



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**EVALUACIÓN NUMÉRICA DE LA TRANSFERENCIA DE CO₂
HACIA CULTIVOS DE MICROALGAS EN UN ESTANQUE AIREADO
ABIERTO EN ADICIÓN DE UNA FASE ORGÁNICA**

Tesis presentada por:

FABIÁN ELIÚ URÍAS LÓPEZ

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química
como requisito parcial para obtener el Grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Director: Dr. Rafael Maya Yescas

Co-Directora: Dra. Gladys Jiménez García

Morelia, Michoacán de Ocampo, Marzo de 2023.

RESUMEN

EVALUACIÓN NUMÉRICA DE LA TRANSFERENCIA DE CO₂ HACIA CULTIVOS DE MICROALGAS EN UN ESTANQUE AIREADO ABIERTO EN ADICIÓN DE UNA FASE ORGÁNICA

Por: Ing. Fabián Eliú Urías López

Dirigida por: Dr. Rafael Maya Yescas

Dra. Gladys Jiménez García

Las microalgas han tomado en los últimos años gran interés con motivo de obtener energía a partir de ellas, produciendo combustibles a partir de ellas, actualmente el sigue siendo un proceso costoso sumando a eso que se requiere más energía de la que se puede obtener con ellas, es de vital importancia reducir su consumo neto de energía en su producción para poder hacerlas viables a nivel comercial. Es sabido que las microalgas requieren de carbono para su reproducción, por lo que aumentar la disponibilidad de éste en el medio de cultivo es indispensable para aumentar su productividad, una forma de hacer esto es agregando una segunda fase líquida de hexadecano al medio de cultivo para aumentar la solubilidad del CO₂ en el agua, debido a que esta es baja.

Se desarrolló un modelo matemático para el crecimiento de microalgas de la especie *Chlorella vulgaris* donde se toma en cuenta la transferencia de CO₂ al agregar hexadecano como tercera fase, mismo que fue resuelto por métodos numéricos. Los resultados mostraron que la adición del hexadecano como una tercera fase ayuda a obtener una mayor producción de microalgas, así como una mayor concentración de carbonos inorgánicos totales en el agua que al no agregarlo, con lo que se obtiene una mayor concentración de microalgas al agregar hexadecano, con un incremento en el 6% de la concentración de microalgas, aunque la diferencia de concentraciones no es muy amplia abre un área de investigación para aumentar la producción de microalgas en estanques abiertos usando una segunda fase en el medio de cultivo.

Palabras clave: Biorreactor multifásico, dióxido de carbono, estanque abierto, fase orgánica, microalgas

ABSTRACT

NUMERICAL EVALUATION OF CO₂ TRANSFER TO MICROALGAE CULTURES IN AN OPEN AERATED POND IN ADDITION TO AN ORGANIC PHASE

By: Fabian Eliu Urias López

Directed by: Dr. Rafael Maya Yescas

Dra. Gladys Jiménez García

Microalgae have been of great interest in recent years in order to obtain energy from them, producing fuels from them, currently it is still a costly process, adding to this that more energy is required than can be obtained with them, it is of vital importance to reduce their net energy consumption in their production in order to make them viable at a commercial level. It is known that microalgae require carbon for their reproduction, so increasing the availability of carbon in the culture medium is essential to increase their productivity. One way to do this is by adding a second liquid phase of hexadecane to the culture medium to increase the solubility of CO₂ in water, since this is low.

A mathematical model was developed for the growth of microalgae of the species *Chlorella vulgaris* where CO₂ transfer is taken into account by adding hexadecane as a third phase, which was solved by numerical methods. The results showed that the addition of hexadecane as a third phase helps to obtain a higher production of microalgae, as well as a higher concentration of total inorganic carbons in the water than not adding it, thus obtaining a higher concentration of microalgae by adding hexadecane, with a 6% increase in the concentration of microalgae, although the difference in concentrations is not very wide, it opens an area of research to increase the production of microalgae in open ponds using a second phase in the culture medium.

Key words: Multiphase bioreactor, carbon dioxide, open pond, organic phase, microalgae

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y mis hermanos, por creer en mí cuando emprendí este camino, por su apoyo y confianza.

A mis amigos Jesús Núñez, Pablo Peña, Mari Juárez, Javier López y Dulce López, por hacer más ameno el trayecto con sus salidas, reuniones y comidas, y sobre todo por su gran estima. A mis compañeros Carlos, Salvador y Nancy.

A Candela Fernández por su constante motivación y su gran amistad, su apoyo incondicional y el haber permanecido apoyándome en todo el trayecto.

Al Dr. Eusiel Rubio Castro, por su confianza y el motivarme a estudiar en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, sobre todo, por sus palabras de aliento en el momento en el que me eran necesarias.

Al Dr. Rafael Maya Yescas, por permitirme emprender este camino bajo su dirección, sin duda ha sido un largo camino de enseñanzas de parte, por el que siempre estaré agradecido, por guiarme y sobre todo por su paciencia en todo el trayecto.

Agradezco al comité revisor, Dra. Gladys Jiménez García, Dra. María del Carmen Chávez Parga, Dr. José Apolinar Cortés y al Dr. Óscar Martín Hernández Calderón, por sus observaciones durante los avances de tesis y por sus comentarios sobre el manuscrito de tesis.

A Anaid Maira Santo Corona, por servirme como fuente de inspiración por tu esfuerzo, dedicación y disciplina, cosa que admiro bastante de ti.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de manutención otorgada durante el periodo de estos estudios.

ÍNDICE

ÍNDICE	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	vii
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades	2
1.2 Justificación	5
1.3 Planteamiento del problema	6
1.4 Hipótesis	6
1.5 Objetivos	6
1.5.1. Objetivo General	6
1.5.2 Objetivos Particulares	7
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO	9
2.1. Descripción del medio de cultivo de las microalgas	11
2.2. Modelo matemático del medio de cultivo	12
2.2.1 Cinética de crecimiento de las microalgas	13
2.2.1.1 Factor de crecimiento debido a la luz	13
2.2.1.2 Factor de crecimiento debido a la temperatura	16
2.2.1.3 Factor de crecimiento debido a la concentración de sustrato	16
2.2.1.4 Factor de crecimiento debido a la acidez del medio de cultivo	17
2.2.1.5 Factor de muerte	19
2.3 Mecanismos de transferencia del CO ₂ al medio acuoso	19
2.3.1 Modelo de CO ₂ en el medio acuoso	20
2.3.1.1 Coeficientes de transferencia de masa	22
CAPÍTULO III METODOLOGÍA	25
3.1 Metodología de la simulación	27
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1 Resultados del modelo	33
4.2 Análisis de sensibilidad	
4.2.1 Análisis de sensibilidad respecto a la productividad de biomasa	42
4.2.2 Índices de sensibilidad	49
4.3 Efecto de la luz en el crecimiento de las microalgas	50
4.4 Análisis del biorreactor como biorreactor en tanque agitado en estado no estacionario	53
CAPÍTULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	57

5.1 Conclusiones	59
5.2 Recomendaciones	59
REFERENCIAS BIBLOGRÁFICAS	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.- Medio de cultivo de las microalgas.	11
Figura 2.2.- Perfil de concentración de CO ₂ en el mecanismo de transferencia directa.	20
Figura 2.3.- Perfil de concentración de CO ₂ en el mecanismo de transferencia indirecta.	20
Figura 4.1.- Perfil de concentración en el medio de cultivo al agregar hexadecano.	34
Figura 4.2.- Perfil de concentración en el medio de cultivo sin hexadecano.	35
Figura 4.3.- Comparación del perfil de concentración de microalgas en el medio acuoso con y sin hexadecano.	36
Figura 4.4.- Concentración de CO ₂ con y sin hexadecano.	37
Figura 4.5.- Perfil de pH.	38
Figura 4.6.- Factores de la cinética de crecimiento de la microalga con hexadecano.	39
Figura 4.7.- Factores de la cinética de crecimiento de la microalga sin hexadecano.	40
Figura 4.8.- Simulación de crecimiento de microalgas de 25 días.	41
Figura 4.9.- Velocidad de producción de biomasa con hexadecano.	42
Figura 4.10.- Análisis de sensibilidad respecto a la temperatura.	43
Figura 4.11.- Análisis de sensibilidad respecto a la intensidad de luz.	44
Figura 4.12.- Análisis de sensibilidad respecto a la profundidad del estanque.	45
Figura 4.13.- a) análisis de sensibilidad respecto al volumen de hexadecano, b) análisis de sensibilidad respecto al volumen de agua.	46
Figura 4.14.- a) Análisis de sensibilidad respecto a la concentración inicial de microalgas, b) análisis de sensibilidad de las NTU.	47
Figura 4.15.- Análisis de sensibilidad respecto a la presión de CO ₂ .	47
Figura 4.16.- Análisis de sensibilidad respecto al área específica de transferencia de la a) interfase CO ₂ /H ₂ O y b) la interfase CO ₂ /hexadecano; y c) análisis de sensibilidad de $\psi_{S,max}$ con cambios en el área específica de transferencia en la interfase CO ₂ /hexadecano.	48
Figura 4.17.- Estados de fotosensibilidad de las microalgas.	50
Figura 4.18.- Efecto de los cambios en la intensidad de la luz y la concentración de microalgas en el factor de crecimiento promedio diario $\langle \psi_I \rangle$.	51

Figura 4.19.- Producción de microalgas para diferentes intensidades de luz en una columna de agua de 1 m a la misma concentración inicial de microalgas.	53
Figura 4.20.- Estanque en estado no estacionario con los parámetros estándares de crecimiento.	54
Figura 4.21.- Grafica de los flujos de entrada y salida de microalgas al y desde el estanque.	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.- Comparación entre un estanque abierto y un fotobiorreactor (Sirajunnisa & Surendhiran, 2016).	3
Tabla 1.2.- Comparación entre un estanque abierto y fotobiorreactor (Sirajunnisa & Surendhiran, 2016).	4
Tabla 2.1.- Coeficientes para θ_{Ch} .	14
Tabla 3.1.- Condiciones estándares para la simulación.	28
Tabla 3.2.- Parámetros de la cinética de crecimiento de la microalga <i>Chlorella vulgaris</i> .	29
Tabla 3.3.- Parámetros del modelo.	30
Tabla 3.4.- Límites del intervalo de muestreo para cada parámetro.	30
Tabla 4.1.- Coeficientes de transferencia de masa a 25° C.	33
Tabla 4.2.- Productividades de biomasa durante los días 1, 3, 5, 8, 9,10, 13 y 15 de simulación, mg/Ldía	41
Tabla 4.3.- Índices de sensibilidad y de efectos totales	49

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

Actualmente, gran parte de la energía consumida es no renovable, produciéndose de combustibles fósiles y liberándose con ellos una gran cantidad de gases de efecto invernadero. En ese sentido, la bioenergía busca remplazar parcialmente a los combustibles fósiles, mediante energía derivada de fuentes biológicas.

Particularmente, una materia prima de gran interés para la producción de biocombustibles son las algas, debido a que no dependen del alza de los precios de los alimentos y no tienen impacto en la biodiversidad (Quinn et al., 2014); así como también por su alta tasa de crecimiento y su capacidad para sobrevivir bajo condiciones adversas (Najafi et al., 2011).

Es obvio inferir que el diseño de estos sistemas puede ser optimizado a partir de la representación adecuada de los fenómenos propios de cada etapa; en otras palabras, determinar las condiciones más favorables en cuanto a temperatura, luz solar, nutrientes (nitrógeno y fosforo), CO_2 y agua. Cabe notar que la solubilidad del CO_2 en el agua es el factor que más influye y, debido a que tiene un efecto proporcional sobre la producción de algas, es de relevancia su estudio profundo. Por ello, en el presente proyecto se presenta una propuesta para la evaluar la transferencia de masa del CO_2 en biorreactores bifásicos de partición.

Además, las algas son más eficientes convirtiendo la luz solar en biomasa que las plantas terrestres, se ha reportado una eficiencia de 3% para las microalgas marinas y de 0.2% a 2% para las plantas terrestres (Melis, 2009). Su contenido de lípidos es alto, lo que las vuelve aptas como materia prima para la producción de biocombustibles. Algunas de ellas contienen carbohidratos que pueden utilizarse como fuente de carbono o sustrato de fermentación (Harun et al., 2010). Aunando en lo anterior, se ha encontrado que el biodiesel de microalgas es técnicamente factible y es el único biodiesel renovable con potencial para sustituir completamente a los combustibles derivados del petróleo (Chisti, 2007), sumando a esto, se puede producir las cantidades necesarias de algas para satisfacer la demanda energética en un área menor de cultivo en comparación con el área necesaria para satisfacer la demanda a partir del biodiesel obtenido de las palmas aceiteras (Chisti, 2008). Otra de las bondades de las microalgas es que pueden fijar el CO_2 de la atmósfera,

de los gases efluentes de combustión o el carbonato soluble en sus células durante su crecimiento.

El sistema de cultivo afecta la calidad y la cantidad de la biomasa obtenida, al igual que la tasa de crecimiento de las algas; estas pueden ser cultivadas en sistemas cerrados y sistemas abiertos. Se han hecho avances en investigación y desarrollo en la tecnología para la producción de biocombustibles, sin embargo, aún es necesario mejorar la tecnología para aumentar la eficiencia y sostenibilidad en la producción de biocombustibles (Darda et al., 2019).

Como se puede observar (**Tabla 1.1** y **Tabla 1.2**), los estanques abiertos presentan algunas ventajas sobre los fotobiorreactores, tales como costo por limpieza, productividad considerable, bajo consumo de energía, bajo costo por mantenimiento, baja inversión capital, bajo costo operacional, alto costo de cosecha, fácil de implementar para un nivel comercial. Es un hecho que aún se requiere optimizar tanto para los PBR como los estanques, para que puedan ser métodos prometedores, de momento parece ser preferible utilizar canales abiertos por su menor requerimiento de consumo de energía (Carneiro et al., 2017).

Tabla 1.1.- Comparación entre un estanque abierto y un fotobiorreactor (Sirajunnisa & Surendhiran, 2016).

Características	Estanque abierto	Fotobiorreactores
Cultivo		
Cultivo	Cepa múltiple	Una cepa
Contaminación	Alto	Sin riego
Limpieza	Ninguna	Se requiere
Control de crecimiento	Difícil	Fácil
Temperatura	Altamente variable	Controlable
Calefacción y refrigeración automáticas	Ninguna	Construido en el
Microbiología de seguridad	Ninguna	UV
Producción de biomasa		
Calidad de la biomasa	Variable	Reproducible
Productividad de la biomasa	Bajo	Alto

Tabla 1.2.- Comparación entre un estanque abierto y fotobiorreactor (*Sirajunnisa & Surendhiran, 2016*).**Modo de operación**

Bomba de aire	Sí	Sí
Tasa de transferencia de CO ₂	Pobre	Excelente
Eficiencia de la mezcla	Pobre	Excelente
Perdida de agua	Muy alta	Baja
Evaporación	Alta	No hay evaporación
Concentración de O ₂	Baja debido a la continua gasificación espontánea	Requiere construcción de dispositivo de intercambio de gas
Perdida de CO ₂	Alta dependiendo la profundidad del estanque	Baja
Productividad de la biomasa (t/ha/año)	20	20 – 33
Productividad volumétrica (kg/L/día)	0.035	0.27 – 0.56
Costo de cosecha	Alto	Bajo
Consumo total de energía (HJ/año)	450	729
Energía recuperada como biomasa (MJ)	1.2	2.7

Ciencias económicas

Espacio	Alto	Bajo
Mantenimiento periódico	Menor	Mayor
Inversión capital	Baja	Alta
Costo operacional	Menor	Mayor
Costo de cosecha	Alto	Bajo
Uso para el nivel comercial	Fácil	La mayoría de los PBR son difíciles de escalar debido a las limitaciones

Una alternativa para aumentar la solubilización es mediante el uso de una fase orgánica. Al añadir esta segunda fase, que solubiliza el CO₂, se agiliza su transferencia a la fase acuosa por el gradiente de concentración, para que se sea consumido por las algas. Entonces, añadir la fase orgánica con un compuesto adecuado en un TPPB (biorreactor bifásico de partición, por sus siglas en inglés) puede ser una opción para superar los problemas relacionados con la transferencia

de CO₂ en el medio acuoso. Aunque la presencia de la fase orgánica podría afectar el valor del área interfacial, y con esto a la transferencia de masa en general, esto se toma en cuenta al evaluar la transferencia de masa en los TPPBs. Los TPPBs tienen como característica principal la adición de una fase no acuosa, mediante ésta se aumenta la disponibilidad del compuesto limitante, mejorando con ello el rendimiento del producto deseado.

Actualmente en los estanques se transfiere CO₂ expulsando aire enriquecido con este en el fondo del estanque, por este medio de transferencia se pierde cerca del 80%-90% del CO₂, llegando este a la atmósfera (Becker, 1994; Richmond & Becker, 2018), por lo tanto, es un aspecto que se debe mejorar en los estanques para la producción microalgas, debido a sus los requerimientos de CO₂. Varios estudios sugirieron que los biorreactores de partición bifásicos (TPPB) pueden superar este inconveniente, que es común para gases cuya constante de la ley de Henry es superior a 1 (Muñoz et al., 2012; Rocha-Rios et al., 2011; Volckaert et al., 2014). También, se ha planteado la hipótesis de que la mejora observada en la transferencia de masa de compuestos objetivos poco solubles en agua se basa en el establecimiento de una ruta {gas/ fase no acuosa/agua}; esta también podría ser influenciada por un aumento del área interfacial {gas/agua} (Rocha-Rios et al., 2011).

