



S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“DESARROLLO DE UN MULTISENSOR
INFRARROJO NO DISPERSIVO PARA UN PROTOTIPO
DE MEDICIÓN DE GASES EN SEDIMENTOS”**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PRESENTA:
EDGAR OSCAR SERRANO NUÑEZ**

**No. CONTROL:
0828M0984**

**DIRECTOR:
DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN**

**CO-DIRECTOR
M.I.E. FÉLIX FERNANDO DE HOYOS VÁZQUEZ**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO DE 2018



Metepec, Méx., 08/agosto/2018

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-792-/2018

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. EDGAR OSCAR SERRANO NÚÑEZ
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE.**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "DESARROLLO DE UN MULTISENSOR INFRARROJO NO DISPERSIVO PARA UN PROTOTIPO DE MEDICIÓN DE GASES EN SEDIMENTOS" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Educación, Integridad y Ciencia

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
**DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

JLGR/magj



Metepec, Méx., 07/agosto/2018

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

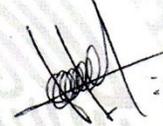
DEPI-395-781/2018

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "Desarrollo de un multisensor infrarrojo no dispersivo para un prototipo de medición de gases en sedimentos", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta el C. Edgar Oscar Serrano Núñez, con número de control 0828M0984 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE


DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑODE LEÓN
DIRECTORA DE TESIS


DR. FÉLIX FERNANDO DE HOYOS VÁZQUEZ
CO-DIRECTOR DE TESIS


DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS
REVISOR

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN


DR. ISAÍAS DE LA ROSA GÓMEZ
REVISOR


DRA. MARÍA DEL CONSUELO HERNÁNDEZ BERRIEL
REVISORA



AGRADECIMIENTOS

A dios por brindarme una vida llena de oportunidades, aprendizajes y sobre todo felicidad. Por los momentos difíciles, que siempre ha estado a mi lado como fortaleza y esperanza.

A mis padres, Oscar Serrano y Elvia Nuñez, por su apoyo incondicional en todo momento. Por el sacrificio y esfuerzo constante, por los consejos y enseñanzas que han forjado mi camino. Pero sobre todas las cosas agradezco el infinito amor que me han dado a lo largo de mi vida.

Agradezco a la Doctora María del Carmen Carreño, por todo el apoyo que me brindo, por haber compartido sus conocimientos, consejos y sobre todo su esfuerzo dedicado mi crecimiento profesional.

Al Maestro Félix Fernando de Hoyos Vázquez por su apoyo durante los muestreos realizados para la elaboración de la tesis y por su atención en la asesoría y revisión de este trabajo.

De manera muy atenta agradezco a los Doctores: Marcos José Solache Ríos, Isaías de la Rosa Gómez y a la doctora María del Consuelo Hernández Berriel por su atención en la revisión y conclusión del presente trabajo.

Especial agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada que me permitió realizar mis estudios de maestría.

Al personal del LIIA, que proporcionó materiales y equipos necesarios para realizar los análisis correspondientes que se presentan en este trabajo.

A mis familiares y amigos que durante mis estudios me apoyaron de manera incondicional para lograr este gran anhelo.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar un multisensor infrarrojo no dispersivo (NDIR) para la medición de gases *in situ* en sedimentos. Los gases de interés ambiental en el desarrollo del sensor son el dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y amoníaco (NH_3). Se estudiaron los espectros infrarrojos de los gases con el objetivo de conocer las características adecuadas de los filtros infrarrojos como son el ancho de banda (BW) y longitud de onda central (CWL). Para conocer el volumen del sensor y los límites de detección de concentración de gases del sensor (SPAN) se realizaron pruebas con sedimentos del río Lerma. El volumen del sensor y del sistema de extracción se determinaron con la producción de biogás bajo la metodología de la actividad metanogénica específica (AME) y extracción por ultrasonido, mientras que los valores de SPAN se definieron en base a los resultados de concentraciones de gases obtenidas por cromatografía. El diseño del experimento se ajustó con filtros de gel de sílice con indicador de humedad para eliminar interferencias de vapor de agua que puedan generar interferencias en la medición de volumen. Las muestras de sedimentos se caracterizaron previamente en cuanto a demanda química de oxígeno (DQO), sólidos totales (ST), sólidos volátiles totales (SVT) y pH. La primera etapa hizo uso de la metodología de la AME durante los 2 primeros muestreos y en el último muestreo se hizo uso del medidor de volumen diseñado para este trabajo. Los resultados obtenidos de volumen de biogás fueron mayores en el primer muestreo donde se obtuvo un total de 814 mL, mientras que en el segundo y tercer muestreo fue de 351 mL y 401 mL. El volumen obtenido con el sistema de extracción por ultrasonido fue de 12.02 mL el cual justifica el volumen del sensor que se ajusta a 2.23 ml y los valores de SPAN se ajustan a los resultados de concentraciones máximas de los gases. La calibración de los valores SPAN para cada gas son: $\text{CH}_4 = 73.5 \text{ mV}$, $\text{NH}_3 = 32 \text{ mV}$ y para el $\text{CO}_2 = 30.5 \text{ mV}$. Con estos resultados se procedió a diseñar los circuitos del sensor y acondicionamiento de señal, para los detectores termopilas, del termistor NTC, y el circuito de potencia del emisor de IR. Finalmente se realizaron pruebas preliminares de medición de gases en las cuales se aplicó el algoritmo de Lambert-Beer.

ÍNDICE

	Página	
1	Introducción	1
2	Marco teórico	2
2.1	Generación de gases en sedimentos	2
2.2	Gases de efecto invernadero en ecosistemas acuáticos	3
2.2.1	Dióxido de carbono	4
2.2.2	Metano	4
2.3	Factores que influyen en la generación de GEI en sedimentos	6
2.4	Amoniacó	8
2.5	Absorción infrarroja	9
2.6	Análisis de gases	11
2.6.1	Clasificación de los métodos de medición	11
2.6.2	Criterios de selección de equipos de medición	13
2.7	Técnicas para la medición de gases	15
2.7.1	Absorción Infrarroja no dispersiva	15
2.7.2	Cromatografía	21
2.7.3	Polarografía	22
2.7.4	Detector de ionización de llama	23
2.7.5	Ecuación ideal de Lambert-Beer para absorción de gas NDIR	24
3	Método	29
3.1	Espectros IR de CO ₂ , CH ₄ y NH ₃	30
3.2	Bandas de absorción para cada gas	30
3.3	Selección del BW	30

3.4	Cumplimiento de las características	30
3.5	Selección de los filtros IR	31
3.6	Desarrollo del sensor	31
4	Resultados	32
4.1	Espectros infrarrojos de los gases	32
4.1.1	Dióxido de carbono	32
4.1.2	Amoniaco	33
4.1.3	Metano	33
4.2	Comparación de los espectros infrarrojos de los gases	34
4.3	Anchos de banda	34
4.4	Desarrollo del sensor	36
4.4.1	Experimentación con los sedimentos del río Lerma para definir las características del sensor	44
4.4.2	Experimento 1: Producción de gases a partir de los sedimentos del río Lerma	46
4.4.3	Experimento 2: Producción de gases a partir de los sedimentos del río Lerma	51
4.4.4	Extracción de gases disueltos del sedimento inicial y de los reactores al finalizar el experimento AME por medio de ultrasonido	54
4.4.5	Cromatografía de gases de las muestras de los experimentos	56
4.4.6	Cálculo de volúmenes y concentraciones reales de los tres experimentos	60
4.4.7	Modificación al experimento de la AME	62
4.5	Cálculo de la actividad metanogénica específica	64
4.6	Diseño y fabricación del acondicionador de señal y algoritmo de programación para el sensor de gases	68

