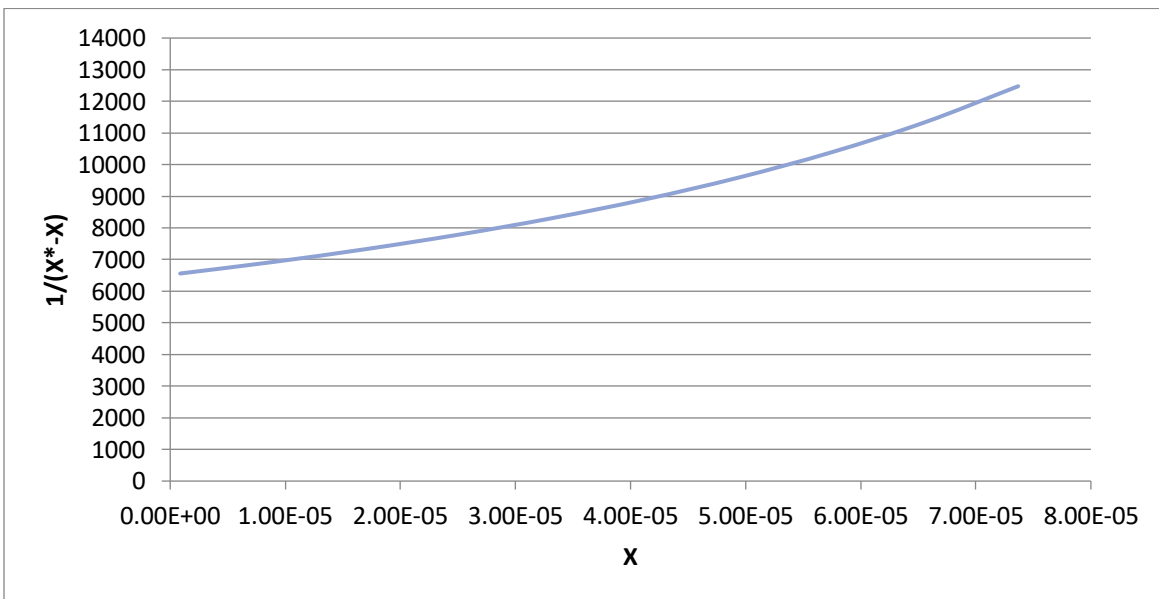


Figura 41. Área bajo la curva de la integral N_{OL} para el flujo líquido 11 L/h.