1.2 JUSTIFICACIÓN

Con el inicio de la Revolución Industrial, la humanidad aumentó su dependencia a los combustibles fósiles; con lo que surgieron grandes emisiones de gases contaminantes. Actualmente, el CO₂ es el más estudiado, ya es el principal causante del calentamiento global. Así surge la necesidad de estrategias y/o prácticas que permitan la reducción de las emisiones, al igual que la búsqueda de fuentes de energía que sirvan de reemplazo de los combustibles derivados del petróleo. Esto desde el punto de vista de mejorar la eficiencia del uso de la energía, incrementar el uso de energías renovables y cerrar apropiadamente el ciclo del carbono de mencionados gases. Específicamente, en el primero de los casos la integración energética ha presentado avances sustanciales desde 1970; y en décadas recientes las energías renovables recobraron relevancia. Y particularmente el uso de la biomasa proveniente de la cosecha de microalgas es una de las opciones más prometedoras para la producción de biocombustibles debido a: alta producción

fotosintética, uso de tierra no cultivable, reúso y recuperación de nutrientes en corrientes de desecho, uso de agua salina y reúso de CO_2 proveniente de gases de combustión de plantas industriales. No obstante, la etapa (crecimiento, cosecha, extracción y procesamiento) más costosa para la obtención de tal biomasa es la etapa del crecimiento, misma que puede llevarse a cabo en estanques o en fotobiorreactores, y depende principalmente de factores tales como luz solar, nutrientes (nitrógeno y fósforo), CO_2 y agua; de los cuales la solubilidad del CO_2 en agua es de suma relevancia, lo que hace necesario el estudio de la transferencia de masa de este compuesto hacia las algas creciendo en medio acuoso.

1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Cuando se quiere hacer crecer microalgas en medio acuoso, que utilicen como alimento dióxido de carbono proveniente de emisiones de combustión, se enfrenta el problema de que, debido a la baja solubilidad del sustrato en el agua, el inventario del gas es bajo, por lo que se limita el crecimiento y gran parte de dióxido alimentado no llega a solubilizarse en el medio acuoso y se emite a la atmósfera. Por ello es necesario modificar el sistema mediante la adición de otra fase que solubilice más fácilmente el dióxido de carbono, que funcione como “almacén temporal” de estas moléculas, y que sea capaz de transferirlas al agua de forma regular.

1.4 HIPÓTESIS

Si se adiciona una fase orgánica, insoluble en agua y que solubilice CO_2 , a estanques de cultivo de microalgas alimentadas por emisiones que contienen dióxido de carbono, se obtendrá un aumento efectivo de la transferencia de este CO_2 desde la corriente gaseosa hasta las microalgas, con respecto a la observada en el medio acuoso solo, favoreciendo su crecimiento.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la adicción de una fase orgánica sobre el coeficiente de transferencia de masa de dióxido de carbono, desde el gas hacia cultivos de

microalgas en medio acuoso, para simular la mejora del rendimiento de cultivos de algas en tanques aireados.

1.5.2 Objetivos Particulares

- Formular un sistema de captación de dióxido de carbono por cultivos de microalgas, que se encuentre limitado por transferencia de masa.
- Identificar las diferentes fases presentes en el sistema, y adicionar una fase no acuosa en la que el dióxido de carbono sea soluble.
- Sugerir estimaciones del coeficiente de transferencia de masa del dióxido de carbono hacia el agua, así como hacía la fase no acuosa, en función de la posible heterogeneidad del medio acuoso conteniendo micelas de la fase no acuosa.
- Simular el efecto de los coeficientes mejorados en el modelo producción de microalgas, a fin de evaluar su crecimiento en función del aumento en la disponibilidad de dióxido de carbono para la fase acuosa.

Capítulo II

MARCO TEÓRICO

2.1 DESCRIPCIÓN DEL MEDIO DE CULTIVO DE LAS MICROALGAS

El medio de cultivo de microalgas es acuoso; se pretende que con adición de hexadecano, el CO_2 que se adiciona por un dispersor en la profundidad de la columna del agua haciendo que estas, por diferencia de densidad, asciendan solubilizándose en el agua en el trayecto en el agua y en hexadecano cuando entra en contacto con este, a la vez que agitan el medio acuoso, por su parte el CO_2 disuelto en el hexadecano se transfiere al agua debido al gradiente de concentraciones de CO_2 entre el agua y el hexadecano, una vez solubilizado el CO_2 en el agua es absorbido por las microalgas para su metabolización (**Figura 2.1**).

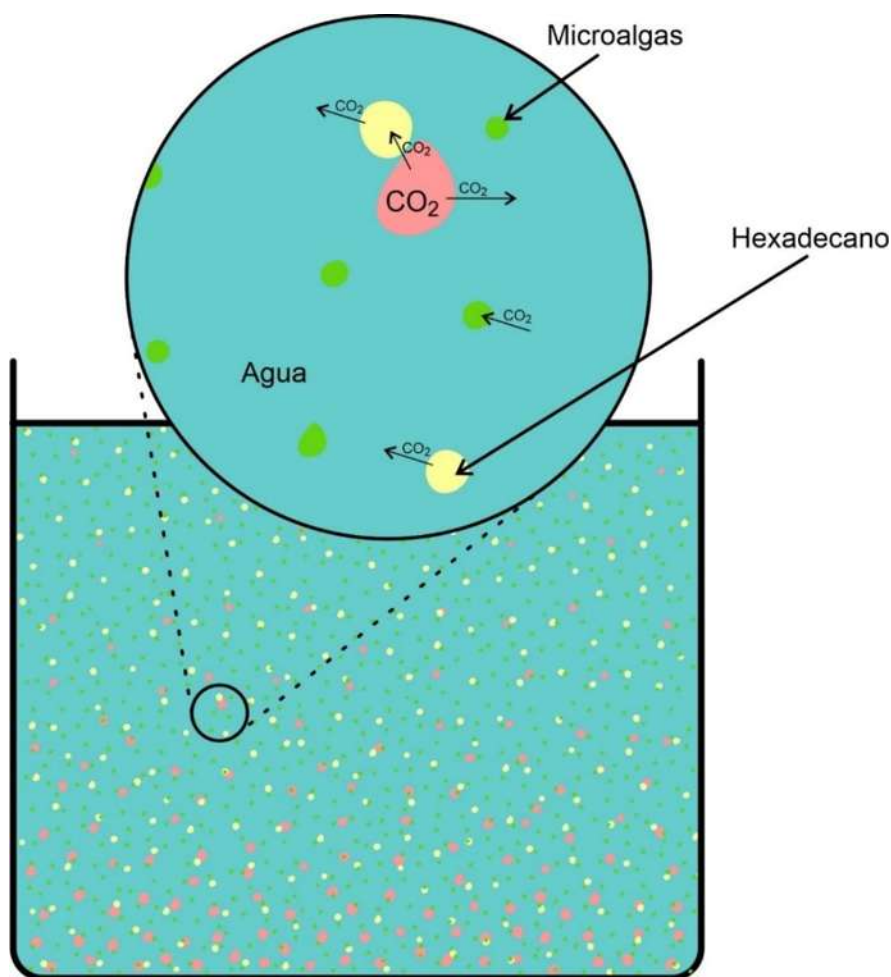


Figura 2.1.- Medio de cultivo de las microalgas.

2.2 MODELO MATEMÁTICO DEL MEDIO DE CULTIVO

El balance de masa para la especie x , biomasa, en estado transitorio, considerando las entradas, las salidas, y la reacción química; está descrito por (2.1).

$$\frac{dc_x}{dt} = \frac{1}{V}(F_E - F_S) + r_x \quad (2.1)$$

Aquí, F_E corresponde al flujo de entrada en el reactor, F_S al flujo de salida, V es el volumen total del reactor y r_x la velocidad de producción de biomasa. F puede definirse como $v c_i$, donde v es el flujo volumétrico y c_i la concentración de la especie i . Entonces, $\tau = V / v$ es el tiempo de residencia, por lo tanto, (2.1) puede expresarse de forma equivalente por (2.2), con condición inicial (2.3).

$$\frac{dc_x}{dt} = -\frac{1}{\tau} c_x H_1 + r_x \quad (2.2)$$

$$t = 0 \quad c_x = c_{x,0} \quad (2.3)$$

Aquí, $c_{x,0}$ es la concentración de biomasa en el reactor en el tiempo 0, H_1 es la función de Heaviside definida por (2.4), considerando a d_c el día de cosecha de las microalgas.

$$H_1(t - d_c) = \begin{cases} 0 & 0 \leq t < 0 \\ 1 & d_c \geq 0 \end{cases} \quad (2.4)$$

La velocidad de producción de biomasa se puede expresar por (2.5), donde μ_c y μ_d son las velocidades específicas de crecimiento y muerte de la biomasa.

$$r_x = (\mu_g - \mu_d) c_x \quad (2.5)$$

2.2.1 Cinética de crecimiento de las microalgas

Respecto a la velocidad específica de crecimiento de la biomasa, la intensidad de luz, y la concentración de los nutrientes, la temperatura, y puede ser referida a la velocidad específica de crecimiento máxima, $\mu_{\max}$, mediante (2.6). De igual manera, la velocidad específica de muerte de biomasa también puede ser referida con respecto al valor de $\mu_{\max}$, (2.7).

$$\mu_c = \mu_{\max} \psi_I \psi_S \psi_T \psi_{pH} \quad (2.6)$$

$$\mu_d = \mu_{\max} \psi_d \quad (2.7)$$

2.2.1.1 Factor de crecimiento debido a la luz

Respecto al coeficiente de influencia de la intensidad de la luz (ψ_I), de acuerdo con el modelo de Steele (Smith, 1980), se determina mediante (2.8); aquí I_s es la intensidad de luz a condiciones de saturación, o sea, el valor de intensidad de luz alcanzado la velocidad máxima de fotosíntesis (2.9).

$$\psi_I = (\bar{I}/I_s) \exp[1 - (\bar{I}/I_s)] \quad (2.8)$$

$$I_s = \frac{\mu_{\max} \theta_{Ch} e}{\Phi_{\max} \bar{\varepsilon}_{Ch}} \quad (2.9)$$

Aquí, $\bar{\varepsilon}_{Ch}$ es el coeficiente de extinción específico debido a la concentración de clorofila (esto es $\varepsilon_{Ch} = \bar{\varepsilon}_{Ch} c_{Ch}$, donde c_{Ch} es el concentración de la clorofila y ε_{Ch} es el coeficiente de extinción de la clorofila), $\theta_{Ch} = c_X/c_{Ch}$ es la razón másica de carbono/clorofila en la microalga, $\Phi_{\max}$ es el rendimiento cuántico fotosintético máximo. Respecto a I , es la intensidad de luz a la profundidad z atenuada por la

columna de agua (ε_w) y la clorofila del alga (ε_{Ch}) que obedece la ley de Beer-Lambert (2.10).

$$\begin{aligned}\frac{dI}{dz} &= -(\varepsilon_{Ch} + \varepsilon_w)I \\ I &= I_0 \quad z = 0\end{aligned}\tag{2.10}$$

Aquí, I_0 es la intensidad de luz incidente en la superficie del cuerpo de agua. Respecto a la relación de carbono/clorofila (θ_{Ch}) esta depende de la especie de microalga, así como de factores ambientales como la intensidad de luz y la temperatura. Al respecto, a partir de resultados experimentales (Geider, 1987) propuso que, para diversas especies de microalga, θ_{Ch} está dada por la siguiente ecuación empírica de cuatro constantes (2.11). Las constantes utilizadas en este trabajo se muestran en la **Tabla 2.1**.

$$\theta_{Ch} = (a - bT) + cI \exp(-dT)\tag{2.11}$$

Tabla 2.1.- Coeficientes para θ_{Ch} .

Parámetro	Valor	Unidad
a	43.4	$\text{g C} \cdot \text{g}^{-1} \text{ chl a}$
b	1.14	$\text{g C g}^{-1} \text{ chl a } ^\circ\text{C}^{-1}$
c	1.85	$\text{g C} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$
d	0.126	$^\circ\text{C}^{-1}$

Por otro lado, el coeficiente de extinción específico $\bar{\varepsilon}_{Ch}$ depende de la especie de microalga, específicamente del tamaño celular de la microalga, y de su valor depende la forma que en encuentran empaquetados los cloroplastos. De acuerdo con (Bricaud et al., 1995), el valor de $\bar{\varepsilon}_{Ch}$ puede ser estimado por (2.12).

$$\bar{\varepsilon}_{Ch} = Q_a^* \bar{\varepsilon}_{Ch,sol}\tag{2.12}$$

Aquí, $\bar{\varepsilon}_{Ch,sol}$ el coeficiente de extinción específico de una solución de clorofila, el cual es igual a $20.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ chl a}$ a 675 nm y Q_a^* es un factor adimensional formulado teóricamente (2.13), en función del factor de eficiencia media de absorción celular (2.14), y el producto del coeficiente de absorción del material celular $\varepsilon_{mc} = 3.85 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ (2.15) por el diámetro celular equivalente (d_x).

$$Q_a^* = \frac{3Q_a}{2\rho'} \quad (2.13)$$

$$Q_a = 1 + \frac{2 \exp(-\rho')}{\rho'} + \frac{2[\exp(-\rho') - 1]}{\rho'^2} \quad (2.14)$$

$$\rho' = \varepsilon_{mc} d_x \quad (2.15)$$

En adición el coeficiente de extinción de la columna de agua es afectadamente significativamente por los sólidos suspendidos. De acuerdo con (Megard, 1972) está puede ser expresada como función de la Unidades Nefelométricas de turbidez t_{NTU} (2.16).

$$\varepsilon_w = 0.44 + 0.1 t_{NTU} \quad (2.16)$$

Enseguida, es necesario promediar la intensidad de la luz en la columna de agua (2.17).

$$\bar{I} = \frac{\int_0^z I dz}{\int_0^z dz} \quad (2.17)$$

Respecto a la intensidad de luz que incidente sobre el estanque ($z = 0$, $I = I_0$), esta puede modelarse mediante la función periódica (2.18), donde $I_{0,max}$ es la intensidad

de luz incidente máxima, t_c es el tiempo del ciclo día/noche, que corresponde a un 1 día y H_2 es la función de Heaviside (2.19), con la intención de hacer la intensidad de luz que corresponde al ciclo de luz nocturna se vuelva 0.

$$I_0 = I_{0,\max} \sin(2\pi t/t_c) H_2[\sin(2\pi t/t_c)] \quad (2.18)$$

$$H_2(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x \geq 0 \end{cases} \quad (2.19)$$

2.2.1.2 Factor de crecimiento debido a la temperatura

Por otro lado, el factor de crecimiento dependiente de la temperatura (ψ) se expresa mediante (2.20).

$$\psi_T = \begin{cases} e^{-\beta_1(T-T_{opt,\min})^2} & T < T_{opt,\min} \\ 1 & T_{opt,\min} \leq T \leq T_{opt,\max} \\ e^{-\beta_2(T-T_{opt,\max})^2} & T > T_{opt,\max} \end{cases} \quad (2.20)$$

Aquí, $T_{opt,\min}$ y $T_{opt,\max}$ son los límites del intervalo de temperatura óptima de crecimiento, β_1 y β_2 son parámetros forma, dependiente de la especie de microalga.

2.2.1.3 Factor de crecimiento debido a la concentración de sustrato

Además, el factor de crecimiento dependiente de la concentración de sustratos (ψ_s) evaluado a partir del sustrato limitante; siguiendo el comportamiento cinético de Michaelis-Menten; así, considerando n sustratos, este factor está dado por (2.21).

$$\psi_s = \min \left(\frac{S_1}{K_{s,1} + S_1}, \frac{S_2}{K_{s,2} + S_2}, \dots, \frac{S_n}{K_{s,n} + S_n} \right) \quad (2.21)$$

Aquí, S_n es la concentración del n-ésimo sustrato y $K_{s,n}$ la constante de saturación media del n-ésimo sustrato asimilado por la microalga. En este caso como se considera sustrato único, el CO_2 , la ecuación (2.21) toma la forma (2.22).

$$\psi_s = \frac{c_{TIC}}{K_{CO_2} + c_{TIC}} \quad (2.22)$$

2.2.1.4 Factor de crecimiento debido a la acidez del medio de cultivo

En este trabajo se considera a la *Chlorella vulgaris*, cuya cinética de crecimiento con respecto a la acidez (Mayo, 1997) está dada por (2.23).

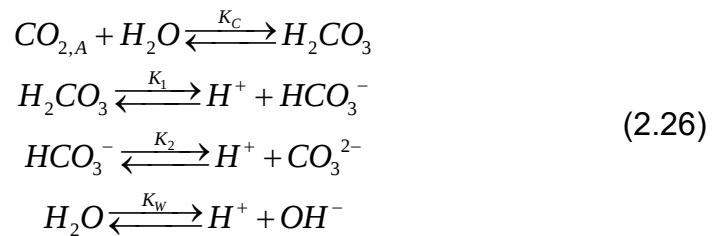
$$\psi_{pH} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{OH} + [H^+]^2 / K_H} \quad (2.23)$$

Aquí, $[H^+]$ es la concentración de iones Hidrógeno, K_{OH} y K_H son las constantes de la cinética, que son funciones de la temperatura (2.23, 2.24).

$$K_{OH} = \left(\frac{2.9 \times 10^{32} e^{-15032/T}}{1 + 2 \times 10^{41} e^{-28788/T}} \right)^{-1} \quad (2.24)$$

$$K_H = \left(\frac{7.912 \times 10^5 e^{-6134/T}}{1 + 6.76 \times 10^{45} e^{-32307/T}} \right) \quad (2.25)$$

Para obtener la concentración de iones hidrógenos, es necesario tener en cuenta 4 reacciones iónicas entre el CO_2 y el agua (2.26).