4.6.1	Primera etapa del circuito acondicionador de señal para detectores termopilas, acondicionador de señal del termistor NTC y circuito de potencia para el emisor de IR	69
4.6.2	Respuesta en frecuencia de 0.5 Hz, acondicionadores de señal (primera etapa) y controlador de emisor de luz IR	74
4.6.3	Segunda etapa del circuito de acondicionamiento de señales para el multisensor con el uso del circuito integrado LMP91051	76
4.6.4	Algoritmo de programación para el Microcontrolador MSP430F5529	78
4.7	Pruebas preliminares del multisensor y primera etapa, con el algoritmo de Lambert-Beer	83
5	Conclusiones	87
6	Referencias	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
2.1	Vibraciones moleculares	10
2.2	Absorción infrarroja no dispersiva	16
2.3	Longitud de onda	17
2.4	Ancho de banda	18
2.5	Espectro IR del metano	18
2.6	Ley de Lambert	19
2.7	Ley de Beer	20
2.8	Sensor analizador de oxígeno polarográfico	23
2.9	Detector de ionización de llama	24
2.10	Absorbancia típica para kl	25
3.1	Diagrama de flujo de las actividades del proyecto	29
4.1	Espectro infrarrojo del CO_2	32
4.2	Espectro infrarrojo del NH_3	33
4.3	Espectro infrarrojo del CH_4	34
4.4	Comparación de los espectros infrarrojos de los gases	35
4.5	Banda de absorción seleccionada del espectro infrarrojo del CO_2	36
4.6	Detectores termófilos y fuente IR	37
4.7	Características del encapsulado TO39 modificado y orden de patillaje	39
4.8	Circuito eléctrico equivalente del detector -A-S1.5-2-Kr-D2 /E1/ 3357/ 10350	40
4.9	Características del encapsulado TO39 modificado para la fuente de IR y orden de patillaje	41

4.10	Gráficas de porcentaje de emisividad y distribución angular	42
4.11	Diseño del sensor de gases para CH ₄ , CO ₂ y NH ₃	42
4.12	Equipo para la fabricación del sensor y otros accesorios del sistema	43
4.13	Maquinado de la carcasa del sensor de gases	43
4.14	Sensor de gases CH ₄ , CO ₂ y NH ₃	44
4.15	Punto de muestreo del Río Lerma	45
4.16	Medición de actividad metanogénica por desplazamiento	47
4.17	Experimento AME1 con 3 reactores	48
4.18	Volumen desplazado en el tiempo en el reactor anaerobio 1	49
4.19	Volumen desplazado en el tiempo en el reactor anaerobio 2	49
4.20	Volumen desplazado en el tiempo en el reactor anaerobio 3	50
4.21	Experimento AME2 con 4 reactores anaerobios	51
4.22	Volumen desplazado durante 270 horas en el reactor anaerobio 1	52
4.23	Volumen desplazado durante 270 horas en el reactor anaerobio 2	52
4.24	Volumen desplazado durante 270 horas en el reactor anaerobio 3	53
4.25	Volumen desplazado en el tiempo en el reactor anaerobio 4	53
4.26	Recipiente de extracción de gases	54
4.27	Sistema de extracción de gases con ultrasonido	55
4.28	Tubos de ensayo con muestras de gases	55
4.29	Cromatógrafo de gases Agilent 7890B	56

4.30	Gráficas de los resultados de cromatografía del primer experimento AME1	57
4.31	Gráficas de los resultados de cromatografía del segundo experimento AME2	57
4.32	Gráficas de los resultados de cromatografía de extracciones de gases disueltos con ultrasonido	58
4.33	Sistema de generación y captación de biogás utilizado en los experimentos	63
4.34	Medición de biogás producido	63
4.35	Gráfica del experimento 1 y puntos de trazado de la pendiente	65
4.36	Gráfica del experimento 2 y puntos de trazado de la pendiente	67
4.37	Acondicionador de señal para cada detector termofilico	70
4.38	Acondicionador de señal para el termistor NTC	71
4.39	Circuito completo de los acondicionadores de señal	72
4.40	Diseño de circuito impreso (a) y desarrollo del circuito impreso de la primera etapa	73
4.41	Montaje del circuito acondicionador de señal primera etapa en el sensor multigases	73
4.42	Circuito de potencia de la fuente de IR JSIR350-5-BL-R-D3.6-0-0	74
4.43	Respuesta de la primera etapa de acondicionamiento de señal, detectores de CH ₄	75
4.44	Respuesta de la primera etapa de acondicionamiento de señal, detectores de NH ₃	75
4.45	Respuesta de la primera etapa de acondicionamiento de señal, detectores de CO ₂	76
4.46	Segunda etapa del acondicionador de señal para el sistema de detección de gases CH ₄ , CO ₂ , NH ₃ y termistor	77

NTC

4.47	Diseño del circuito impreso de la segunda etapa	78
4.48	Tiempos para adquisición de valores máximos y mínimos	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
2.1	División de la región infrarroja del espectro	9
4.1	Parámetros específicos de los filtros infrarrojos para detección de gases	37
4.2	Características del detector infrarrojo TS4x200B-A-S1.5-2-Kr-D2/E1/3357/10350	38
4.3	Características de la fuente infrarroja de IR JSIR350-4-AL-R-D6.0-0-0	40
4.4	Parámetros fisicoquímicos de los sedimentos muestreados	45
4.5	Composición de la solución de nutrientes recomendados para el ensayo AME	47
4.6	Resumen estadístico de las concentraciones de gases obtenidas en el primer experimento	59
4.7	Resumen estadístico de concentraciones de gases obtenidas en el segundo experimento	59
4.8	Determinación de las relaciones de diluciones por reactor	61
4.9	Cálculo de los volúmenes de gases generados, disueltos y concentraciones reales	61
4.10	Volumen de biogás y concentraciones promedio de gases del tercer experimento	63
4.11	Factores de conversión de gramos de DQO a mililitros de CH ₄ bajo diferentes temperaturas y a una presión de 1 atm	65
4.12	Valores para calibración CERO	83
4.13	Valores para calibración SPAN	83
4.14	Respuesta del sensor con gas de prueba para CH ₄ y CO ₂	85

1. INTRODUCCIÓN

La determinación de gases tiene gran importancia en diversos campos como puede ser medicina, medioambiente, biología, agricultura, seguridad en el trabajo, defensa, transporte o industria, así en la industria automovilística, aeroespacial o minera.

En el mercado no se encuentran sensores que sean capaces de analizar gases en muestras de sedimentos, por lo que el presente proyecto tiene por objetivo desarrollar un sensor infrarrojo no dispersivo (NDIR), que se pueda adaptar a un instrumento de medición de gases con instrumentación sencilla y portátil que posibilite el análisis in situ, en tiempo real y que simplifique todo el proceso analítico.

Los gases de interés para ser estudiados son gases responsables del efecto invernadero, como el dióxido de carbono y el metano. Se contempla el estudio de amoníaco debido a es perjudicial al ecosistema acuático.

El presente trabajo también ayudará al estudio de la generación de estos gases en los sedimentos en cualquier cuerpo de agua, con el fin de conocer el impacto que generan las emisiones de gases de efecto invernadero provenientes de los sedimentos.

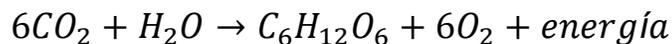
Para el desarrollo del sensor se estudiaron los espectros infrarrojos de los gases para conocer en que regiones del espectro infrarrojo se pueden detectar. Conocer las bandas de absorción de los gases es de importancia para la selección de filtros infrarrojos adecuados para el sensor.

La selección de los filtros es una parte importante en el desarrollo del prototipo del sensor, seleccionar los filtros adecuados garantiza que realmente se detectan y cuantifican correctamente estos gases de interés.

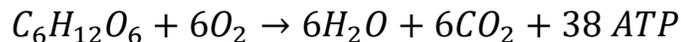
2. MARCO TEÓRICO

2.1 Generación de gases en sedimentos

Los cuerpos de agua presentan un activo intercambio de gases con la atmósfera. El O₂ y CO₂ son los gases más importantes en el agua: el primero, producto de la fase lumínica de la fotosíntesis y el segundo, producto de la fase oscura de la fotosíntesis. En la fase lumínica se producen reacciones químicas con la ayuda de la luz solar, la clorofila capta esta luz y provoca el rompimiento de la molécula de agua separando el hidrógeno del oxígeno, por lo tanto el oxígeno en cuerpos acuáticos proviene en mayor proporción de la actividad fotosintética como resultado de la fotólisis del agua



Por el contrario, en los procesos de respiración las moléculas orgánicas se oxidan con oxígeno para obtener energía para el desarrollo de los procesos vitales.