A partir de las reacciones (2.26), y su correspondiente equilibrio químico, se forman las ecuaciones (2.27-2.30).

$$K_C = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_{2,A}]} \quad (2.27)$$

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \quad (2.28)$$

$$K_1 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (2.29)$$

$$K_W = [OH^-][H^+] \quad (2.30)$$

Tomando en cuenta todos los iones de carbono, la concentración total de iones carbonos es (2.31).

$$c_{TIC} = [CO_{2(l)}] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (2.31)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.27), (2.28) y (2.29) en (2.31) se obtienen (2.32-2.34).

$$CO_{2,A} = \frac{[H^+]^2 c_{TIC}}{[H^+]^2 + [H^+]^2 K_C + [H^+] K_C K_1 + K_C K_1 K_2} \quad (2.32)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_C K_1 [H^+] c_{TIC}}{[H^+]^2 + [H^+]^2 K_C + [H^+] K_C K_1 + K_C K_1 K_2} \quad (2.33)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_C K_1 K_2 [H^+] c_{TIC}}{[H^+]^2 + [H^+]^2 K_C + [H^+] K_C K_1 + K_C K_1 K_2} \quad (2.34)$$

Finalmente, de acuerdo con la condición de electroneutralidad, se obtiene (2.35).

$$[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] = 0 \quad (2.35)$$

Usando las ecuaciones (2.33), (2.34), (2.30) y (2.35) se obtiene un sistema de ecuaciones no lineales en función de $[H^+]$ y c_{TIC} , mismo que se resuelve fácilmente por medio de métodos numéricos para obtener $[H^+]$ y calcular el crecimiento debido al pH.

Las constantes K_1 , K_2 y K_w se encuentran definidas por (Goldberg, 1974), mientras K_C se obtiene haciendo una regresión de los datos de (Welch et al., 1969), usando las ecuaciones (2.36-2.39).

$$\ln K_C = 34.78 - \frac{8448}{T} \quad (2.36)$$

$$-\log_{10} K_1 = -14.8435 + 0.032786T + \frac{3404.71}{T} \quad (2.37)$$

$$-\log_{10} K_2 = -6.4980 + 0.02379T + \frac{2902.39}{T} \quad (2.38)$$

$$\ln K_w = 148.9802T - \frac{13847.26}{T} + 23.6521 \ln T \quad (2.39)$$

2.2.1.5 Factor de muerte

Respecto a la velocidad específica de muerte relativa de la biomasa (ψ_d) puede expresarse como (2.40).

$$\psi_d = \frac{(k_r + k_d) \theta_a^{T-T_c}}{\mu_{\max}} \quad (2.40)$$

Aquí, k_r es la velocidad de respiración endógena de la microalga; k_d es la velocidad de muerte natural; θ_a es el coeficiente de temperatura; y T_c es la temperatura crítica de muerte.

2.3 MECANISMO DE TRANSFERENCIA DEL CO₂ AL MEDIO ACUOSO

El CO₂ puede llegar de varias formas a la fase acuosa (Dumont, 2019), cuando en el sistema se agrega una segunda fase para ayudar a solubilizarlo, una forma es directa, como se muestra en la **Figura 2.2**, en que el CO₂ gaseoso se solubiliza directamente en la fase acuosa, que posteriormente es consumido por las microalgas, mientras que en la forma no directa, **Figura 2.3**, el CO₂ de la fase gaseosa entra en contacto con la segunda fase y es solubilizado, y luego debido a

un gradiente de concentración entre la fase no acuosa y la fase acuosa ocurre la transferencia de CO_2 desde la segunda fase hacia la fase acuosa.

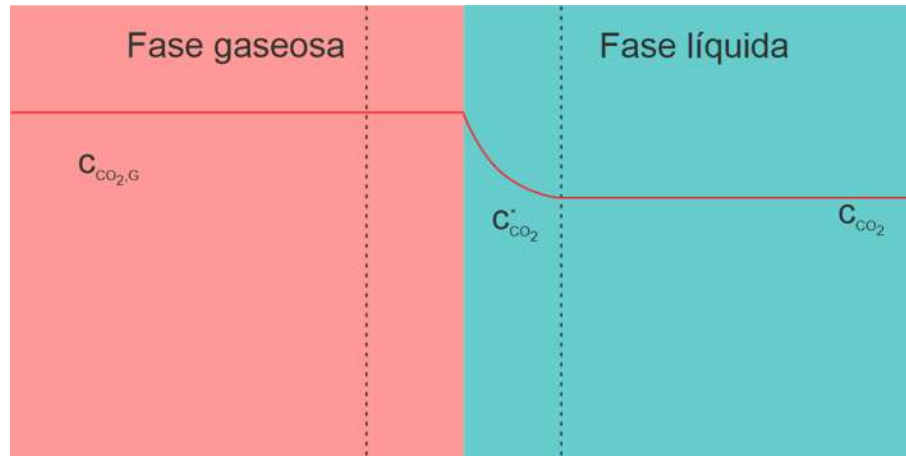


Figura 2.2.- Perfil de concentración de CO_2 en el mecanismo de transferencia directa.



Figura 2.3.- Perfil de concentración de CO_2 en el mecanismo de transferencia indirecta.

2.4 Modelo de CO_2 en el medio acuoso

Tomando en cuenta el balance de masa, contemplando la difusión, y su parte reactiva, para obtener el modelo de comportamiento del CO_2 en la fase acuosa, e incluyendo la entrada de CO_2 a la fase acuosa tomándola en cuenta con el teorema de la capa límite de concentración, se obtiene (2.41), sujeta a la condición inicial (2.42).

$$V_L \frac{dc_{TIC}}{dt} = V_L K_{L,G/FA} (c_{CO_2,G/FA} - CO_{2,A}) + V_H K_{L,G/FNA/FA} (c_{CO_2,G/FNA} - CO_{2,A}) - \frac{V_L}{Y_{X/CO_2}} r_X \quad (2.41)$$

$$t = 0 \quad c_{TIC,0} = 0 \quad (2.42)$$

Aquí, c_{TIC} es la concentración de carbonos inorgánicos totales, $CO_{2,A}$ es la concentración de CO_2 en la fase acuosa que se encuentra definido por la ecuación (2.32), $K_{L,G/FA}$ es el coeficiente de transferencia de masa volumétrico entre las fases {gaseosa-acuosa}, $K_{L,G/FNA/FA}$ es el coeficiente de transferencia de masa volumétrico entre las fases {acuosa-no acuosa-gaseosa}, $c_{CO_2,G/FA}$ es la concentración del CO_2 en la interfase {gaseosa-acuosa}, $c_{CO_2,G/FNA}$ es la concentración de CO_2 en la interfase {gaseosa-no acuosa} y Y_{X/CO_2} es el coeficiente de rendimiento de sustrato { CO_2 -biomasa algal}.

Finalmente, la distribución de CO_2 entre las fases está dada por las ecuaciones (2.43) y (2.44) donde $H_{CO_2/FA}$ y $H_{CO_2/FNA}$ son las constantes de la ley de Henry para las mezclas { CO_2 -fase acuosa} y { CO_2 -fase no acuosa}, respectivamente, $p_{CO_2}^*$ es la presión parcial de CO_2 en la fase gaseosa.

$$c_{CO_2,G} = H_{CO_2/FA} p_{CO_2}^* \quad (2.43)$$

$$c_{CO_2,G/FNA} = H_{CO_2/FNA} p_{CO_2}^* \quad (2.44)$$

La constante de Henry para la mezcla { CO_2 - H_2O } se obtuvo a partir de los datos proporcionados por (Crovetto, 2009), usando la ecuación (2.45).

$$\ln(H_{CO_2/FA}(\text{bar})) = 4.8 + \frac{3934.4}{T} + \frac{941290.2}{T^2} \quad (2.45)$$

Por otro lado, la constante de Henry para la mezcla { CO_2 -hexadecano} se obtuvo a partir de los datos experimentales de (Graaf et al., 1992), teniendo la forma (2.46).

$$H_{CO_2/FNA}(\text{bar}) = 72.869 e^{853.5175 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)} \quad (2.46)$$

Las constantes de Henry definidas en (2.45) y (2.46) tienen unidades de presión, por lo que deben ser convertidas a unidades de concentración para poderlas usar al resolver la ecuación (2.41), así que se utiliza la transformación (2.47), propuesta por (Sander, 2015).

$$H^{xp} \approx \frac{M_{\text{solvente}}}{\rho_{\text{solvente}}} H^{cp} \quad (2.47)$$

Aquí, H^{xp} es la constante de Henry definida en unidades de presión, H^{cp} es la constante de Henry definida en unidades de concentración, M_{solvente} es la masa molar del solvente y ρ_{solvente} es la densidad del solvente, en este caso el solvente es agua y hexadecano. También estas constantes se pueden calcular teóricamente usando modelos para reactores de partición (Jiménez-García & Maya-Yescas, 2019).

2.4.1 Coeficientes de transferencia de masa

Como se notó, en la ecuación (2.41) se tienen dos coeficientes de transferencia de masa, el coeficiente de transferencia de masa volumétrico para la interfase {gas-fase acuosa} se define como el múltiplo entre el coeficiente de transferencia de masa de la interfase {gas-fase acuosa} y el área específica volumétrica de la interfase {gas-fase acuosa} (2.48).

$$K_{L,G/FA} = k_{L,G/FA} a_{G/FA} \quad (2.48)$$

Mientras en el caso del coeficiente de transferencia de masa volumétrico para las interfases {gas-fase no acuosa-fase acuosa} se usa la suma de resistencias a la transferencia de masa, quedando el coeficiente volumétrico como (2.49).

$$\frac{1}{K_{L,G/FNA/FA}} = \frac{1}{k_{L,G/FNA} a_{G/FNA}} + \frac{1}{k_{L,G/FA} a_{G/FNA}} \quad (2.49)$$

Aquí, $k_{L,G/FNA}$ es el coeficiente de transferencia de masa para la fase gaseosa y la fase no acuosa y $a_{G/FNA}$ es el área específica entre la fase gaseosa y la fase no acuosa. Los coeficientes de transferencia de masa se encuentran definidos por (Lee, 2001), en el caso del coeficiente de transferencia de masa para el CO₂ en agua (2.50).

$$k_{L,G/FA} = 0.592 D_{CO_2/H_2O}^{1/2} \left(\frac{P_m}{V_{H_2O} \mu_{H_2O}} \right)^{0.25} \quad (2.50)$$

Aquí, D_{CO_2/H_2O} es el coeficiente de difusividad para la mezcla CO₂-agua, P_m es la potencia de mezclado, V_{H_2O} es el volumen del agua y μ_{H_2O} la viscosidad del agua.

Para el caso del coeficiente de transferencia de masa CO₂-hexadecano (2.51) se usan $\Delta\rho$, que es la diferencia de las densidades del gas (CO₂) y del hexadecano, μ_H es la densidad del hexadecano, g es la constante de aceleración gravitacional, ρ_H es la densidad del hexadecano y N_{Sc} es el número de Schmidt (2.52).

$$k_{L,G/FNA} = 0.34 N_{Sc}^{-2/3} \left(\frac{\Delta\rho \mu_H g}{\rho_H^2} \right)^{1/3} \quad (2.51)$$

$$N_{Sc} = \frac{\mu_H}{\rho_H D_{CO_2/H}} \quad (2.52)$$

Para obtener el coeficiente de difusión se usó la ecuación (2.53).

$$D_{AB} = \frac{1.173 \times 10^{-16} (\xi M_B)^{0.5} T}{\mu V_{bA}^{0.6}} \quad (2.53)$$

Aquí, M_B es la masa molar de la especie B (kg/kmol), μ es la viscosidad de la especie B (kg/ms), V_{bA} es volumen molar del soluto a la temperatura de ebullición (m³/kmol), T es la temperatura (K), y ξ un factor de asociación para el solvente,

para el agua es 2.26 y para solventes no asociados es 1 (Jiménez-García & Maya-Yescas, 2019).

Finalmente, V_{bA} se obtiene a partir del volumen crítico (V_c) con (2.54) (Tyn & Calus, 1975).

$$V_{bA}(cm^3 / mol) = 0.285V_c^{1.048} \quad (2.54)$$

Capítulo III

METODOLOGÍA

3.1 METODOLOGÍA DE LA SIMULACIÓN

Se definieron como fase no acuosa al hexadecano y como fase acuosa al agua. Se resolvió el sistema de ecuaciones (2.2) y (2.41) en Matlab, usando la función *ode15s*, mientras que en cada momento de simulación se resolvía la ecuación (2.10) para obtener la intensidad de luz promedio en el medio de cultivo con (2.17), para evaluar el crecimiento debido a la luz y evaluar la relación carbono/clorofila, θ_{Ch} , al igual que en cada momento se resolvió la ecuación (2.35) con la función *fsolve* usando el algoritmo *Levenberg-Marquardt* para obtener $[H^+]$ y evaluar el crecimiento debido al pH y para calcular la concentración de $CO_{2,A}$. Se usaron datos de Aspen Plus para obtener la densidad y la viscosidad del agua y del hexadecano creando un polinomio en función de la temperatura. Se usaron los parámetros de la **Tabla 3.1** como parámetros estándares que son los parámetros que permanecen fijos y los parámetros de la cinética de crecimiento mostrados en la **Tabla 3.2**, al igual que los datos de la **Tabla 3.3** donde se encuentran los parámetros del modelo.

Los índices de sensibilidad se obtuvieron mediante el método de Monte Carlo (Jansen, 1999; Saltelli et al., 2008), se crearon 1000 números cuasi-aleatorios para cada parámetro usando la función de Matlab *grand* con la clase *grandstream* usando el tipo Sobol, con un salto (*Leap*) de 100 y un Skip de 1000. La función *grand* da números entre 0 y 1, por lo que es necesario parametrizar la región del análisis de sensibilidad, para hacer eso se usó la **Tabla 3.4** con los valores finales e iniciales del intervalo de muestreo de los parámetros y la ecuación (3.1).

$$Val = n(Val_f - Val_i) + Val_i \quad (3.1)$$

Aquí, n es el número cuasi aleatorio, Val_f es el número final del intervalo de muestreo del parámetro, Val_i es el número inicial del intervalo de muestreo del parámetro y Val es el valor numérico que toma el parámetro de muestreo. La variable de salida que se usó para el cálculo de los índices de sensibilidad fue la concentración promedio de microalgas, que se obtuvo a partir de (3.2).

$$\langle c_x \rangle = \frac{\int c_x dt}{\int dt} \quad (3.2)$$

Así como para obtener la productividad de biomasa $\langle r_x \rangle$ se usó la ecuación (3.3).

$$\langle r_x \rangle = \frac{\int r_x dt}{\int dt} \quad (3.3)$$

Las ecuaciones (3.2) y (3.3) se evaluaron usando la función *trapz* de Matlab. A continuación, se presentan las condiciones estándares de simulación (**Tabla 3.1**), los parámetros de la cinética de crecimiento (**Tabla 3.2**), los parámetros del modelo (**Tabla 3.3**), y los límites del intervalo de muestreo para cada parámetro (**Tabla 3.4**).

Tabla 3.1.- Condiciones estándares para la simulación.		
L	Longitud de la profundidad del estanque, m	1
V_L	Volumen del líquido, m ³	1
V_H	Volumen del hexadecano, m ³	0.05
v	Flujo volumétrico de salida del estanque, m ³ s ⁻¹	0.001
$c_{x,0}$	Concentración inicial de microalgas, mg L ⁻¹	15
T	Temperatura, ° C	25
NTU	Unidades Nefelométricas de Turbidez	10
Y_{X/CO_2}	Rendimiento de conversión de CO ₂ en biomasa algal, g-microalgas gC ⁻¹	1.304
$p_{CO_2}^*$	Presión parcial del CO ₂ , kPa	101.325
$I_{0,max}$	Intensidad de luz incidente máxima, μmol-fotón m ⁻² s ⁻¹	600
$a_{CO_2/A}$	Área específica de transferencia entre el CO ₂ , y el agua, m ⁻¹	200
$a_{CO_2/H}$	Área específica de transferencia entre el CO ₂ , y hexadecano, m ⁻¹	300
N_D	Número de días simulados, días	5
P_m	Potencia de mezclado, W/m ³	4

Tabla 3.2.- Parámetros de la cinética de crecimiento de la microalga *Chlorella vulgaris*.

$\mu_{\max}$	Velocidad específica de crecimiento máxima, día ⁻¹	2.6	(Y. Xu et al., 2014a)
Parámetro de crecimiento para la intensidad de la luz			
$\Phi_{\max}$	Rendimiento máximo cuántico fotosintético, mol-C/mol-fotón	0.1064	(Ley & Mauzerall, 1982)
Parámetros de crecimiento debido a la temperatura			
β_1	Parámetro de forma	0.69	(James et al., 2013)
β_2	Parámetro de forma	0.007	(James et al., 2013)
$T_{opt,min}$	Temperatura óptima de crecimiento mínima, ° C	18	(James et al., 2013)
$T_{opt,max}$	Temperatura óptima de crecimiento máxima, ° C	22	(James et al., 2013)
Parámetros de crecimiento debido a la concentración de sustrato.			
K_{CO_2}	Constante de saturación media para concentración total de carbono inorgánico, gTIC/L	0.0013	(Caperon & Smith, 1978)
Parámetros de crecimiento debido a la muerte.			
k_r	Velocidad de respiración endógena, día ⁻¹	0.20	(Y. Xu et al., 2014b)
k_d	Velocidad de muerte natural, día ⁻¹	0.20	(Y. Xu et al., 2014b)
θ_a	Coeficiente de temperatura	1.024	(Y. Xu et al., 2014b)
T_c	Temperatura crítica de muerte, ° C	20	(Y. Xu et al., 2014b)

Tabla 3.3.- Parámetros del modelo.

Y_{X/CO_2}	Rendimiento de conversión de CO ₂ en biomasa algal, g-microalgas gC ⁻¹	1.304	(Bello et al., 2017)
d_x	Diámetro celular equivalente, m	2x10 ⁻⁶	
V_c	Volumen crítico del CO ₂ , cm ³ /mol	94	(Haynes, 2014)
$a_{G/FA}$	Área superficial específica entre la entre el CO ₂ y el agua, m ⁻¹	200	(Zhu et al., 2020)
$a_{G/FNA}$	Área superficial específica entre el CO ₂ y el hexadecano, m ⁻¹	300	
M_{H_2O}	Masa molar del agua, kg/kmol	18.015	
M_H	Masa molar del hexadecano, kg/kmol	226.41	

Tabla 3.4.- Límites del intervalo de muestreo para cada parámetro.