En este proceso se consume oxígeno y se desprende CO₂ y agua; por lo tanto, si los microorganismos liberan CO₂ como producto final de la respiración celular, las concentraciones de CO₂ en el agua aumentan y causan que el pH disminuya, mientras que cuando los microorganismos fotosintéticos absorben CO₂, las concentraciones de CO₂ en el lago disminuyen y provocan un aumento del pH. Este tipo de actividad biológica cambia la química del agua y es propia de un ecosistema que ha perdido su equilibrio a causa de la eutrofización o enriquecimiento de materia orgánica (Roldán G., 2008).

Los sedimentos constituyen la parte más profunda de los humedales, en éstos la materia orgánica, nutrientes y material añadido se deposita incrementándose con el tiempo. Esta situación propicia que los cuerpos acuáticos se vuelvan más

superficiales, se cubran de vegetación y que el crecimiento del sedimento sea de varios mm/año.

El estado químico de compuestos como carbono (C), nitrógeno (N), fósforo (P), azufre (S) y otros elementos se ven afectados por el grado de contaminación de los sedimentos. El C llega como materia orgánica, si se dispone de O₂ la materia orgánica se descompone en CO₂ y en ausencia de oxígeno se descompone en CH₄, gases que pueden difundirse en la atmósfera y contribuir a los gases de efecto invernadero (GEI). El N llega a los humedales en la materia orgánica o por escorrentías en forma de nitratos. Cuando la materia orgánica se descompone en ausencia de oxígeno se produce amonio mediante el proceso llamado amonificación; si el oxígeno se encuentra disponible el amonio es oxidado a NO³⁻ por las bacterias quimioautotróficas. Por su parte el P llega a los sedimentos y restos vegetales sin producir cambios de valencia durante los procesos microbianos (Keddy, 2010).

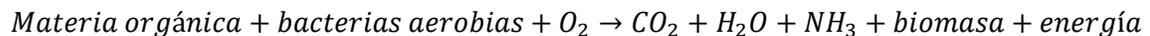
2.2 Gases de efecto invernadero en ecosistemas acuáticos

El efecto invernadero se conoce como la absorción que realiza la atmósfera de la radiación térmica emitida por la tierra y océanos, la cual es irradiada nuevamente hacia la tierra incrementando la temperatura de la superficie de la misma, proceso natural que permite que en la tierra exista vida. Sin embargo las actividades humanas, principalmente la quema de combustibles fósiles y la tala de bosques, han intensificado el efecto invernadero natural provocando el calentamiento global. Dentro de los gases de efecto invernadero más importantes se encuentran el CO₂, CH₄, y N₂O (Le Treut *et al.*, 2007).

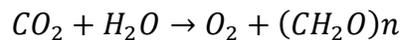
Los ecosistemas acuáticos son una fuente importante de emisiones de gases de efecto invernadero, las cuales están reguladas en gran parte por la calidad en la columna de agua, el ciclo de descomposición y acumulación de la materia orgánica en el ecosistema, que a su vez se ve afectada por la descomposición vegetal y su posterior acumulación en el sedimento (McKee *et al.*, 2002).

2.2.1 Dióxido de carbono

El dióxido de carbono (CO₂) es el medio de transferencia de carbono más rápido de la naturaleza; es fijado naturalmente por los organismos fotosintéticos y es devuelto a la atmósfera a través de la respiración. El CO₂ es el principal gas de efecto invernadero de origen antropogénico, su concentración se ha elevado al menos 100 ppm desde la era pre-industrial. El CO₂ es un gas soluble en agua transportado en la columna de agua, el sedimento y en la atmósfera mediante procesos de difusión, así como también puede evolucionar a partir de los sedimentos por medio de burbujes. Parte del carbono orgánico afluente a los lagos y humedales procedente de las cuencas, es respirado como CO₂ hacia la atmósfera y en el caso de los cuerpos eutrofizados, a pesar de la alta producción primaria natural (generación de fitoplancton) que vía fotosíntesis podría consumir CO₂, éstos pueden ser fuentes netas de carbono (Huttunen *et al.*, 2003). El proceso de producción de CO₂ se resume en la siguiente reacción:



Como cualquier proceso bioquímico la fotosíntesis se representa por una ecuación global, que en este caso resume una reacción de óxido-reducción en la que el H₂O cede electrones (en forma de hidrógeno) para la reducción del CO₂ a glúcidos (CH₂O)_n, con liberación de O₂. La fijación de CO₂ por fotosíntesis está representada por la siguiente ecuación (Maldonado, 2004):



2.2.2 Metano

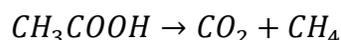
El metano (CH₄) es el principal producto de la digestión anaerobia de materia orgánica, es producido por fuentes naturales y antropogénicas. Los humedales son la principal fuente natural de CH₄ y la producción de energía, el manejo y disposición de

residuos, la ganadería, la agricultura y la quema de biomasa son fuentes antropogénicas (Denman *et al.*, 2007).

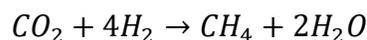
Las fuentes de CH₄ atmosférico son principalmente de origen biológico (70-80%) y los humedales son considerados como importantes fuentes emisores de este gas, contribuyendo con el 40-55% de las emisiones anuales globales (Bodelier and Laanbroek, 2004).

La emisión de metano a la atmosfera en los humedales no sólo depende de la metanogénesis sino también de la oxidación y el transporte del sedimento a la atmosfera (Tauchnitz *et al.*, 2008). La producción de CH₄ se obtiene bajo condiciones altamente reducidas por distintas bacterias que dependiendo del sustrato que utilizan se dividen en los siguientes grupos fisiológicos (Torres, *et al.*, 2005)

Grupo I: Pertenece a este grupo de microorganismos el género Methanosaeta el cual se caracteriza por producir metano utilizando exclusivamente acetato como sustrato, de acuerdo a la siguiente reacción:



Grupo II: Incluye géneros de bacterias como Methanobacterium, Methanobrevibacter y methanogenium, los cuales se caracterizan por producir metano a partir de hidrógeno y dióxido de carbono.

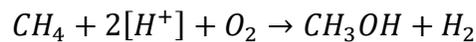


Grupo III: Comprende los géneros bacterianos Methanlobus y Methanococcus, que producen metano a partir de compuestos metilados como el metanol y las metilaminas.



Grupo IV: Comprende al género methanosarcina capaz de producir metano a partir acetato, hidrógeno y compuestos metilados. Por otra parte se encuentra la oxidación de metano, proceso que ocurre en presencia moderada de oxígeno (oxidación aerobia) y en ausencia de oxígeno (oxidación anaerobia). La oxidación aerobia se produce por bacterias de los géneros Methylococcus, Methylomonas y bacterias nitrificantes como Nitrosomonas Europea y Nirocococcus Oceanus. Las bacterias metanotróficas son abundantes en la columna de agua, en la interface aerobia del sedimento – agua.

La oxidación aerobia se ve representada mediante la siguiente ecuación:



Por su parte, la oxidación anaerobia se realiza principalmente en los humedales por varios grupos de Archaea, en la zona de transición de reducción de sulfato y metanogénesis y se ve representada mediante la siguiente ecuación:



La eutrofización de cuerpos hídricos incrementa la producción primaria autóctona, lo que genera ausencia de O_2 y consecuentemente pueden predominar los procesos biológicos anaerobios, aumentando así la generación de CH_4 (Liikanen and Martikainen, 2003).

2.3 Factores que influyen en la generación de GEI en sedimentos

Existen diversos factores fisicoquímicos que afectan la producción de GEI en sedimentos de cuerpos acuáticos, razón por la cual es necesaria la caracterización del suelo y del agua en los estudios, para entender su función en la

liberación/absorción de gases y realizar una correcta evaluación del papel de estos humedales en su emisión.

En el sedimento de los humedales prevalecen diversas condiciones bióticas y abióticas. Los procesos microbianos que afectan la producción de GEI son regulados por muchos parámetros incluyendo la disponibilidad del oxígeno, temperatura del sedimento, potencial redox del sedimento (Eh), pH, y disponibilidad de fuentes C y N (Bauza *et al.*, 2002).