Parámetro	Símbolo	Valor inicial	Valor final
Concentración inicial, mg/L	$c_{x,0}$	5	40
Longitud de profundidad, m	L	0.2	3
Volumen del líquido, L	V_L	300	2000
Temperatura, ° C	T	25	38
Unidades de turbidez, NTU	NTU	10	200
Presión parcial de CO ₂ , kPa	$p^*_{CO_2}$	20.265	303.975
Volumen de hexadecano, L	V_H	10	300
Área superficial específica CO ₂ /Agua	a_{CO_2/H_2O}	50	900
Área superficial específica CO ₂ /Hexadecano	$a_{CO_2/H}$	50	900
Intensidad de luz	I_0	300	2300

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS DEL MODELO

Los valores obtenidos para los coeficientes de transferencia de masa y para los coeficientes de transferencia de masa globales se muestran en la **Tabla 4.1**. Por otro lado (Kordač & Linek, 2008) reporta valores para coeficiente de transferencia de masa CO₂-agua entre 2.06×10^{-5} m/s y 4.69×10^{-5} m/s a 20° C para frecuencias de agitación entre 100 rpm y 300 rpm; comparando con coeficientes de transferencia de masa obtenidos en este trabajo, se puede apreciar que los valores se encuentran dentro del mismo intervalo, aunque en diferentes magnitudes de agitación, por lo que se consideró que el valor teórico obtenido es factible. En cambio, en el caso de CO₂-hexadecano, (Nikkhou et al., 2014) encontraron valores para el coeficiente de transferencia de masa entre 4×10^{-5} m/s y 440×10^{-5} m/s en un intervalo de temperatura entre 313.15 K y 393.15 K; aunque en este trabajo se usaron diferentes temperaturas y diferentes presiones, se puede decir que el valor teórico obtenido es cercano a los valores reales. En caso contrario para los coeficientes de transferencia globales, su valor es dependiente del área interfacial específica; a la vez esta depende del tamaño de la burbuja y del volumen ocupado por estas, por lo que es complicado comparar los coeficientes globales con los encontrados en la debido a que en la mayoría de las investigaciones no suelen reportar las áreas sino solo los coeficientes de transferencia de masa globales. Aunque conociendo que los coeficientes de transferencia de masa son factibles, y el hecho de es posible controlar la cantidad de burbujas y su volumen para para el CO₂ y el hexadecano, es razonable suponer que los coeficientes globales de transferencia también son factibles.

Tabla 4.1.- Coeficientes de transferencia de masa a 25° C.		
$k_{L,G/FA}$	Coeficiente de transferencia de masa en la interfase CO ₂ -agua, m s ⁻¹	3.7141×10^{-5}
$k_{L,G/FNA}$	Coeficiente de transferencia de masa en la interfase CO ₂ -hexadecano, m s ⁻¹	5.0416×10^{-5}
$K_{L,G/FA}$	Coeficiente global de transferencia de masa en la interfase CO ₂ -agua, s ⁻¹	0.0074
$K_{L,G/FNA/FA}$	Coeficiente global de transferencia de masa en la interfase CO ₂ -hexadecano, s ⁻¹	0.0064

En la **Figura 4.1** se observan los cambios de la concentración de microalgas y la concentración de c_{TIC} cuando se agrega hexadecano. Se pueden observar máximos periódicos de concentración de microalgas en la mitad del ciclo del día, a consecuencia de la mayor incidencia de luz en el medio de cultivo haciendo que sea el momento en el que hay mayor tasa de crecimiento de microalgas. Posteriormente de la máxima concentración en el día, se empieza a tener decremento en la concentración de microalgas debido a la disminución de la incidencia de la luz, bajando con ella la producción para a continuación tener el mínimo de concentración en lo que sería el final del ciclo de día/noche. Se puede apreciar que no hay demasiado consumo de c_{TIC} como para que baje su concentración e inhiba el crecimiento de las microalgas, era de esperarse observar una tendencia opuesta a la observada en la concentración de microalgas, habiendo menor concentración de c_{TIC} a una mayor concentración de microalgas debido a su alto consumo.

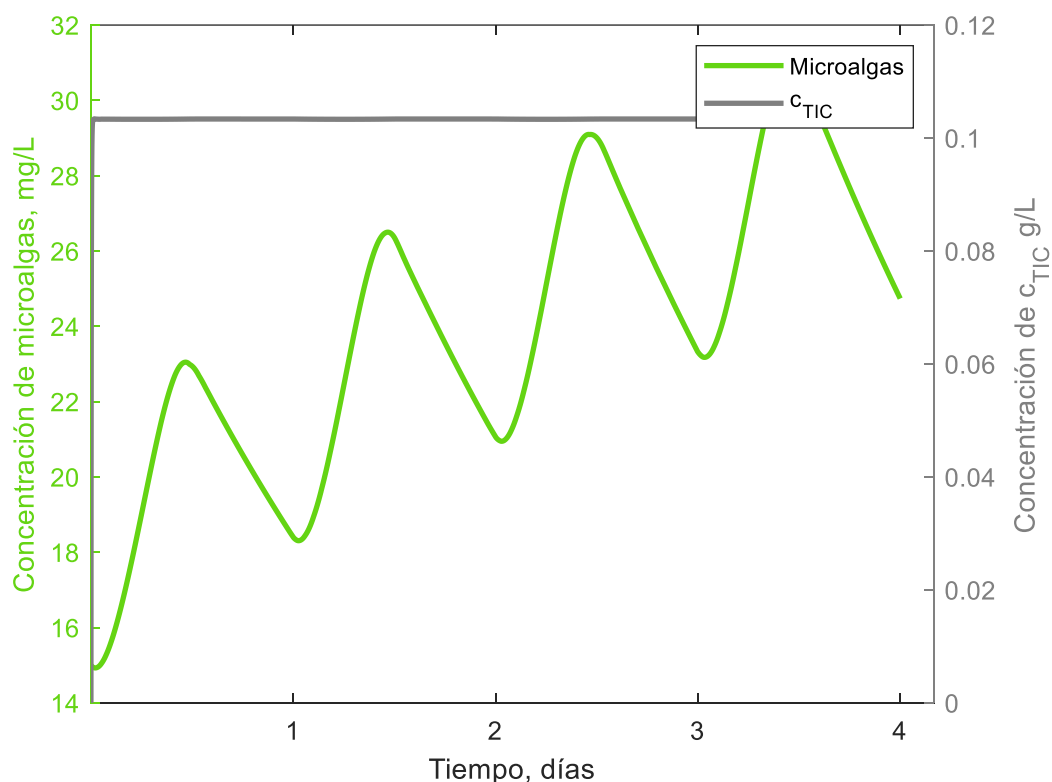


Figura 4.1.- Perfil de concentración en el medio de cultivo al agregar hexadecano.

Por otro lado, en la **Figura 4.2**, se observan los perfiles de concentración sin agregar hexadecano. Se puede notar la misma tendencia observada que cuando se agrega hexadecano, con la gran diferencia que en ésta la concentración de c_{TIC} es menor, debido a que no se logra solubilizar suficiente CO_2 , lo que implica menor tasa de producción de microalgas, obteniéndose con ello menor concentración de microalgas. El impacto de agregar la (segunda) fase orgánica queda más visible en la **Figura 4.3**, donde se nota mayor solubilización de CO_2 en el medio acuso, aumentando con esto la producción de microalgas, observándose la concentración promedio de microalgas de $23.9884 \text{ mg L}^{-1}$ a $23.0244 \text{ mg L}^{-1} \text{ día}^{-1}$, cuando se agrega hexadecano y cuando no, respectivamente.

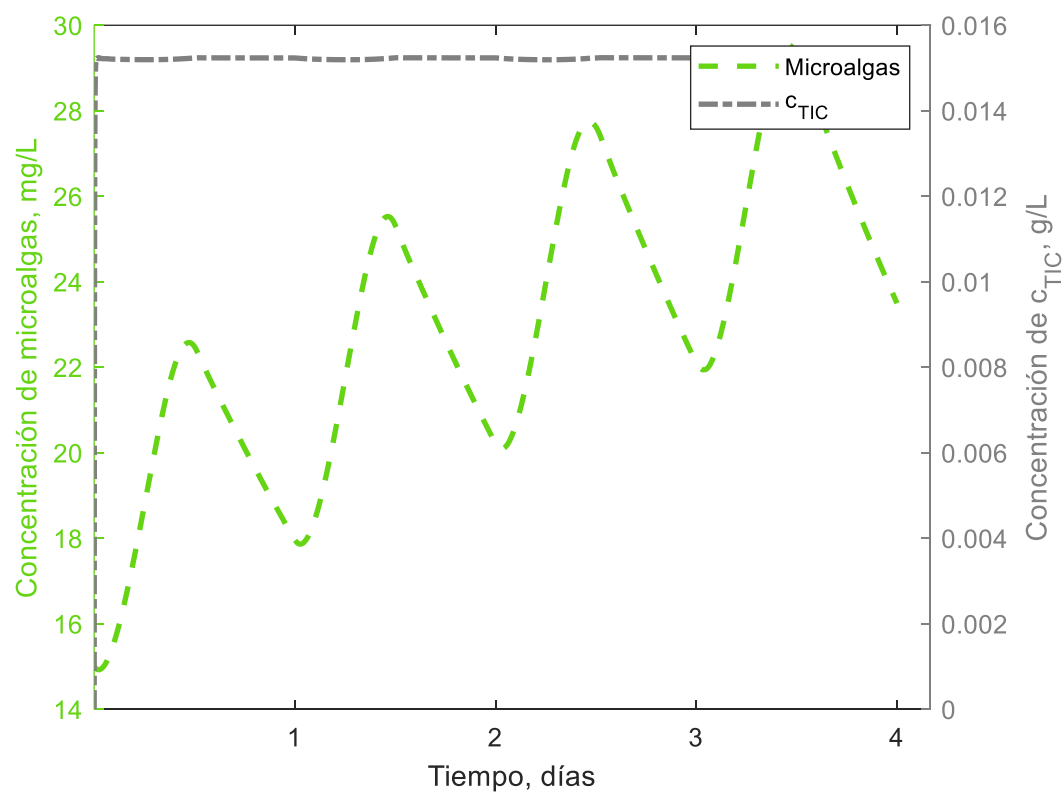


Figura 4.2.- Perfil de concentración en el medio de cultivo sin hexadecano.

Y aunque no se observa gran diferencia entre la concentración de microalgas en ambos casos, cabe mencionar que los demás factores de crecimiento interactúan de tal manera que la tasa de crecimiento no logra ser lo suficientemente mayor como se esperaba.

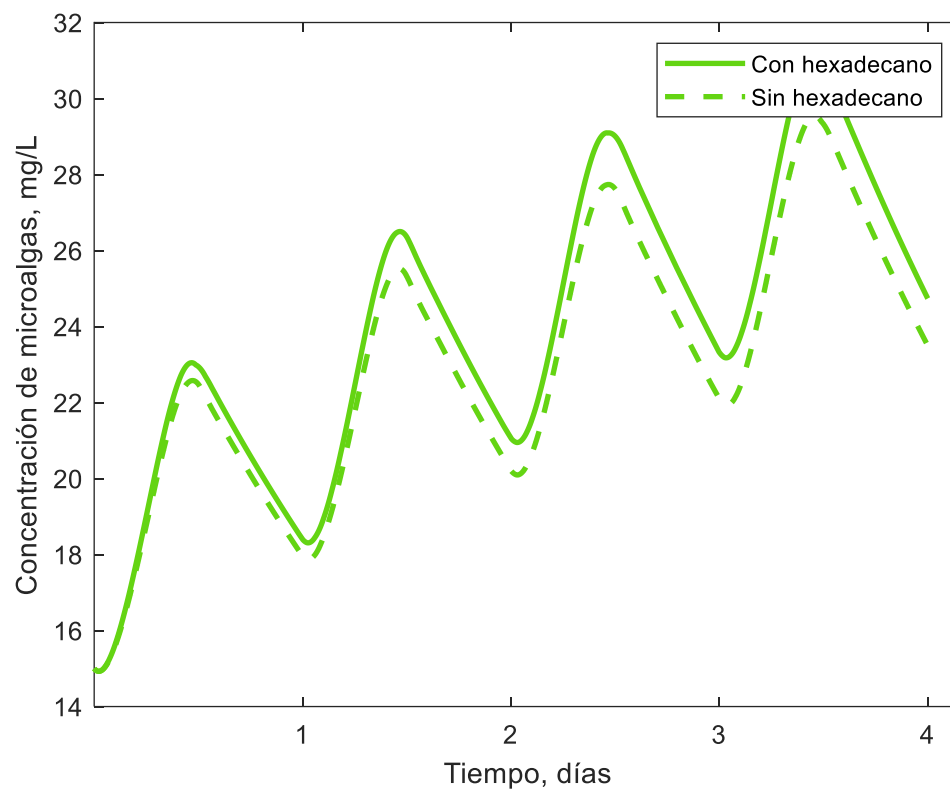


Figura 4.3.- Comparación del perfil de concentración de microalgas en el medio acuoso con y sin hexadecano.

Mientras que en la **Figura 4.4** se puede observar como hay mayor concentración de c_{TIC} al agregar hexadecano que al no agregarlo, se puede apreciar una rápida solubilización de c_{TIC} y posteriormente permanece constante, mientras que su consumo es despreciable ya que no se puede observar, manteniéndose constante la concentración c_{TIC} en alrededor de 0.1035 g/L y 0.01523 g/L cuando se agrega hexadecano y cuando no se agrega, respectivamente; o sea, la concentración es 6.78 veces mayor al agregar hexadecano. También muestra que el consumo de CO_2 no es suficiente como para afectar su disponibilidad por lo que la solubilización, para ambos casos, es suficiente para que siempre haya producción de microalgas.

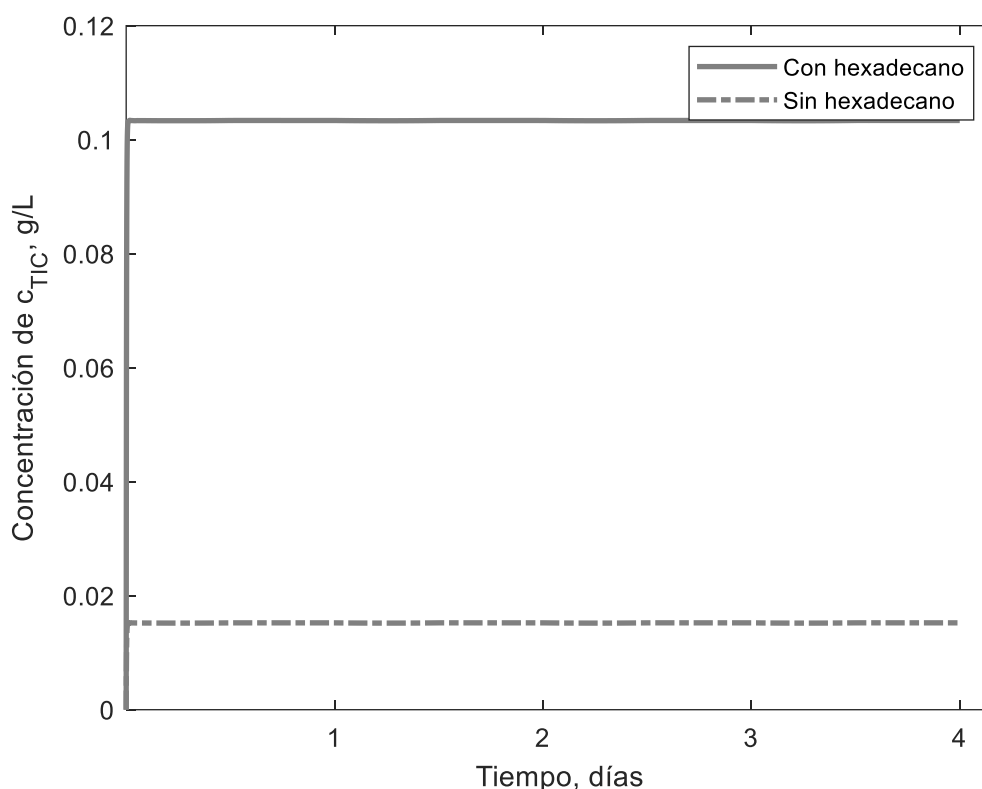


Figura 4.4.- Concentración de CO₂ con y sin hexadecano.

Por otro lado, se observan concentraciones en la interfase de 2.0784 g/L y 0.0147 g/L, a 25° C, para las interfases CO₂-hexadecano y CO₂-agua, respectivamente, lo que son sus límites termodinámicos y no se podría obtener concentraciones de CO₂ acuoso por arriba de estas. Esto indica que al agregar hexadecano la mayor vía de solubilización del CO₂ es a través del vector {fase gaseosa–fase no acuosa–fase acuosa}, debido a que es donde se observa el mayor gradiente de concentración de CO₂.

En la **Figura 4.5** se observa rápido decremento del pH, desde 13 para ambos casos, debido a la rápida solubilización del CO₂, llegando a estabilizarse en 4.42 y 4.84, debido al bajo consumo de CO₂ por parte de las microalgas para cuando se agrega hexadecano y cuando no se agrega, respectivamente. Este comportamiento es consistente cuando hay mayor concentración de c_{TIC} en el medio acuso hay mayor acidez, comprobando con ello que el impacto inhibitorio que está teniendo el decremento del pH en la producción de microalgas, de tal manera que no se tiene una diferencia amplia en las concentraciones de microalgas entre ambos casos;

esta observación coincide con reportes previos en la literatura (Liao et al., 2018a; Pires et al., 2012; Tang et al., 2011).