El oxígeno: su disponibilidad influye en la producción de estos gases, disminuyendo la liberación de CH₄, aumentando vía nitrificación la producción del N₂O y oxidando el carbono orgánico a CO₂ (Liikanen y Martikainen, 2003).

Temperatura: muchos autores coinciden en que la temperatura es un factor que incrementa la velocidad de producción de CH₄, cuando la fuente de materia orgánica es suficiente y su efecto puede ser cuantificado mediante la ecuación de Arrhenius (Chapman *et al.*, 1996).

Potencial Redox (Eh): Es considerado uno de los principales factores que afectan la emisión de gases en ecosistemas de humedales. Algunos investigadores deducen la producción de gases en sus modelos matemáticos básicamente del cálculo del Eh a través de las ecuaciones de Nerst y de Michaelis-Menten (Li, 2000). La reducción del potencial de oxidación, por ejemplo, en los sitios donde la vegetación es eliminada puede producir incremento en la emisión de metano, ya que la destrucción de la vegetación interrumpe el transporte de oxígeno al interior del sedimento a través del sistema de rizomas, alterando el Eh (Giani *et al.*, 1996).

Los sulfatos: tienen un efecto negativo sobre la producción de metano (Yi Lu *et al.*, 1999), la presencia de sulfatos puede actuar por dos mecanismos: a) el metano es consumido por las bacterias sulfato-reductoras; b) la sulfato-reducción y la metanogénesis compiten por los donadores de electrones disponibles y en algunos

ecosistemas la sulfato-reducción se correlaciona significativamente con el Eh (Alongi *et al.*, 1999).

2.4 Amoniac

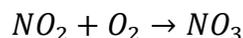
El amonio es producido principalmente por la descomposición del material orgánico que contiene nitrógeno bajo condiciones aeróbicas (en la presencia de oxígeno) y anaeróbicas (en la ausencia de oxígeno), los cuales son descompuestos principalmente por bacterias.

Cuando aumentan los niveles de amonio en el cuerpo de agua, también ocurre una disminución del número de bacterias nitrificadoras, en el sedimento. En la presencia de oxígeno (proceso aeróbico especialmente), la nitrificación del amonio ocurre a través de dos pasos:

Nitrosomas.



Nitrobacter



Este proceso de nitrificación es más rápido a pH de 7 a 8 y temperatura desde 25 a 35 °C. Por el contrario, bajo condiciones anaeróbicas el proceso se hace más lento y se puede acumular amonio, siendo usadas muchas bacterias en lugar de oxígeno, como receptores terminales de electrones en la respiración:



A este proceso se le denomina desnitrificación de nitrato (Rivera, 2017).

2.5 Absorción Infrarroja

La región infrarroja del espectro está comprendida entre las longitudes de onda de 700 a 10^6 nm. Tanto por razones instrumentales como por las características de la interacción de la radiación con la materia, se divide en tres zonas: infrarrojo próximo (NIR, NearInfrared), infrarrojo medio (MIR, MiddleInfrared) e infrarrojo lejano (FIR, FarInfrared). En la tabla 2.1 las regiones espectro infrarrojo (Douma, 2014).

Tabla 2.1. División de la región infrarroja del espectro

Región	Longitud de onda (nm)	Origen de la absorción
NIR	700 - 2500	Bandas de combinación de vibraciones moleculares fundamentales
MIR	2500 - 50000	Vibraciones moleculares fundamentales
FIR	50000 - 10^6	Rotaciones moleculares

La espectroscopia Infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración.

Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces (Cubillas., *et al.* 2005).

En la figura 2.1 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

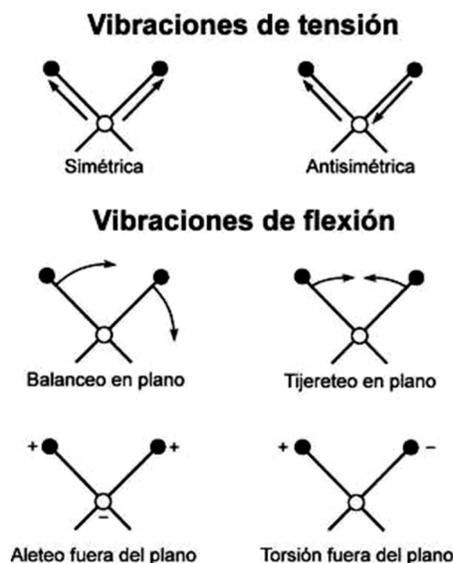


Figura 2.1. Vibraciones moleculares (Arriourtua *et al.*, 2006).

En principio, cada molécula presenta un espectro infrarrojo (IR) característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo (Arriourtua *et al.*, 2006).

En el espectro infrarrojo de una molécula intervienen únicamente aquellos modos de vibración que modifican el momento dipolar de la molécula durante el movimiento de oscilación vibracional. Las moléculas diatómicas homonucleares no absorben radiación infrarroja debido a que no tienen momento dipolar permanente ($\mu_e = 0$) pues la distribución electrónica del enlace es simétrica respecto del centro del enlace. Al vibrar la molécula su momento sigue siendo $= 0$, por lo tanto no hay absorción de radiación electromagnética, porque no hay dipolo oscilante (Universidad Pablo Olavide, 2017).

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la

molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción (Arriourtua *et al.*, 2006).

2.6 Análisis de gases

El fin primordial del análisis de gases, es el de determinar el valor y comportamiento de los diferentes gases presentes en los sedimentos de un cuerpo de agua y relacionarlos con su calidad de agua. Con un análisis de gases, además es posible determinar las emisiones de gases que se generan en dicho cuerpo.

De los valores que el analizador suministra, se puede comenzar a diagnosticar cuáles sistemas se encuentran funcionando fuera de especificaciones o con ajustes imprecisos, verificando los niveles que están muy altos o muy bajos (Bentley, 1993).

2.6.1 Clasificación de los métodos de medición

Los métodos de medición de concentración de gases se pueden clasificar de diferentes maneras:

2.6.1.1 Modo de operación

Métodos discontinuos. Son, en términos generales, métodos manuales para los cuales la toma de muestra y el análisis se realizan por separado.

Pueden existir mediciones discontinuas que pueden realizarse con equipos automáticos tanto en la toma de muestra como en el análisis de laboratorio.

Métodos continuos o automáticos. Típicamente involucran equipamientos automáticos en un lugar fijo que realiza ambos procesos, toma de muestra y análisis (Bentley, 1993).

2.6.1.2 Métodos físico-químicos

Químicos-físicos. El contaminante sufre una transformación química y el producto de la reacción se determina por una técnica analítica apropiada.

Físicos. Se mide una propiedad física, o su variación, para cada contaminante en forma selectiva, sin que se produzcan cambios en la composición de la muestra de aire (Heywood, 1998).

2.6.1.3 Volumen de medición

Métodos puntuales. La muestra de gas se toma en forma continua en un punto determinado y se hace pasar ésta por el detector. La mayoría de los equipos actualmente disponibles se basan en este concepto. Los sensores necesitan una cantidad finita de aire contaminado antes que puedan responder y un intervalo de tiempo finito antes que pueda ser observado un valor de la concentración. Se necesita un equipo para cada contaminante.

Métodos zonales. Miden la concentración promedio de los contaminantes directamente en una sección de la atmósfera, a través de la pérdida de intensidad de un haz de luz por absorción molecular de los contaminantes. Se pueden medir simultáneamente todos los gases que tengan valores suficientemente diferentes de longitud de onda de absorción (Heywood, 1998).

2.6.1.4 Métodos de referencia o equivalencia

Métodos de referencia. Son dados para las mediciones de cada uno de los gases contaminantes más importantes y se los considera de referencia para determinar el cumplimiento de las normas. Generalmente son métodos manuales, pocos automatizados y que requieren la colección de muestra por un tiempo discreto relativamente largo.

Métodos equivalentes. Se han desarrollado equipos de medición continua o automáticos que permiten obtener datos en forma prácticamente continua (intervalo de medición de un minuto) y conectados “en línea” con el centro de información, lo cual es sumamente útil para detectar accidentes y actuar en forma inmediata. Deben pasar una prueba que determine que son adecuados frente a los métodos de referencia, la cual es realizada por instituciones autorizadas. Han sido desarrollados solo para los contaminantes más importantes (Mendoza, 2006).

2.6.2 Criterios de selección de equipos de medición

Se deben tener en cuenta parámetros técnicos como: selectividad, especificidad, sensibilidad, exactitud, facilidad de calibración del instrumento, disponibilidad de gases de calibración, volumen de gas necesario para la determinación, tiempo de respuesta del instrumento y parámetros operacionales como: disponibilidad de los sensores, mantenimiento, porcentaje de intervalo de tiempo fuera de operación, equipamiento adicional necesario, mano de obra especializada requerida para operación y mantenimiento.

En términos generales, hay ciertos parámetros técnicos y operacionales que deben ser considerados al evaluar la aptitud y utilidad de una técnica analítica o un equipo de medición (Maldonado, 2004).

2.6.2.1 Parámetros técnicos

Selectividad: indica el grado de independencia de interferencias del método.

Especificidad: indica el grado de interferencias en la determinación.

Sensibilidad: tasa o amplitud del cambio de la lectura del instrumento con respecto a los cambios de los valores característicos de la calidad del aire.

Exactitud: grado de acuerdo o semejanza entre el valor real o verdadero y el valor medio o medido. Depende tanto de la especificidad del método, como de la exactitud de la calibración; esta última depende de la disponibilidad de estándares primarios y de la forma como es calibrado el equipo. Denota en qué manera están ausentes errores por predisposición o sesgo, o por azar.

Precisión o reproducibilidad de las medidas: grado de acuerdo o semejanza entre los resultados de una serie de mediciones, aplicando un método bajo condiciones pre-descritas y el valor medio de las observaciones.

Volumen de gas necesario para la determinación: depende del comportamiento de las concentraciones de sustancias a medir.

Tiempo de respuesta del instrumento: corresponde al tiempo necesario para que el monitor responda a una señal dada, o sea el período transcurrido desde la entrada del contaminante al instrumento de medición hasta la emisión del valor de la medición.

Se suelen distinguir dos partes: a) tiempo de retraso, aquel en que se alcanza el 10 % del cambio final en el instrumento de lectura, b) tiempo decrecimiento o caída, durante el cual se pasa del 10 % al 90 % del cambio final en el instrumento de lectura (Bentley, 1993).

2.6.2.2 Parámetros operacionales

- Disponibilidad de los sensores
- Mantenimiento.
- Porcentaje de intervalo de tiempo fuera de operación.
- Equipamiento adicional necesario.
- Mano de obra especializada requerida para operación y mantenimiento.

2.7 Técnicas para la medición de gases

Para realizar la medición de la presencia de gases en el ambiente se pueden utilizar las técnicas descritas a continuación.

2.7.1 Absorción infrarroja no dispersiva

Un sensor de infrarrojo no dispersivo (o sensor NDIR, por sus siglas en inglés, Non Dispersive Infrared Detector) es un simple dispositivo espectroscópico de uso frecuente como detector de gas (Figura 2.2) (Wong, 2013).

Este sensor es usado principalmente, para determinar las concentraciones de CO, CO₂ e hidrocarburos como propano y hexano. Hace uso del principio que las

moléculas de gas absorben bandas discretas de energía infrarroja. La radiación infrarroja, se hace pasar a través de una celda conteniendo el gas de muestra que se desea analizar, y la absorción cuantitativa de energía por el gas, es medida por un detector apropiado en el fotómetro no dispersivo. Se utiliza un doble haz de radiación infrarroja que pasa a través de dos celdas, una es la de medición llena con el gas de muestra y la otra, de referencia, llena con un gas no absorbente. En la primera, hay absorción del componente a medir y en la segunda, no hay absorción. Una rueda interruptora, permite que el haz llegue alternativamente al detector. El detector, consiste en dos compartimientos separados por un diafragma a los que llega la radiación no absorbida en las celdas, llenos con el mismo tipo de gas que se analiza. Este absorbe la energía radiante del haz (mayor, en la parte que recibe el haz que pasó por la celda de referencia), aumentando su temperatura y ejerciendo una presión sobre el diafragma. La modulación producida por la rueda interruptora, produce variación periódica de presión en la cámara. Estas señales son detectadas y convertidas a señal eléctrica (Hodgkinson., *et al.* 2013).

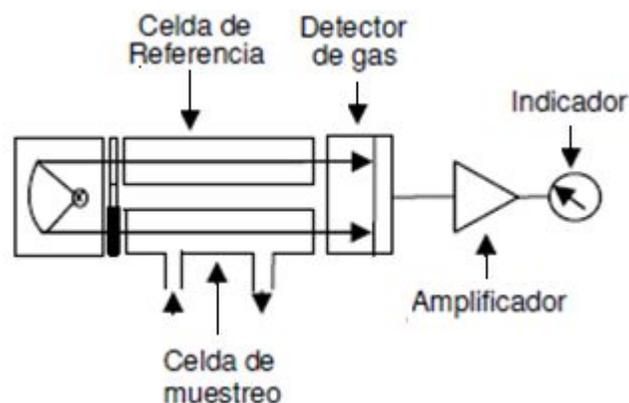


Figura 2.2. Absorción infrarroja no dispersiva (Maldonado, 2004).

El presente proyecto se centra en el desarrollo de un NDIR por lo que se especifican las características básicas en su desarrollo como son los filtros infrarrojos.

El detector de gas está compuesto por filtros infrarrojos que permiten el paso con ciertas propiedades, suprimiendo o atenuando la luz restante. Los filtros ópticos más comunes son los filtros de color, es decir, aquellos que sólo dejan pasar luz de una

determinada longitud de onda. Si se limitan a atenuar la luz uniformemente en todo el rango de frecuencias se denominan filtros de densidad neutra (Hakonen, 2010).

Los conceptos que se deben tomar en cuenta al seleccionar los filtros y al diseñar el prototipo son los siguientes.

Longitud de onda (λ): Es la distancia desde cualquier punto en la onda hasta el punto correspondiente en la siguiente onda (Figura 2.3). En general se mide en micrómetros o nanómetros (Yurkanis, 2008).

Ancho de banda (BW): Se define como el intervalo de longitudes de onda de radiación saliente de la rendija de salida de una fuente de radiación medida en la mitad de un pico del flujo radiante detectado (f_0), (Figura 2.4) (Castañeda, 2015).

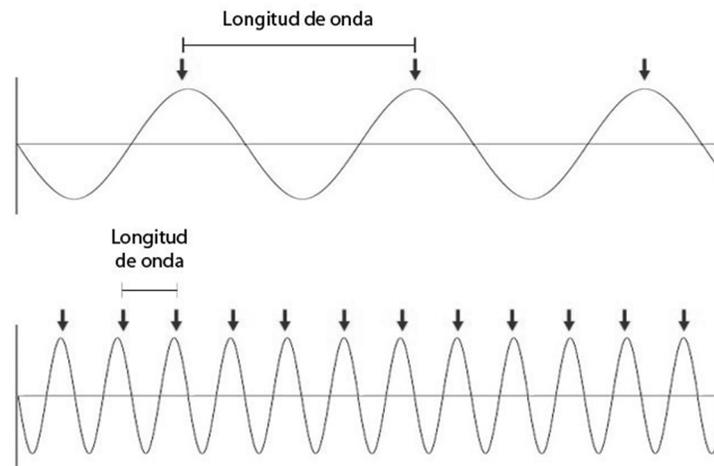


Figura 2.3. Longitud de onda.

Frecuencia (ν): Se define como la cantidad de crestas de onda que pasan por determinado punto en un segundo (Yurkanis, 2008).