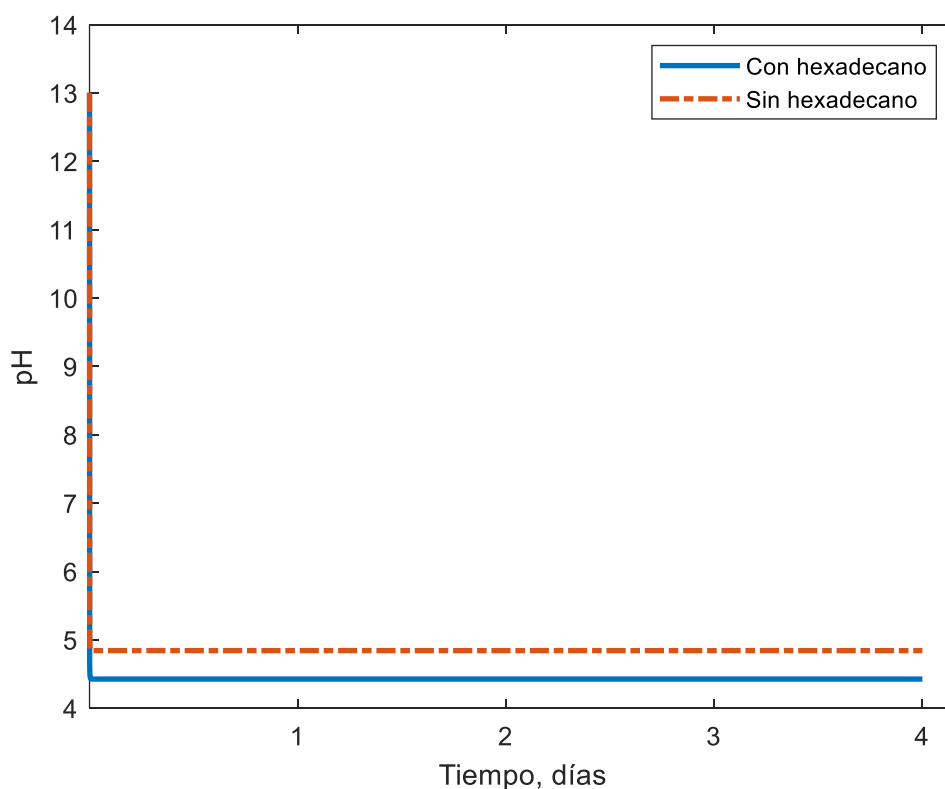


Figura 4.5.- Perfil de pH.

En la **Figura 4.6** se observan los factores de crecimiento para las microalgas cuando hay hexadecano. Se puede notar que ψ_s permanece constante en 0.9875, debido a que la concentración de c_{TIC} llega a ser constante. También observa que ψ_T se mantiene constante en 0.938, debido a que en el modelo no se tomaron en cuenta los cambios por efecto de la temperatura. En ψ_{pH} se nota que empieza desde 0, teniendo un rápido incremento para permanecer constante en 0.9586, esto debido a que c_{TIC} se mantiene constante, por lo tanto, también se mantiene constante la acidez. Con ψ_I podemos ver que empieza creciendo desde el instante cero hasta lograr su máximo a la mitad del día, para después empezar a bajar debido a la puesta del sol por la tarde, llegando a cero, correspondiendo al ciclo de luz nocturna. Por otro lado, se ve que sus máximos diarios van bajando, debido a que la

concentración de microalgas va aumentando en el medio acuoso, ayudando a dispersar la luz, y haciendo que se aproveche menos que cuando hay menor concentración de microalgas, es decir, el día anterior. La tasa de crecimiento $\mu_c / \mu_{\max}$ disminuye con el paso de los días, se observa que esta tiene un comportamiento muy similar a ψ_I , dado que es quién tiene el mayor impacto en la cinética de crecimiento microalgal. En el caso de $\mu_d / \mu_{\max}$, se observa que su valor siempre está constante en 0.1732, porque no hay alguna variación en la tasa de muerte.

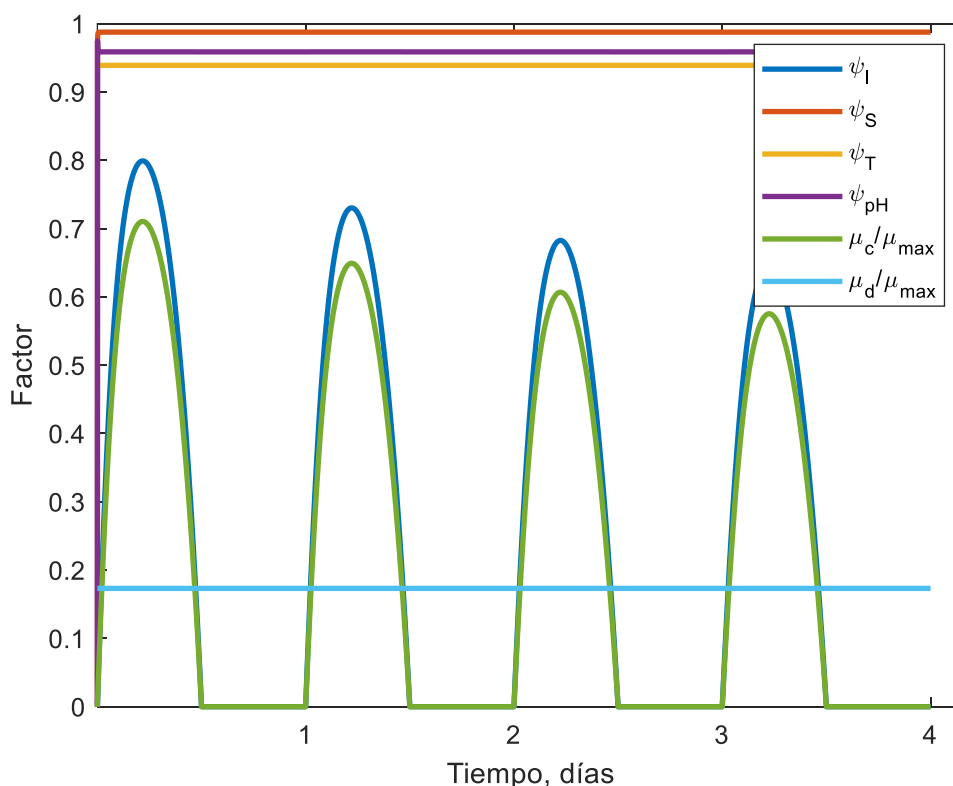


Figura 4.6.- Factores de la cinética de crecimiento de la microalga con hexadecano.

En cambio, en la **Figura 4.7** se observan los factores de crecimiento sin hexadecano. Aquí se puede ver que, al igual que al agregar hexadecano, $\mu_d / \mu_{\max}$ y ψ_T permanecen constantes. Por otro lado se ve el mismo comportamiento para

ψ_{pH} y ψ_S , con la diferencia que aquí los valores constantes son de 0.9837 y 0.9212, respectivamente, siendo ψ_{pH} mayor que cuando se agrega hexadecano y ψ_S menor que cuando se agrega hexadecano, esto debido a que al solubilizarse menos CO_2 , el pH tiende a ser más alto, por lo que ψ_{pH} se vuelve mayor que cuando se agrega hexadecano. Ambas, $\mu_c / \mu_{\max}$ y ψ_I , siguen la misma tendencia, solo que en ésta ocasión, ψ_I es ligeramente mayor que al agregar hexadecano, debido a la menor concentración de microalgas; mientras que $\mu_c / \mu_{\max}$ es ligeramente menor que al agregar hexadecano, aquí se puede ver que debido a que ψ_S es menor que cuando se agrega hexadecano provoca que los valores de $\mu_c / \mu_{\max}$ sean menores.

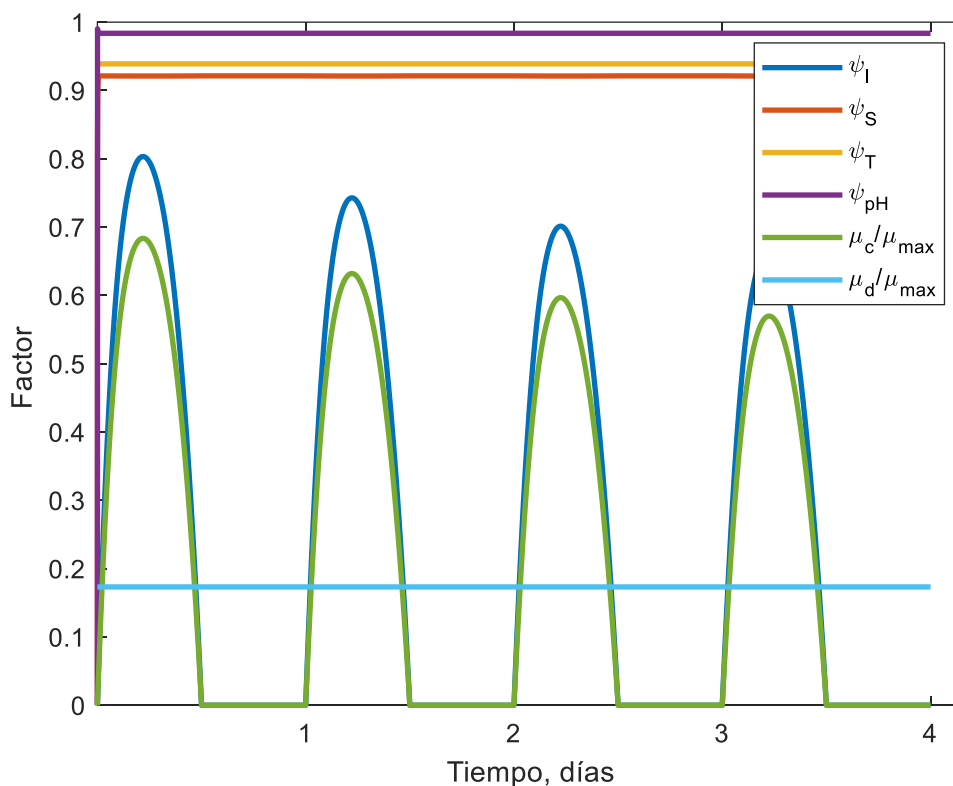


Figura 4.7.- Factores de la cinética de crecimiento de la microalga sin hexadecano.

De acuerdo con el comportamiento de las cinéticas para ambos casos, las oscilaciones con respecto a crecimiento por la luz exhiben tendencia a estabilizarse a un periodo de tiempo largo de simulación, esto se demuestra en la **Figura 4.8** donde se ve que la concentración de microalgas se estabiliza en único máximo y

mínimo diario. También queda más visible que al estabilizarse las concentraciones, la concentración de microalgas al agregar hexadecano es mayor que al no agregarlo, y el comportamiento oscilatorio con el paso de las horas en el día, como también lo muestran en donde se da éste comportamiento a pH y concentración de CO₂ constante (Cao et al., 2019).

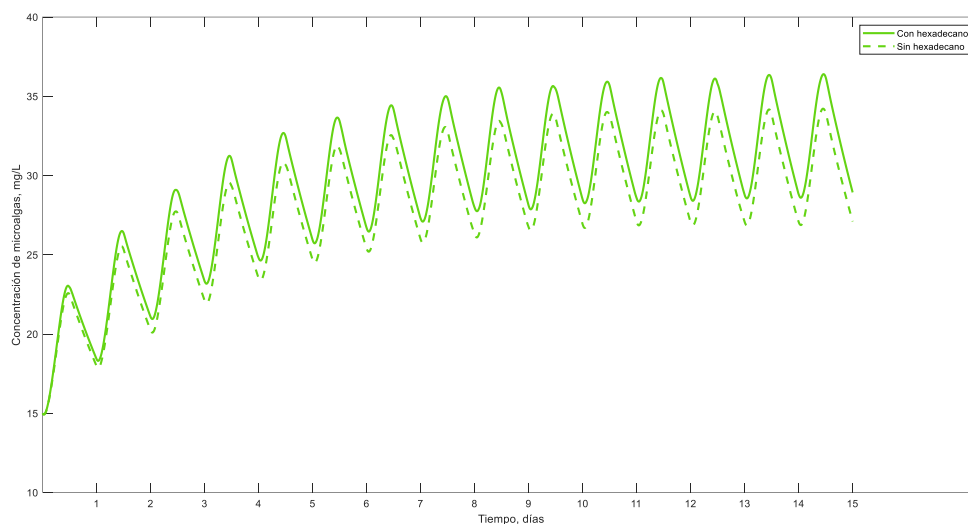


Figura 4.8.- Simulación de crecimiento de microalgas de 15 días.

Como puede notarse (**Tabla 4.2**) las productividades de biomasa diarias van disminuyendo con el paso de los días, por lo que se conserva la concentración de microalgas en su máximos y mínimos diarios. Esto indica que se equilibra la tasa de muerte en el ciclo de luz nocturna con la tasa de crecimiento, logrando con ello equilibrio en la producción de las microalgas.

Tabla 4.2.- Productividades de biomasa durante los días 1, 3, 5, 8, 9, 10, 13 y 15 de simulación, mg/Ldía

	Día						
	1	3	5	8	10	13	15
Con hexadecano	3.294	1.969	1.042	1.459	0.088	-0.0336	-0.110
Sin hexadecano	2.981	1.761	0.898	0.304	0.395	-0.003	-0.048

La velocidad de producción de microalgas cuando se agrega hexadecano y cuando no (**Figura 4.9**), oscila debido a que la intensidad de la luz es el factor dominante en la producción de las microalgas. Por otro lado, en ambas gráficas se ve como las líneas bajan del cero, que es cuando hay más decaimiento que producción, y en vez de crecimiento significa que están muriendo, se puede observar en ambos casos como los máximos diarios tienden a estabilizarse debido al equilibrio que se obtiene entre la incidencia de luz y la dispersión por la concentración de microalgas, siendo los máximos mayores cuando se agrega hexadecano.

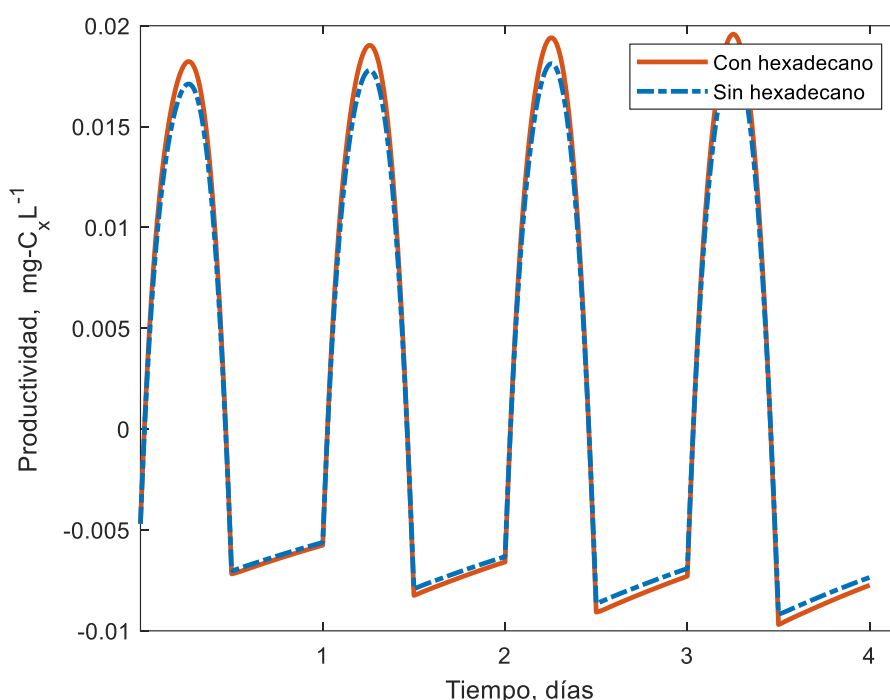


Figura 4.9.- Velocidad de producción de biomasa con hexadecano.

4.2 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

4.2.1 Análisis de sensibilidad respecto a la productividad de biomasa

En el análisis de sensibilidad respecto a la temperatura cuando se agrega hexadecano al medio de cultivo (**Figura 4.10**), se observa que la mayor

productividad es de $2.3841 \frac{mg - c_x}{L día}$, la cual ocurre a $25^\circ C$, al aumentar la temperatura la productividad empieza a caer hasta llegar a 0 cerca de los $30^\circ C$, e incluso pasando a ser negativa. El valor negativo de la productividad de biomasa indica en que vez de producirse se está “consumiendo”, o en el caso de organismos fotoautótrofos, la tasa de mortandad es mayor a la tasa de reproducción, por lo que la producción de microalgas tiende a ser negativa. Tomando en cuenta la ecuación (2.20) y los datos de la **Tabla 3.2**, se puede concluir que se tendrá la mayor productividad de biomasa dentro del intervalo de temperaturas de $18^\circ C$ y $22^\circ C$.

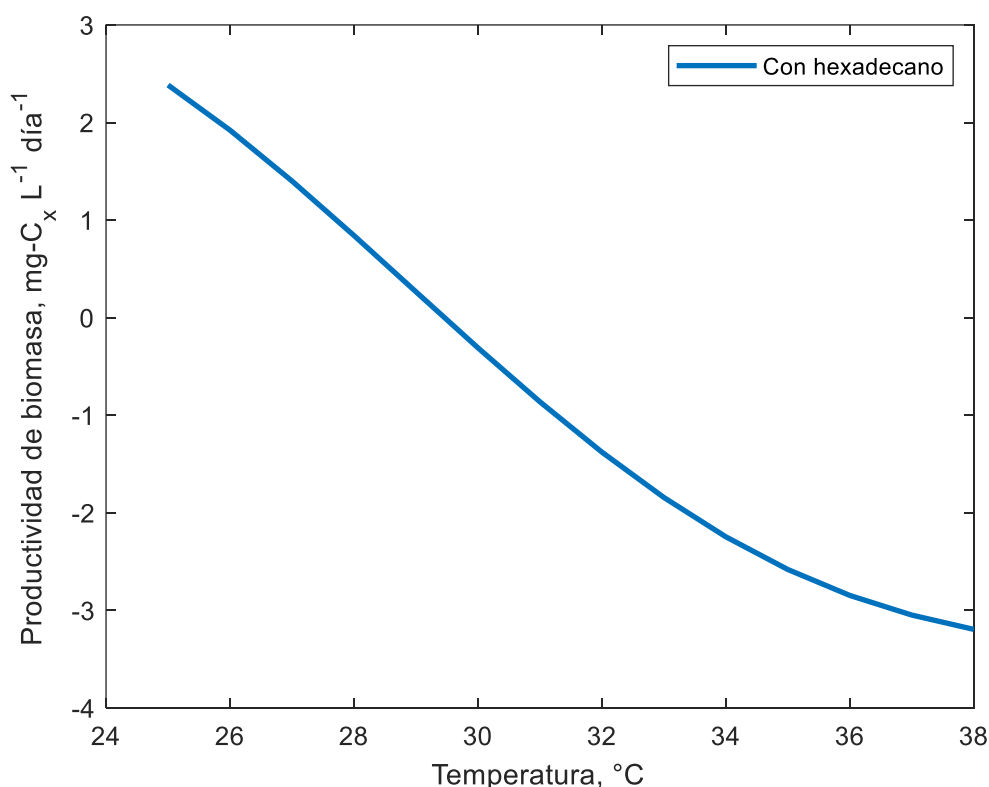


Figura 4.10.- Análisis de sensibilidad respecto a la temperatura.