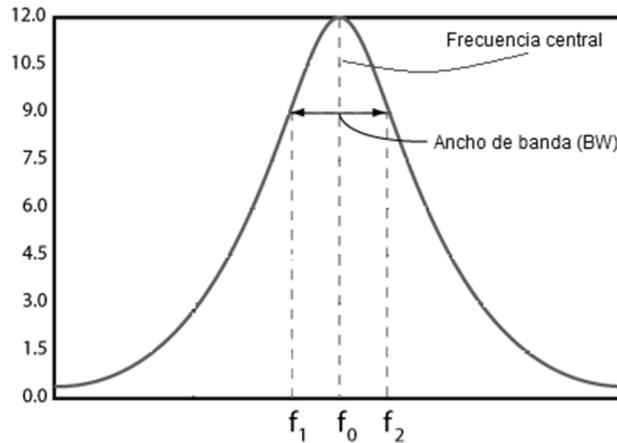


Figura 2.4. Ancho de banda

Espectro infrarrojo: Un espectro infrarrojo se obtiene haciendo pasar la radiación infrarroja a través de una muestra de un compuesto; y se obtiene una gráfica del porcentaje de la transmitancia de la radiación en función del número de onda (o de la longitud de onda) de la radiación transmitida. En la figura 2.5 se puede observar un ejemplo de espectro IR (Yurkanis, 2008).

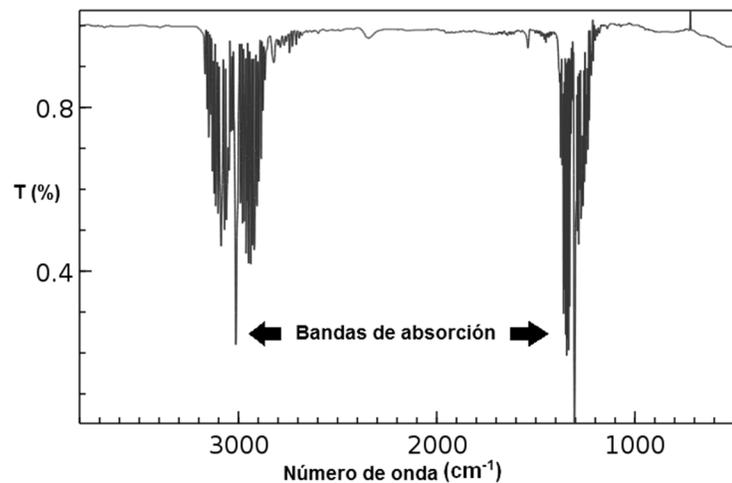


Figura 2.5. Espectro IR del metano.

Bandas de absorción: Son los picos en dirección hacia abajo en espectro IR. Cada pico representa absorción de energía. En la figura 2.5 se presenta un ejemplo de bandas de absorción (Castañeda, 2015).

Ley de Lambert: Esta ley establece que cuando pasa luz monocromática por un medio homogéneo, la disminución de la intensidad del haz de luz incidente es proporcional al espesor del medio (B), lo que equivale a decir que la intensidad de la luz transmitida disminuye exponencialmente al aumentar aritméticamente el espesor del medio absorbente (Figura. 2.6):

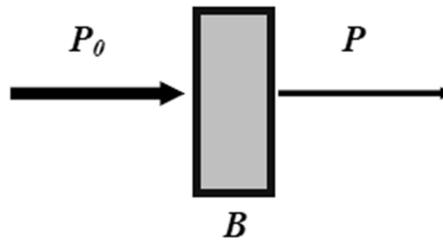


Figura 2.6. Ley de Lambert

La siguiente relación matemática da cuenta de esta ley:

$$P/P_0 = e^{-kb}$$

Donde:

Po: Intensidad de la luz incidente

P: Intensidad de la luz transmitida

b: Espesor del medio absorbente

k: Constante, cuyo valor depende de la naturaleza del soluto, de la longitud de onda de la luz incidente, del espesor del medio absorbente y de la naturaleza del medio.

Ley de Beer: La intensidad de un haz de luz monocromática disminuye exponencialmente al aumentar aritméticamente la concentración de la sustancia absorbente, cuando este haz pasa a través de un medio homogéneo (Figura. 2.7).

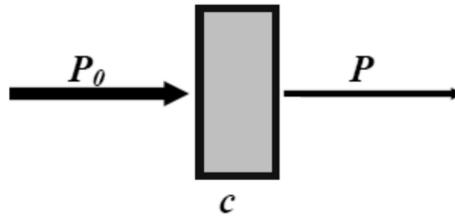


Figura 2.7. Ley de Beer

La relación matemática que da cuenta de esta ley se muestra a continuación:

$$P/P_0 = e^{-k'c}$$

Donde:

P_0 : Intensidad de la luz incidente

P : Intensidad de la luz transmitida

c : Concentración de la solución

k' : Constante, cuyo valor depende de la naturaleza del soluto, de la longitud de onda de la luz incidente, de la concentración de la solución, y frecuentemente, de la naturaleza del medio.

Ambas leyes se combinan en una sola, generando la Ley de Lambert-Beer (Neira, 2010).

$$\log \frac{P_0}{P} = (a)(b)(c)$$

También se puede expresar como:

$$A = (a)(b)(c)$$

Finalmente:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T$$

Donde:

a: Absortividad

b : Longitud o espesor del medio (longitud de la cubeta)

c: Concentración de la solución

$P/P_0 = T$: Transmitancia

La Ley de Lambert-Beer, considera la relación entre el poder de radiación de la luz incidente y el de la transmitida, en función tanto de la longitud de paso óptico como de la concentración de la especie absorbente, esta ley permite corregir la dependencia de la concentración y otros factores operacionales al comparar distintos compuestos y sirve como base de todas las determinaciones cuantitativas prácticas (Arévalo, 2006).

2.7.2 Cromatografía

El hecho que distingue la cromatografía gaseosa o líquida de otros métodos físicos o químicos de separación es que dos fases mutuamente inmiscibles, son puestas en contacto; una fase es estacionaria y la otra móvil. Las dos fases se eligen de forma tal que los componentes de la muestra que se quiere analizar se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la estacionaria. Una muestra introducida en la fase móvil es llevada a través de una columna (múltiple) conteniendo una fase estacionaria distribuida. Especies en la muestra, son sometidas a repetidas interacciones (particiones) entre la fase móvil y la estacionaria. Al final del proceso, emergen

componentes separados en función de la diferencia de interacción con la fase estacionaria. El componente menos retardado emerge primero. El componente más fuertemente retenido emerge último (Dräger, 2008).

La columna de separación, es el corazón de la cromatografía. Provee versatilidad en los tipos de análisis que pueden realizarse. Esta versatilidad, debido a la amplia elección de materiales para las fases estacionaria y móvil, hace posible separar las moléculas que difieren levemente en sus propiedades físicas y químicas. La fase móvil puede ser un gas o un líquido, mientras que la fase estacionaria puede ser solamente líquida o sólida. Cuando la fase móvil es un gas, se denomina cromatografía gaseosa y cuando la fase móvil es un líquido, cromatografía líquida (Maldonado, 2004).

2.7.3 Polarografía

También llamada electroquímica. Es usada para analizar el contenido de O_2 en el gas. El método se basa en el principio que los gases pueden ser reducidos a diferentes potenciales de voltaje. De los gases normalmente encontrados en el gas de escape, el O_2 es reducido en el potencial más bajo y puede por lo tanto ser medido rápidamente. El analizador consta de dos unidades básicas, un sensor y un amplificador. El sensor (Figura 2.8) consta de un cátodo de oro aislado y un ánodo de plata, entre los cuales se aplica un voltaje de 0.8 voltios. El ánodo, es eléctricamente conectado al cátodo por un gel de cloruro de potasio. El montaje completo es separado de la muestra por una membrana de teflón permeable al gas.

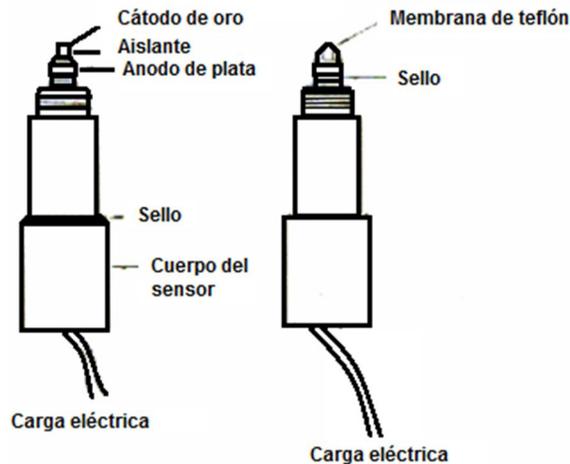


Figura 2.8. Sensor analizador de oxígeno polarográfico (Maldonado, 2004).