En el análisis de sensibilidad respecto a la intensidad de luz (**Figura 4.11.-** Análisis de sensibilidad respecto a la intensidad de luz.), se puede ver que se tiene el máximo de productividad de biomasa de $17.3667 \frac{mg - c_x}{L día}$ a $3550 \frac{\mu mol - foton}{m^2 s}$, después empieza la fotoinhibición de las microalgas por lo que la productividad de biomasa decae.

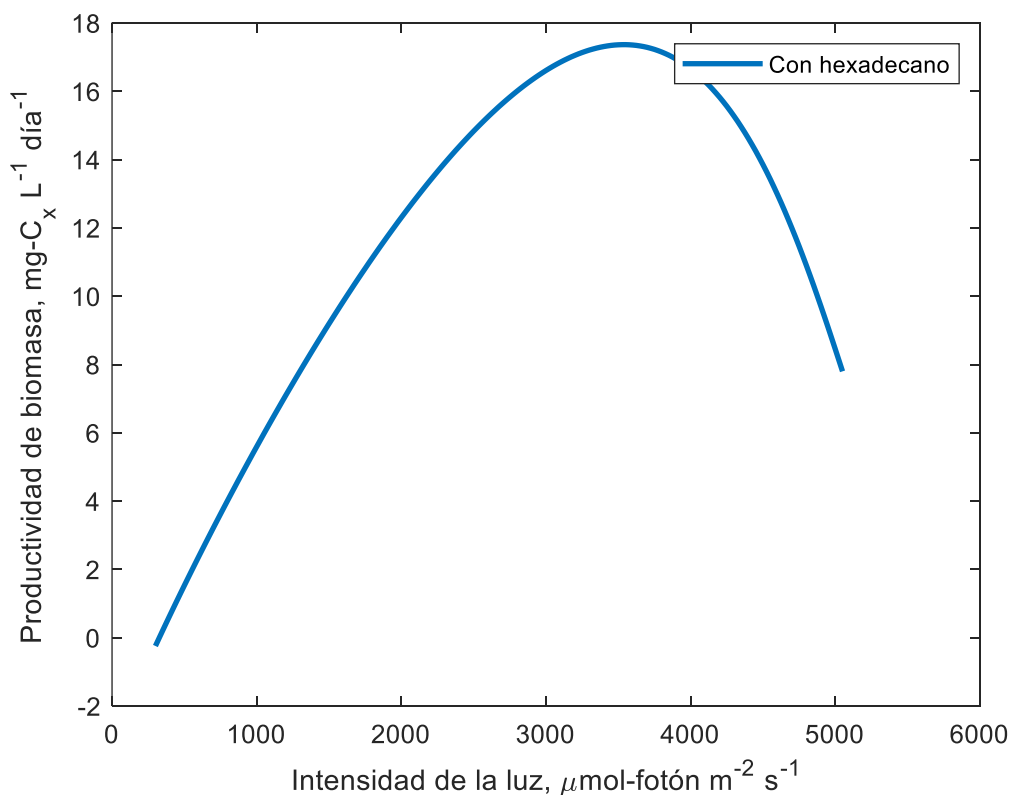


Figura 4.11.- Análisis de sensibilidad respecto a la intensidad de luz.

En el análisis de sensibilidad respecto a la profundidad de estanque (**Figura 4.12**), se observa que a menor profundidad hay mayor productividad de biomasa, esto debido a que se aprovecha mejor la luz a menor profundidad, teniéndose la productividad máxima de biomasa de $16.6493 \frac{\text{mg} - c_x}{\text{L día}}$ a 0.2 m. A mayor columna de agua es mayor la dispersión de la luz, por lo que se observa una caída drástica en la productividad de biomasa hasta alrededor de los 0.5 m.

La **Figura 4.13 a)** muestra el análisis de sensibilidad respecto al volumen de hexadecano; puede notarse que a volúmenes menores de 32 L de hexadecano la productividad de biomasa sea mayor, mientras que a volúmenes mayores a 32 L se inhibe la productividad de biomasa, observándose la productividad de biomasa máxima de $2.3944 \frac{\text{mg} - c_x}{\text{L día}}$ a los 32 L. La variación de la productividad de biomasa con respecto al volumen de hexadecano es poca, probablemente los ligeros

cambios en la productividad de biomasa al cambiar el volumen del hexadecano no sean muy sensibles con los parámetros estándares de simulación. Por lo tanto, no se puede decir que los cambios en el volumen de hexadecano tienen alto impacto en la productividad de biomasa.

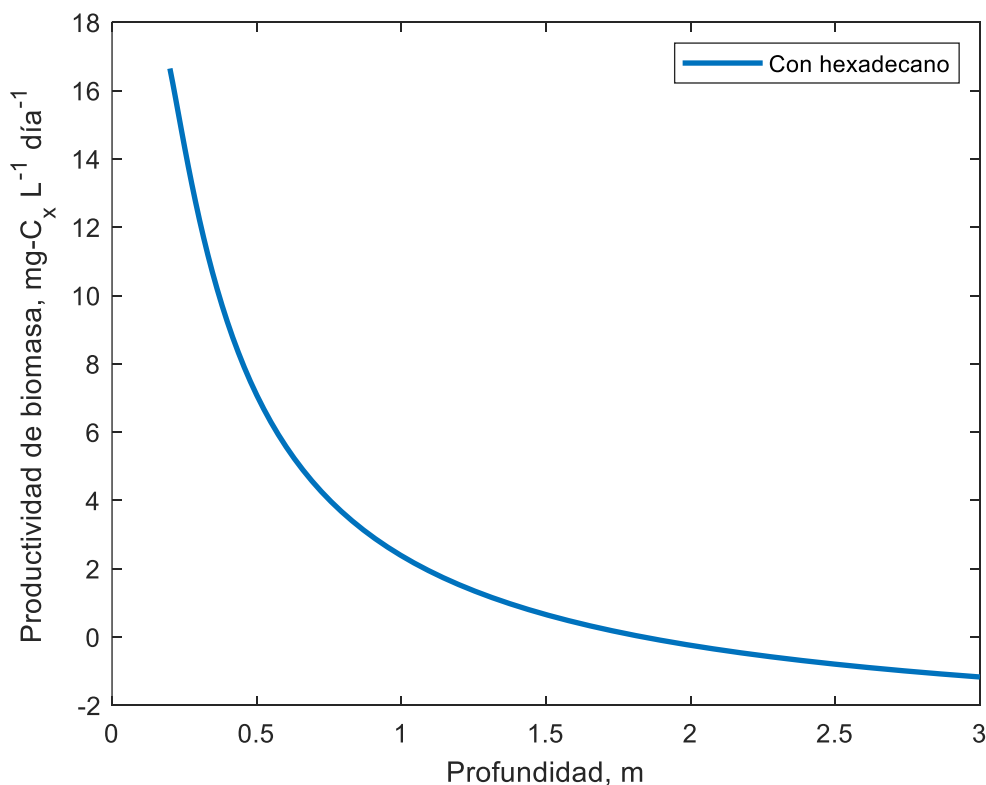


Figura 4.12.- Análisis de sensibilidad respecto a la profundidad del estanque.

La **Figura 4.13 b)** muestra el análisis de sensibilidad respecto al volumen de agua, similarmente, se vuelve a observar aumento en la productividad de biomasa al aumentar el volumen, lográndose el máximo de productividad de $2.3944 \frac{\text{mg} - c_x}{\text{L día}}$ a 1550 L, donde posteriormente, sigue un decrecimiento lento en la productividad. Al comparar este valor con el obtenido en el análisis de sensibilidad respecto al volumen de hexadecano, no se puede concluir que el volumen de agua es un parámetro impactante en la productividad de biomasa. Esta situación podría deberse a que se obtienen datos sesgados, debido a la relación que tiene la productividad con la intensidad de la luz.

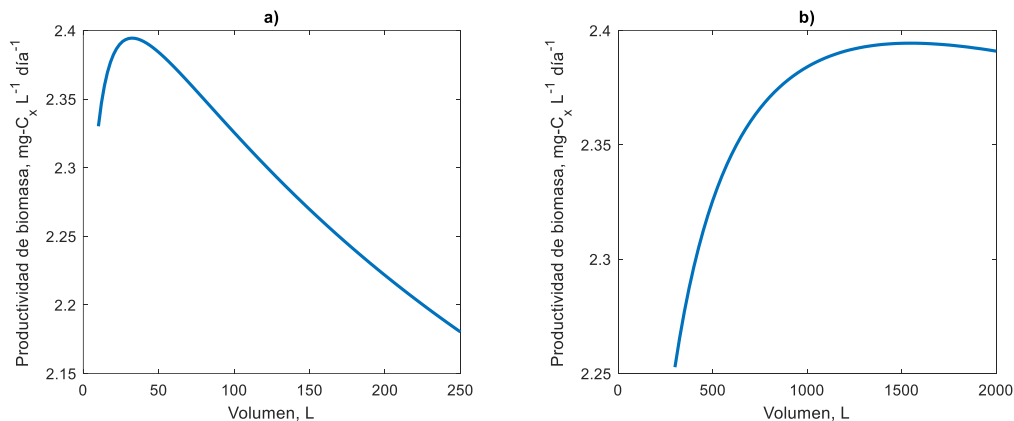


Figura 4.13.- a) análisis de sensibilidad respecto al volumen de hexadecano, b) análisis de sensibilidad respecto al volumen de agua.

En la **Figura 4.14 a)** se observa el análisis de sensibilidad respecto a la concentración inicial de microalgas, en este caso se nota que a concentraciones bajas se puede tener mayor productividad de biomasa, lográndose el máximo de $3.5035 \frac{mg - c_x}{L día}$ a la concentración inicial de 5.2469 mg/L de microalgas, para a continuación inhibirse la productividad con forme aumenta la concentración inicial. Se podría pensar que se tiene mayor productividad de biomas a concentraciones iniciales bajas porque se tiene una menor dispersión y aprovechamiento de la luz por lo que se tiene luz en exceso, siendo aprovechado por las microalgas para su reproducción/metabolismo, por lo tanto, al estar aumentando la concentración inicial de microalgas se va teniendo una mayor dispersión de la luz teniendo con ello una productividad menor a cuando la concentración inicial es menor.

En la **Figura 4.14 b)** se observa el análisis de sensibilidad respecto a las unidades de turbidez del agua, aquí se tiene una relación inversa con respecto a la productividad de biomasa, debido a que a mayor turbidez en el agua hay mayor dispersión de la luz, lo que conlleva a que disminuya su aprovechamiento, por lo que el aumentar la turbidez disminuye la productividad de biomasa; se obtiene productividad máxima de $2.3841 \frac{mg - c_x}{L día}$ a los 10 NTU, como la cantidad inicial.

En la **Figura 4.15** tenemos el análisis de sensibilidad de la presión parcial de CO₂, Podemos ver un aumento en la presión desde 0.2 hasta 0.7 kPa implica en un

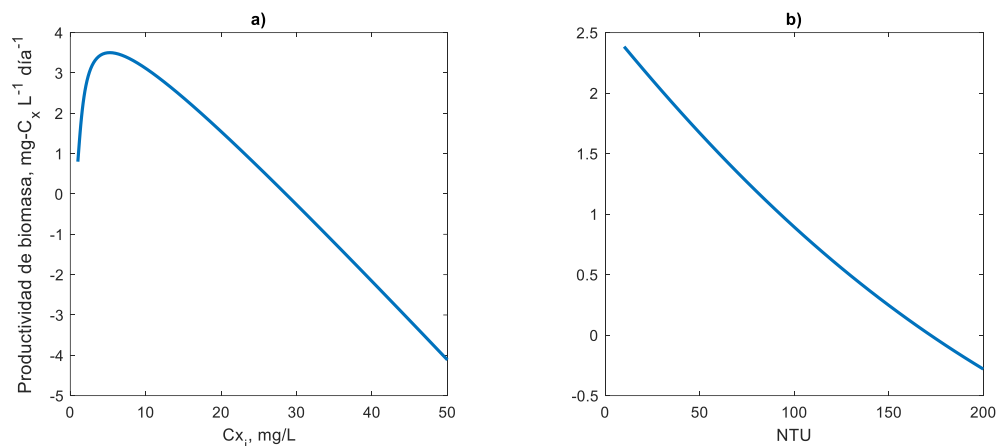


Figura 4.14.- a) Análisis de sensibilidad respecto a la concentración inicial de microalgas, b) análisis de sensibilidad de las NTU.

aumento en la productividad de biomasa, mientras que a una presión mayor a los 0.7 kPa la productividad de biomasa empieza a descender. Se tiene una productividad de biomasa máxima de $2.3942 \frac{mg - c_x}{L día}$ a 0.7 kPa.

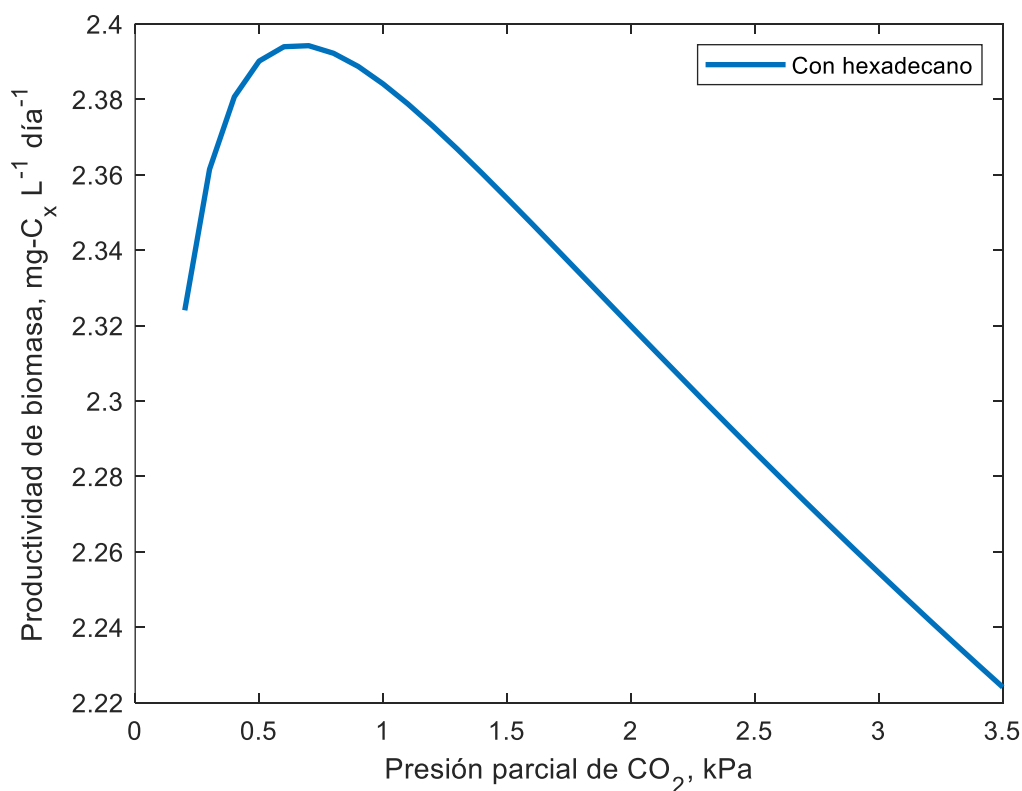


Figura 4.15.- Análisis de sensibilidad respecto a la presión de CO₂.

En las **Figura 4.16 a) y b)** se observa el análisis de sensibilidad respecto al área específica de las interfases CO₂-agua y CO₂-hexadecano, respectivamente. En ambas gráficas se puede ver que se tiene una relación positiva de la productividad de biomasa, teniendo productividad de biomasa máxima de $2.3945 \frac{mg - c_x}{L día}$, a valores de área específica de $311 m^{-1}$ y $191 m^{-1}$ de las interfases CO₂-agua y CO₂-hexadecano, respectivamente.

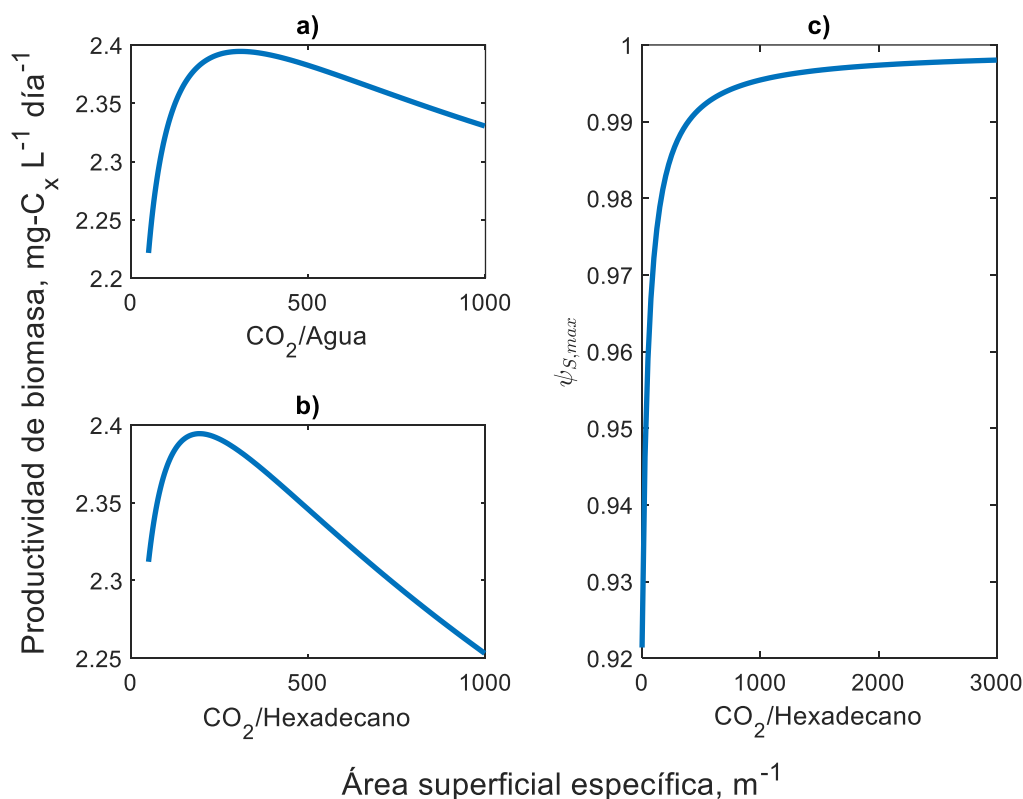


Figura 4.16.- Análisis de sensibilidad respecto al área específica de transferencia de la a) interfase CO₂/H₂O y b) la interfase CO₂/hexadecano; y c) análisis de sensibilidad de $\psi_{S,max}$ con cambios en el área específica de transferencia en la interfase CO₂/hexadecano.