En operación, el sensor es colocado en la corriente de muestra y el oxígeno se difunde a través de la membrana de teflón y es reducido por los 0.8 voltios, en el cátodo. Esta reducción causa un flujo de corriente el cual es proporcional a la presión parcial del oxígeno en la muestra (Maldonado, 2004).

2.7.4 Detector de ionización de llama

El detector de ionización de llama, es usado para medir el contenido de hidrocarburos totales de mezcla compleja de hidrocarburos. La técnica de medición por ionización de llama se basa en la medición de los iones de una muestra de gas determinado que son formados durante la combustión de hidrógeno. En una cámara de ionización, la nube de iones formados es extraída aplicando un campo eléctrico, vía electrodos, produciendo una corriente eléctrica. Esta corriente es aproximadamente proporcional al caudal de masa del gas, proporcional a su concentración. Es necesario realizar una calibración con muestra patrón.

El detector de ionización de llama, consiste de una cámara de combustión (Figura 2.9). A través de una boquilla o tobera se introduce hidrógeno puro (combustible), y por un tubo que rodea la tobera aire atmosférico (oxidante) para la combustión. La llama de hidrógeno (2660°C) produce una pequeña densidad de iones (valor cero) en

la ausencia de la muestra de gas. Los electrodos necesarios para la extracción de la nube de iones son dispuestos cerca de la llama. La misma tobera puede ser usada como uno de los electrodos. Se emplea un amplificador sensible a corriente continua para lograr una señal de amplitud adecuada. Por una entrada adicional se introduce en la tobera el gas demuestra. Para mediciones continuas se debe mantener constante la temperatura y el caudal de la muestra de gas (Dräger, 2008).

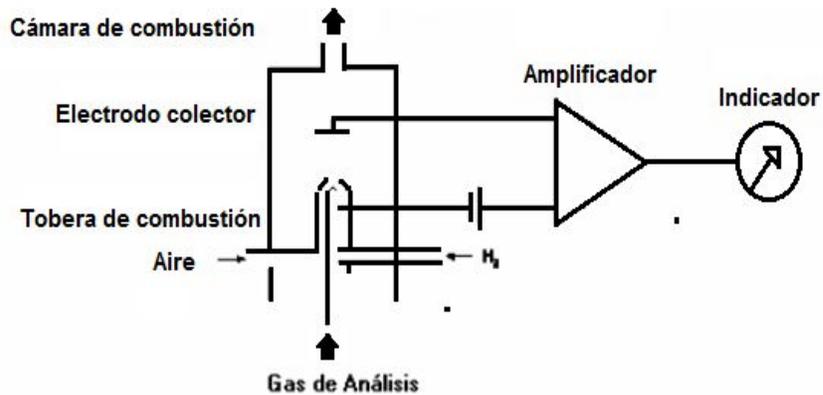


Figura 2.9. Detector de ionización de llama

2.7.5 Ecuación ideal de Lambert-Beer para absorción de gas NDIR

La Ley de Lambert-Beer dice que intensidad infrarroja en el detector activo decrece acorde a la relación exponencial (AD, 2018; Texas Instruments, 2013; Parnis y Oldham, 2013; Neira, 2010):

$$I = I_0 e^{-kIx}$$

Dónde:

I es la intensidad en el gas objetivo.

I_0 es la intensidad en gas cero.

k es el coeficiente de absorción para el gas específico y la combinación del filtro.

l es la longitud óptica entre la lámpara y los detectores.

x es la concentración de gas.

Para la salida activa del detector, donde la salida corresponde a un cambio de voltaje, $V_0 - V$:

$$A = \frac{(V_0 - V)}{V_0} = \frac{(I_0 - I)}{I_0} = 1 - \frac{I}{I_0}$$

Dónde:

A es la absorbancia.

V_0 es la salida en gas CERO.

V i es la salida en gas objetivo.

Combinando las dos ecuaciones anteriores tenemos:

$$A = 1 - e^{-kIx}$$

Si k y l son constantes, A puede graficarse como x como se muestra en la figura 2.10 (donde kl = 115, 50, 25, 10 y 4.5). El valor de A incrementa con c, pero eventualmente se satura con altas concentraciones de gas, debe tenerse especial cuidado al momento de integrar la cámara de gases donde se hará la medición (AD, 2018; Texas Instruments, 2013; Parnis y Oldham, 2013; Neira, 2010).

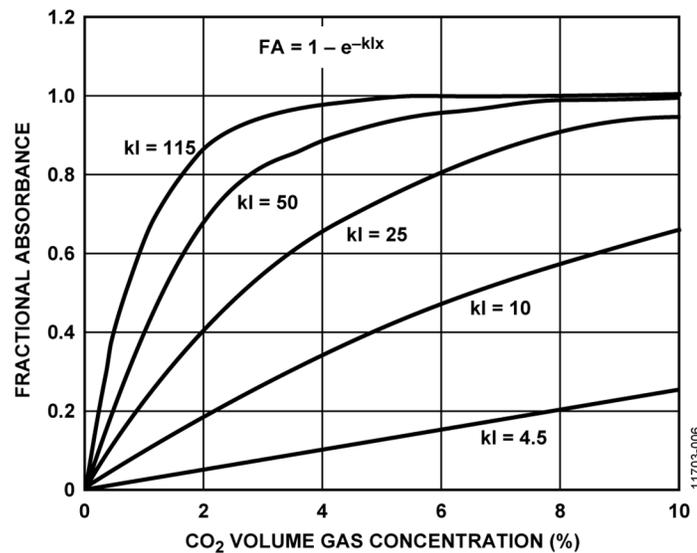


Figura 2.10. Absorbancia típica para kl = 4.5, 10, 25, 50, 115

Esta relación implica que, para cualquier configuración, que es mejor en bajas concentraciones que en altas, sin embargo, k e l , pueden ser ajustadas a obtener una óptima absorbancia para cualquier rango de concentración. Esto significa que una longitud óptica larga para bajas concentraciones y una longitud óptica corta para altas concentraciones.

A continuación, se describe el procedimiento de calibración a dos puntos necesarios para determinar la constante kl , usando la ecuación ideal de Lambert-Beer (Texas Instruments, 2013; AD, 2018; Parnis y Oldham, 2013; Neira, 2010).

$$A = 1 - \left(\frac{I}{I_0}\right)$$

$$A = 1 - e^{-bx}$$

La primera parte de la calibración requiere aplicar una baja concentración de gas objetivo en este caso de CO_2 (de preferencia nitrógeno puro, esto es 0% vol.) al sensor de gases:

- ACT_{LOW} es la salida pico a pico del detector del gas objetivo en baja concentración.
- REF_{LOW} es la salida de pico a pico del detector de referencia en baja concentración de gas.
- T_{LOW} es la temperatura en baja concentración de gas.

La segunda parte de la calibración requiere aplicar una concentración conocida del gas objetivo (x_{CAL}). Usualmente, el nivel de concentración x_{CAL} es el valor máximo del rango por ejemplo del CO_2 en la calidad de aire industrial es de 0.5%(Texas Instruments, 2013; AD, 2018; Parnis y Oldham, 2013; Neira, 2010).

- ACT_{CAL} es la salida pico a pico del detector del gas objetivo en la concentración del gas de calibración x_{CAL} .

- REF_{CAL} es la salida pico a pico del detector de referencia en la concentración del gas de calibración x_{CAL} .