En la **Figura 4.16 c)** se observa claramente el impacto que tiene el aumentar el área específica en la interfase CO₂-hexadecano, entre mayor es esta área mayor

es $\psi_{S,\max}$; con esto queda claro que la adición de una fase no acuosa, en este caso hexadecano, ayuda a aumentar la disponibilidad del CO_2 para las microalgas en el medio acuoso.

4.2.2 Índices de sensibilidad

En la **Tabla 4.3** se muestran los índices de sensibilidad de primer orden (S) y los índices de efectos totales (S_T). Como se puede ver que T , L y I_0 son los parámetros más influyentes del modelo, así como también son los de mayor índice de efectos totales; por lo tanto, son los parámetros con los que se debe tener mayor cuidado en fijar para obtener altas concentraciones de microalgas. En el caso de la temperatura, interactúa con parámetros de intensidad de la luz, los coeficientes de transferencia de masa y las constantes de Henry; mientras que L e I_0 interactúan entre sí. Por otro lado, en el resto de los parámetros exhiben índices de sensibilidad semejantes y significativos, por lo que se puede afirmar que tienen impacto en la concentración promedio y, por lo tanto, no pueden ser fijados en cualquier valor. Ahora bien, $a_{\text{CO}_2/\text{H}}$ que es el parámetro que se estaba buscando, exhibe índices de efectos totales bastante bajos, lo que indica que su interacción con otros parámetros es baja.

Tabla 4.3.- Índices de sensibilidad y de efectos totales		
Parámetro	S	S_T
T	0.6347	0.4834
L	0.5072	0.2122
I_0	0.3915	0.1220
$c_{X,0}$	0.3245	0.0138
$a_{\text{CO}_2/\text{H}}$	0.3220	0.0006
V_H	0.3215	0.0008
$a_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}}$	0.3199	0.0014
$p_{\text{CO}_2}^*$	0.3193	0.0014
V_L	0.3169	0.0006
NTU	0.3151	0.0067

Por otro lado, un análisis de sensibilidad siempre va seguido de una simplificación del modelo, donde se desprecian los parámetros menos sensibles. En este caso, como todos los índices de sensibilidad no son cercanos a 0, no se debe despreciar ningún parámetro del modelo.

4.3 EFECTO DE LA LUZ EN EL CRECIMIENTO DE LAS MICROALGAS

Se pueden ver tres tipos de comportamiento diferentes con respecto a ψ_I (**Figura 4.17**): El estado de foto inhibición, que es cuando la luz inhibe el crecimiento de las microalgas, es donde se observan tres puntos críticos, 2 son máximos y 1 mínimo. El estado estable, cuando solo hay crecimiento de microalgas y se alcanza 1 solo máximo al día. Y el estado transitorio de fotoinhibición, que es cuando los 3 puntos de inflexión están demasiado cerca entre sí, de tal manera que se observa valores superiores al resto para el factor de crecimiento debido a la luz.

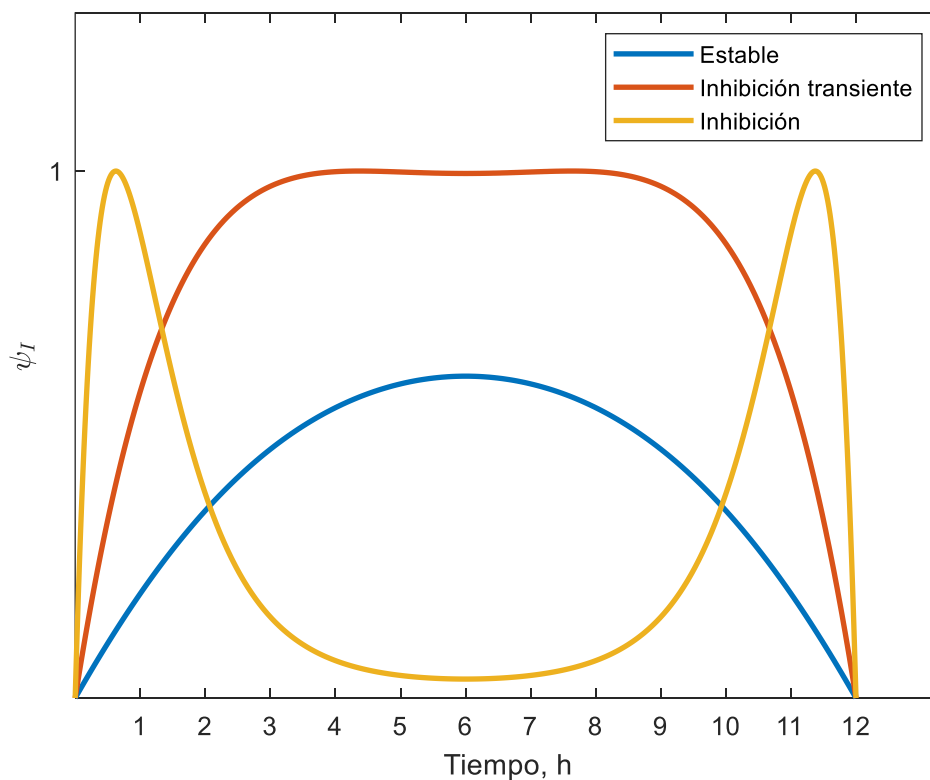


Figura 4.17.- Estados de fotosensibilidad de las microalgas.

A partir de la ecuación (2.10) y cambiando I_0 y c_X , se puede ver cómo cambia el factor de crecimiento debido a la luz promedio en un día $\langle \psi_I \rangle$ (**Figura 4.18**).

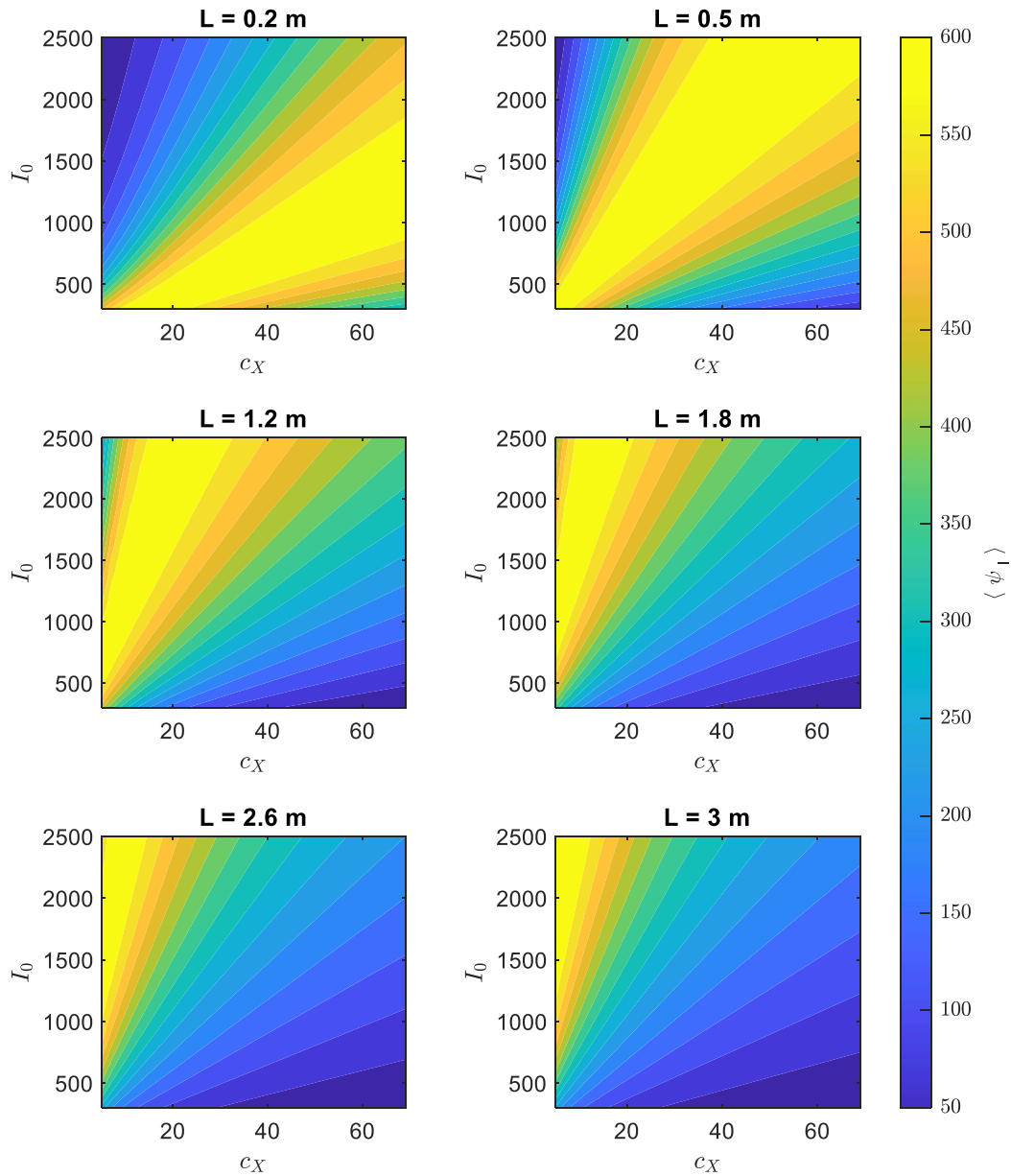


Figura 4.18.- Efecto de los cambios en la intensidad de la luz y la concentración de microalgas en el factor de crecimiento promedio diario $\langle \psi_I \rangle$.

Se observan 3 regiones, la principal es la región amarilla con altos valores de $\langle \psi_I \rangle$ que es donde se encuentra el estado transitorio de fotoinhibición, a la derecha de la región amarilla se encuentran los estados estables, mientras que a la izquierda se encuentran los estados de fotoinhibición. Como se puede ver, la región del estado transitorio de fotoinhibición se mueve al aumentar la profundidad del agua, haciendo que la región de foto inhibición sea mayor a menores profundidades, lo que tiene sentido porque al haber menos columna de agua hay menos dispersión de luz, lo que hace que haya más contacto entre las microalgas y los fotones de luz, y tienda a haber fotoinhibición si la intensidad de la luz supera a la intensidad de saturación de las microalgas. Por otro lado, tomar un punto de simulación en la región de inhibición puede implicar que no haya crecimiento de microalgas y que todas mueran, mientras que tomar un punto desde la región de fotoinhibición transitoria hacia la derecha es todo lo contrario, esperando que en este último caso la concentración de microalgas logre estabilizarse entre un solo punto para cada intensidad de luz diferente por lo que la elección de la intensidad de luz máxima y la concentración inicial de microalgas de acuerdo con la profundidad del estanque son factores determinantes a tomar en cuenta para determinar si habrá producción o no, y cuál será su concentración máxima lo que concuerda con los resultados reportados por (Cheirsilp & Torpee, 2012; Khoeyi et al., 2011; Liao et al., 2018b), como se ve en la **Figura 4.19**, para esto se requiere un análisis minucioso para poder ver las implicaciones de fijar una intensidad de luz.

Además, comparando las concentraciones finales que se pueden tener en función de la intensidad de luz máxima, resultan ser similares a las concentraciones máximas obtenidas en otros estudios en estanques de canalización abiertos, (Patel & Solanki, 2021) obtuvieron concentraciones alrededor de 1 g/L y 0.4 g/L de *Chlorella sp.* usando concentraciones de CO₂ de 2%, 5% y 10%, con intensidad de luz de 27 $\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$, mientras que (Vadlamani et al., 2019) obtuvieron concentraciones máximas en cultivos de *Chlorella sorokiniana str.* SLA-04 de alrededor de 0.55 g/L y 0.7 g/L a profundidades de 25 cm y 18 cm, respectivamente. (Ramírez-López et al., 2019) obtuvieron concentraciones de alrededor de 0.5 g/L en cultivos de *Chlorella vulgaris* UTEX 26, cultivada en compuestos nitrogenados.

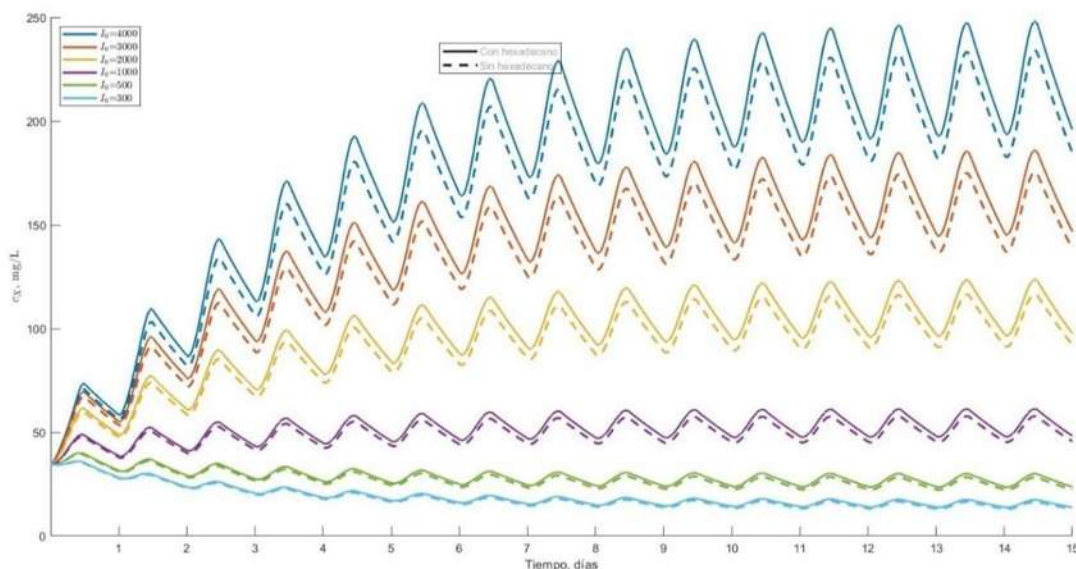


Figura 4.19.- Producción de microalgas para diferentes intensidades de luz en una columna de agua de 1 m a la misma concentración inicial de microalgas.

(Yadav et al., 2020) obtuvieron concentraciones máximas de alrededor de 0.11 g/L de cultivos de *Chlorella vulgaris* en estanques de canalización, operando por lotes y en semicontinuo usando, CO_2 de gases de combustión. Por otro lado (X. Xu et al., 2019) reportan que generalmente en cultivos abiertos se obtienen concentraciones inferiores a 1 g/L, con lo cual quedan validadas las concentraciones de biomasa obtenidas en este estudio.

4.4 ANÁLISIS DEL BIORREACTOR COMO TANQUE AGITADO EN ESTADO NO ESTACIONARIO

En la **Figura 4.20** se puede notar como al activar la salida del flujo en el día 7, después de obtener la producción de microalgas máxima, la concentración de microalgas baja a 0, esto debido a que según la ecuación (2.2) la salida, $\frac{V}{V} c_X H$, se vuelve mayor que la producción de microalgas, r_X , como se puede comprobar en la **Figura 4.21**, por lo que operar el estanque como un tanque agitado en estado no

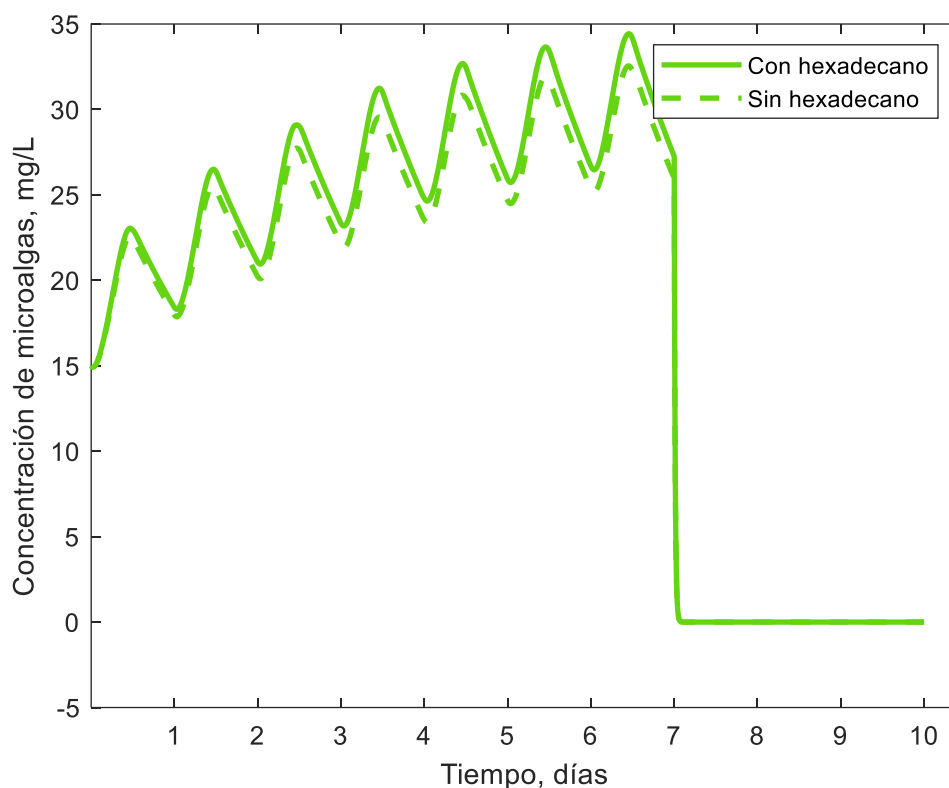


Figura 4.20.- Estanque en estado no estacionario con los parámetros estándares de crecimiento.

estacionario lo vuelve inviable, debido a que se necesitaría extraer un flujo de salida muy pequeño para poder obtener crecimiento satisfactorio de microalgas. La mejor manera es manejarlo como un sistema de biorreactor intermitente.

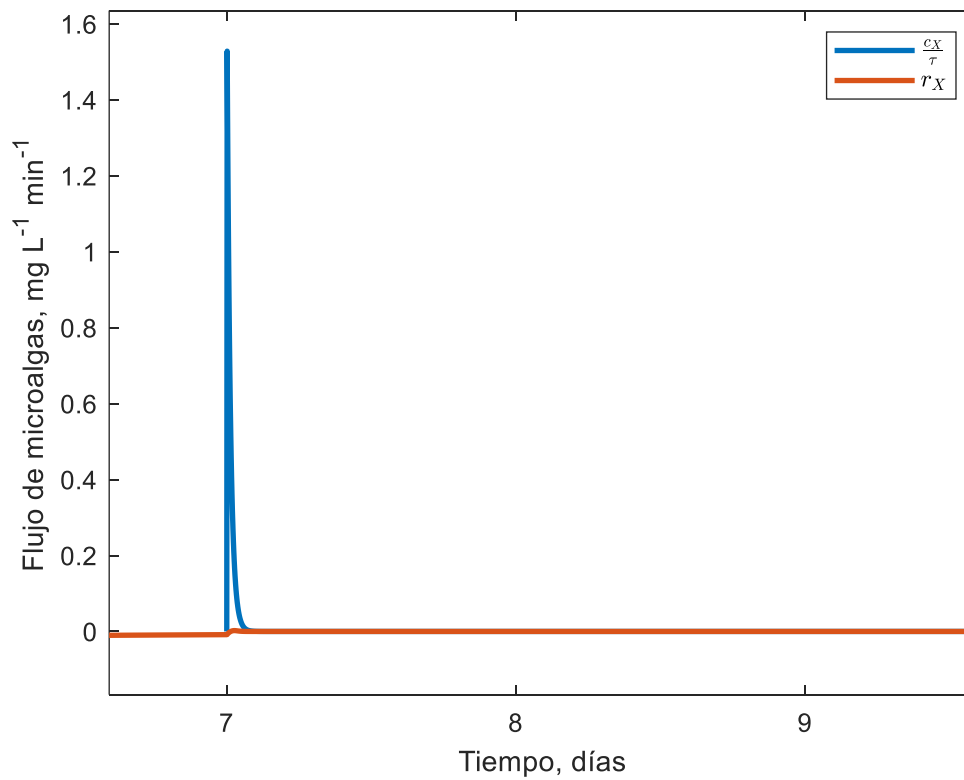


Figura 4.21.- Grafica de los flujos de entrada y salida de microalgas al y desde el estanque.

Capítulo V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

En conclusión, los resultados obtenidos muestran que el modelo es válido para sistema de cultivo abierto en adición de hexadecano como segunda fase y que su adición al medio de cultivo tiene un efecto positivo en la solubilidad del CO_2 y en aumentar la producción de microalgas. Además, los índices de sensibilidad del modelo demuestran la importancia de las áreas superficiales específicas, lo que sugiere la necesidad de un estudio experimental en que se pueda observar los fenómenos involucrados por la agitación de las burbujas de CO_2 y su impacto en las áreas superficiales específicas.

Por otro lado, la luz en el medio de cultivo tiene un alto impacto en la concentración máxima de microalgas, por lo que se debe manejar con precaución al fijar la intensidad de luz máxima debido a que el factor que la fija.

5.2 RECOMENDACIONES

- No tomar a la ligera la adición de una segunda fase al medio de cultivo. El efecto de aumentar la solubilización del CO_2 conlleva a disminuir el pH en el medio de cultivo, lo que puede inhibir, en parte, el crecimiento de las microalgas en especial si se utiliza CO_2 puro, como en este estudio. Por lo que es recomendable hacerlo a bajas concentraciones para limitar el impacto en el pH, y con ello, no obtener inhibición de la producción de microalgas.
- Tomar en cuenta los efectos de la sedimentación de las microalgas. Las concentraciones de las microalgas son mayores a las estimadas en nuestros resultados, debido a que de acuerdo con el modelo las microalgas al morir desaparecen del sistema y no permanecen en el cómo se debería esperar.
- Tener mayor precisión en la estimación de las áreas superficiales específicas por lo que se recomienda estimarlas con precisión antes de usar el modelo, de preferencia de manera experimental.
- Calcular los coeficientes de transferencia de masa en presencia de las microalgas para tomar en cuenta los posibles efectos de ellas.
- Investigar el impacto de la agitación por parte de las burbujas de CO_2 en el área superficial específica de la segunda no acuosa de manera experimental. Dependiendo de la agitación del CO_2 se deben tener cambios en el

comportamiento de la fase no acuosa por lo que es de esperarse que su área superficial específica cambie.

REFERENCIAS BIBLOGRÁFICAS

- Becker, E. (1994). Large-scale cultivation. Microalgae: Biotechnology and Microbiology. En *Cambridge University Press*
- Bello, M., Ranganathan, P., & Brennan, F. (2017). Dynamic modelling of microalgae cultivation process in high rate algal wastewater pond. *Algal Research*, 24, 457–466. <https://doi.org/10.1016/J.ALGAL.2016.10.016>
- Bricaud, A., Babin, M., Morel, A., & Claustre, H. (1995). Variability in the chlorophyll-specific absorption coefficients of natural phytoplankton: analysis and parameterization. *Journal of Geophysical Research*, 100(C7), 13321–13332. <https://doi.org/10.1029/95jc00463>
- Cao, X., Xi, Y., Liu, J., Chu, Y., Wu, P., Yang, M., Chi, Z., & Xue, S. (2019). New insights into the CO₂-steady and pH-steady cultivations of two microalgae based on continuous online parameter monitoring. *Algal Research*, 38, 101370. <https://doi.org/10.1016/J.ALGAL.2018.11.021>
- Caperon, J., & Smith, D. F. (1978). Photosynthetic rates of marine algae as a function of inorganic carbon concentration. *Limnology and Oceanography*, 23(4), 704–708. <https://doi.org/10.4319/LO.1978.23.4.0704>
- Carneiro, M. L. N. M., Pradelle, F., Braga, S. L., Gomes, M. S. P., Martins, A. R. F. A., Turkovics, F., & Pradelle, R. N. C. (2017). Potential of biofuels from algae: Comparison with fossil fuels, ethanol and biodiesel in Europe and Brazil through life cycle assessment (LCA). En *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 73, pp. 632–653). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.152>
- Cheirsilp, B., & Torpee, S. (2012). Enhanced growth and lipid production of microalgae under mixotrophic culture condition: Effect of light intensity, glucose concentration and fed-batch cultivation. *Bioresource Technology*, 110, 510–516. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.01.125>
- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25(3), 294–306. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2007.02.001>
- Chisti, Y. (2008). Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends in Biotechnology*, 26(3), 126–131. <https://doi.org/10.1016/J.TIBTECH.2007.12.002>
- Crovetto, R. (2009). Evaluation of Solubility Data of the System CO₂–H₂O from 273 K to the Critical Point of Water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(3), 575. <https://doi.org/10.1063/1.555905>

- Darda, S., Papalas, T., & Zabaniotou, A. (2019). Biofuels journey in Europe: Currently the way to low carbon economy sustainability is still a challenge. En *Journal of Cleaner Production* (Vol. 208, pp. 575–588). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.147>
- Dumont, É. (2019). Mass transport phenomena in multiphasic gas/water/NAP systems. En *Advances in Chemical Engineering* (Vol. 54, pp. 1–51). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2018.12.001>
- Geider, R. J. (1987). Dependencia de la luz y la temperatura de la proporción de carbono a clorofila en microalgas y cianobacterias: implicaciones para la fisiología y el crecimiento del fitoplancton. En *El nuevo fitólogo* (Vol. 106). WileyNew Phytologist Trust. <https://doi.org/10.2307/2434683>
- Goldberg, E. D. (1974). *Marine chemistry* (Vol. 5). Harvard University Press.
- Graaf, G. H., Smit, H. J., Stamhuis, E. J., & Beenackers, A. A. C. M. (1992). Gas-Liquid Solubilities of the Methanol Synthesis Components in Various Solvents. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 37(2), 146–158. https://doi.org/10.1021/JE00006A004/ASSET/JE00006A004.FP.PNG_V03
- Harun, R., Singh, M., Forde, G. M., & Danquah, M. K. (2010). Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(3), 1037–1047. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2009.11.004>
- Haynes, W. M. (2014). CRC Handbook of Chemistry and Physics,. En D. R. Lide & T. J. Bruno (Eds.), *June 4* (95a ed.). CRC Press.
- James, S. C., Janardhanam, V., & Hanson, D. T. (2013). Simulating pH effects in an algal-growth hydrodynamics model(1). *Journal of Phycology*, 49(3), 608–615. <https://doi.org/10.1111/JPY.12071>
- Jansen, M. J. W. (1999). Analysis of variance designs for model output. *Computer Physics Communications*, 117(1–2), 35–43. [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(98\)00154-4](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(98)00154-4)
- Jiménez-García, G., & Maya-Yescas, R. (2019). Mathematical modeling of mass transport in partitioning bioreactors. *Advances in Chemical Engineering*, 54, 53–74. <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2019.01.001>
- Khoeyi, Z. A., Seyfabadi, J., & Ramezanpour, Z. (2011). Effect of light intensity and photoperiod on biomass and fatty acid composition of the microalgae, *Chlorella vulgaris*. *Aquaculture International* 2011 20:1, 20(1), 41–49. <https://doi.org/10.1007/S10499-011-9440-1>

- Kordač, M., & Linek, V. (2008). Dynamic Measurement of Carbon Dioxide Volumetric Mass Transfer Coefficient in a Well-Mixed Reactor Using a pH Probe: Analysis of the Salt and Supersaturation Effects. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(4), 1310–1317. <https://doi.org/10.1021/IE0711776>
- Lee, J. M. (2001). *Biochemical Engineering*. Prentice-Hall Inc.
- Ley, A. C., & Mauzerall, D. C. (1982). Absolute absorption cross-sections for Photosystem II and the minimum quantum requirement for photosynthesis in *Chlorella vulgaris*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 680(1), 95–106. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(82\)90320-6](https://doi.org/10.1016/0005-2728(82)90320-6)
- Liao, Q., Chang, H. X., Fu, Q., Huang, Y., Xia, A., Zhu, X., & Zhong, N. (2018a). Physiological-phased kinetic characteristics of microalgae *Chlorella vulgaris* growth and lipid synthesis considering synergistic effects of light, carbon and nutrients. *Bioresource Technology*, 250, 583–590. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.11.086>
- Liao, Q., Chang, H. X., Fu, Q., Huang, Y., Xia, A., Zhu, X., & Zhong, N. (2018b). Physiological-phased kinetic characteristics of microalgae *Chlorella vulgaris* growth and lipid synthesis considering synergistic effects of light, carbon and nutrients. *Bioresource Technology*, 250, 583–590. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.11.086>
- Mayo, A. W. (1997). Effects of temperature and pH on the kinetic growth of unialga *Chlorella vulgaris* cultures containing bacteria. *Water Environment Research*, 69(1), 64–72. <https://doi.org/10.2175/106143097X125191>
- Megard, R. O. (1972). PHYTOPLANKTON, PHOTOSYNTHESIS, AND PHOSPHORUS IN LAKE MINNETONKA, MINNESOTA. *Limnology and Oceanography*, 17(1), 68–87. <https://doi.org/10.4319/lo.1972.17.1.0068>
- Melis, A. (2009). Solar energy conversion efficiencies in photosynthesis: Minimizing the chlorophyll antennae to maximize efficiency. *Plant Science*, 177(4), 272–280. <https://doi.org/10.1016/J.PLANTSCI.2009.06.005>
- Muñoz, R., Daugulis, A. J., Hernández, M., & Quijano, G. (2012). Recent advances in two-phase partitioning bioreactors for the treatment of volatile organic compounds. *Biotechnology Advances*, 30(6), 1707–1720. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2012.08.009>
- Najafi, G., Ghobadian, B., & Yusaf, T. F. (2011). Algae as a sustainable energy source for biofuel production in Iran: A case study. En *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 15, Issue 8, pp. 3870–3876). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.010>

- Nikkhou, F., Keshavarz, P., Ayatollahi, S., Jahromi, I. R., & Zolghadr, A. (2014). Evaluation of interfacial mass transfer coefficient as a function of temperature and pressure in carbon dioxide/normal alkane systems. *Heat and Mass Transfer* 2014 51:4, 51(4), 477–485. <https://doi.org/10.1007/S00231-014-1429-7>
- Patel, H. B., & Solanki, H. A. (2021). Optimization of the Growth and Performance of Several Cynobacteria Species in a Pilot Scale Raceway Pond for CO₂ Bio-Sequestration. *International Journal of Scientific Research in Science and Technology*, 8(6), 497–509. <https://doi.org/10.32628/IJSRST218676>
- Pires, J. C. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Martins, F. G., & Simões, M. (2012). Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: Engineering aspects and biorefinery concept. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3043–3053. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2012.02.055>
- Quinn, J. C., Hanif, A., Sharvelle, S., & Bradley, T. H. (2014). Microalgae to biofuels: Life cycle impacts of methane production of anaerobically digested lipid extracted algae. *Bioresource Technology*, 171, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.037>
- Ramírez-López, C., Perales-Vela, H. V., & Fernández-Linares, L. (2019). Biomass and lipid production from *Chlorella vulgaris* UTEX 26 cultivated in 2 m³ raceway ponds under semicontinuous mode during the spring season. *Bioresource Technology*, 274, 252–260. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.11.096>
- Richmond, A., & Becker, E. W. (2018). Handbook of Microalgal Mass Culture (1986). En *Handbook of Microalgal Mass Culture (1986)* (Richmond,). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203712405>
- Rocha-Rios, J., Quijano, G., Thalasso, F., Revah, S., & Muñoz, R. (2011). Methane biodegradation in a two-phase partition internal loop airlift reactor with gas recirculation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(3), 353–360. <https://doi.org/10.1002/jctb.2523>
- Saltelli, A., Ratto, M., Andres, T., Campolongo, F., Cariboni, J., Gatelli, D., Saisana, M., & Tarantola, S. (2008). Global sensitivity analysis: The primer. *Global Sensitivity Analysis: The Primer*, 1–292. <https://doi.org/10.1002/9780470725184>
- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(8), 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>
- Sirajunnisa, A. R., & Surendhiran, D. (2016). Algae – A quintessential and positive resource of bioethanol production: A comprehensive review. En *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews* (Vol. 66, pp. 248–267). Pergamon.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.024>
- Smith, R. A. (1980). The theoretical basis for estimating phytoplankton production and specific growth rate from chlorophyll, light and temperature data. *Ecological Modelling*, 10(3–4), 243–264. [https://doi.org/10.1016/0304-3800\(80\)90062-9](https://doi.org/10.1016/0304-3800(80)90062-9)
- Tang, D., Han, W., Li, P., Miao, X., & Zhong, J. (2011). CO₂ biofixation and fatty acid composition of *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa* in response to different CO₂ levels. *Bioresource Technology*, 102(3), 3071–3076. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.10.047>
- Tyn, M., & Calus, W. (1975). Estimating liquid molal volume. *Processing*, 21(4), 16–17.
- Vadlamani, A., Pendyala, B., Viamajala, S., & Varanasi, S. (2019). High Productivity Cultivation of Microalgae without Concentrated CO₂ Input. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(2), 1933–1943. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04094>
- Volckaert, D., Wuytens, S., & Langenhove, H. van. (2014). Two phase partitioning membrane bioreactor: A novel biotechnique for the removal of dimethyl sulphide, n-hexane and toluene from waste air. *Chemical Engineering Journal*, 256, 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.033>
- Welch, M. J., Lifton, J. F., & Seck, J. A. (1969). Tracer studies with radioactive oxygen-15. Exchange between carbon dioxide and water. *Journal of Physical Chemistry*, 73(10), 3351–3356. https://doi.org/10.1021/J100844A033/ASSET/J100844A033.FP.PNG_V03
- Xu, X., Gu, X., Wang, Z., Shatner, W., & Wang, Z. (2019). Progress, challenges and solutions of research on photosynthetic carbon sequestration efficiency of microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110, 65–82. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.04.050>
- Xu, Y., Peng, H., Yang, Y., Zhang, W., & Wang, S. (2014a). A cumulative eutrophication risk evaluation method based on a bioaccumulation model. *Ecological Modelling*, 289, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2014.07.006>
- Xu, Y., Peng, H., Yang, Y., Zhang, W., & Wang, S. (2014b). A cumulative eutrophication risk evaluation method based on a bioaccumulation model. *Ecological Modelling*, 289, 77–85. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLMODEL.2014.07.006>

- Yadav, G., Dubey, B. K., & Sen, R. (2020). A comparative life cycle assessment of microalgae production by CO₂ sequestration from flue gas in outdoor raceway ponds under batch and semi-continuous regime. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120703. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.120703>
- Zhu, K., Yao, C., Liu, Y., & Chen, G. (2020). Theoretical approach to CO₂ absorption in microreactors and reactor volume prediction. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 150. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107904>