En las siguientes dos ecuaciones simultáneas se desconocen I_0 y b :

$$1 - \frac{I_{LOW}}{I_0} = SPAN(1 - e^{-b(x_{low}^c)})$$

$$1 - \frac{I_{CAL}}{I_0} = SPAN(1 - e^{-b(x_{cal}^c)})$$

Resolviendo las dos ecuaciones para I_0 y b ,

$$I_0 = CERO = \frac{ACT_{LOW}}{REF_{LOW}} x \left(\frac{ACT_{LOW}}{REF_{LOW}} x \frac{REF_{CAL}}{ACT_{CAL}} \right)^{\frac{x_{LOW}}{x_{CAL} - x_{LOW}}}$$

$$b = \left[\frac{\ln \left(\frac{ACT_{LOW}}{REF_{LOW}} x \frac{REF_{CAL}}{ACT_{CAL}} \right)}{x_{CAL} - x_{LOW}} \right]$$

Entonces, para una concentración desconocida (x), donde:

- ACT es la salida pico a pico del detector activo de un gas desconocido.
- REF es la salida pico a pico del detector de referencia de un gas desconocido.
- T es la temperatura del gas desconocido en °K.

$$A = 1 - \left(\frac{I}{I_0} \right) = 1 - \frac{ACT}{REF x CERO}$$

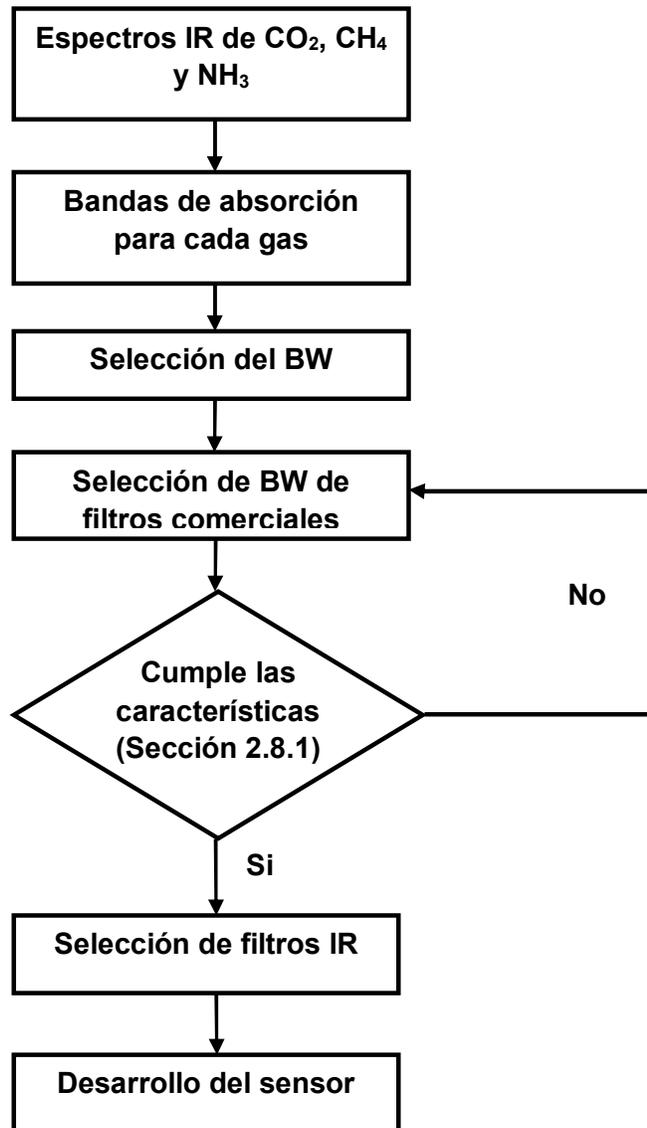
$$x = \frac{T}{T_{LOW}} \left[\frac{\ln(1 - A)}{-b} \right]$$

$$x = \frac{T}{T_{LOW}} \left[\frac{\ln \left(\frac{ACT}{REF \times CERO} \right)}{-b} \right]$$

El factor T/T_{LOW} compensa para el cambio en la concentración con la temperatura según la ley de gases ideales (Texas Instruments, 2013; AD, 2018; Parnis y Oldham, 2013; Neira, 2010).

3. MÉTODO

Las actividades para el desarrollo de un multisensor Infrarrojo no dispersivo (NDIR) de medición de gases en sedimentos, se muestran en el diagrama de flujo. Figura 3.1.



BW: Ancho de banda

Figura 3.1. Diagrama de flujo de las actividades del proyecto

3.1 Espectros IR de CO₂, CH₄ y NH₃

Se analizaron los espectros infrarrojos de los cuatro gases con el fin de conocer las regiones en el infrarrojo donde presentan absorción de energía (bandas de absorción).

3.2 Bandas de absorción para cada gas

Después de identificar las bandas de absorción de los gases, se seleccionaron las bandas de absorción para cada gas donde se presentó la mayor absorción de energía (picos más altos) en la región del espectro infrarrojo. Se consideraron las bandas de absorción en las que no exista interferencia entre los gases (regiones del espectro infrarrojo donde se pueden detectar uno o más gases).

3.3 Selección del BW

Identificadas las bandas de absorción apropiadas, se procedió a establecer la longitud de onda central para cada una de ellas. Se tomó un rango de longitudes de onda que abarquen todo o la mayor parte del pico como se explica en la sección 4.3. Finalmente se comparó ese rango de longitudes de onda establecido con los existentes para filtros infrarrojos de gases comerciales.

3.4 Cumplimiento de las características

Si existe alguna interferencia entre las bandas de absorción de los gases o si las bandas de absorción seleccionadas no son cercanas a las de un filtro comercial, se procede a elegir nuevamente una banda de absorción donde no exista interferencia con otro gas y se ajuste a los disponibles en el mercado.

3.5 Selección de los filtros IR

Con las bandas de absorción establecidas y los anchos de banda para cada gas se eligió el filtro adecuado para la detección de los gases de interés realizando la comparación de estos datos con los que se pueden encontrar en el mercado.

3.6 Desarrollo del sensor

El desarrollo del sensor se realizó después de establecer las características de los filtros infrarrojos descritas anteriormente en la sección 2.8.1. El prototipo propuesto es un sensor infrarrojo no dispersivo (NDIR). Para su desarrollo diseñó cada uno de los componentes como son la cámara de gases, fuente de luz infrarroja y realizar el acomodo de los filtros junto con el sensor del dispositivo.

4. RESULTADOS

4.1 Espectros infrarrojos de los gases

Es importante tener presentes los espectros IR de cada gas para poder establecer los criterios de selección de los filtros infrarrojos. En cada diagrama se observan las bandas de absorción más intensas para cada gas, con estas es posible determinar el ancho de banda necesario para los filtros. Los datos para elaborar los espectros infrarrojos fueron recogidos de la página del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos (NIST).

4.1.1 Dióxido de carbono

En la Figura 4.1 se presenta el espectro de absorción para el CO₂. Se pueden observar dos bandas de absorción, la primera en 4261.89 nm y la segunda en 14927.13 nm que representan las regiones en el infrarrojo donde este gas tiene una mayor absorción de energía. En esta figura se puede ver que el primer pico (P1) representa una mayor absorción de energía, debido a que este es más grande que el segundo pico (P2), por lo que se selecciona a P1 como la región del infrarrojo apropiada para la elegir el ancho de banda apropiado para este gas.

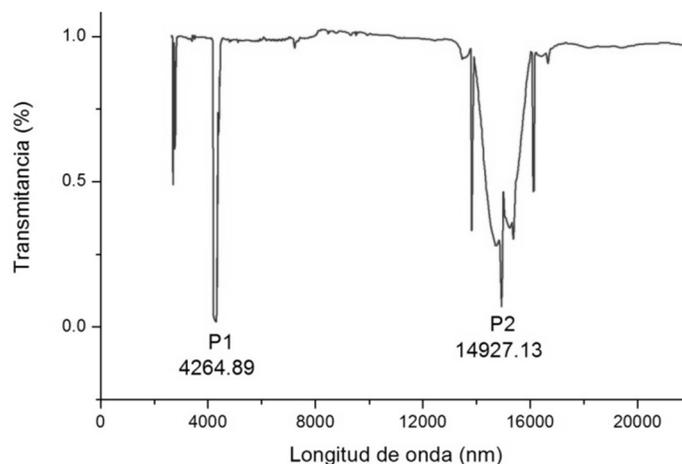


Figura 4.1. Espectro infrarrojo del CO₂

4.1.2 Amoniaco

En el espectro infrarrojo del NH_3 (Figura 4.2) se observan dos bandas de absorción altas, las cuales se pueden elegir para establecer el ancho de banda, sin embargo se elige el pico P1 que corresponde a 10350.32 nm, esto debido a que en el mercado se tienen filtros con anchos de banda entre 10300 nm y no en 10729.99 nm que corresponde a P2. En la sección 4.3 se explica cómo se establecen los anchos de banda para los filtros.

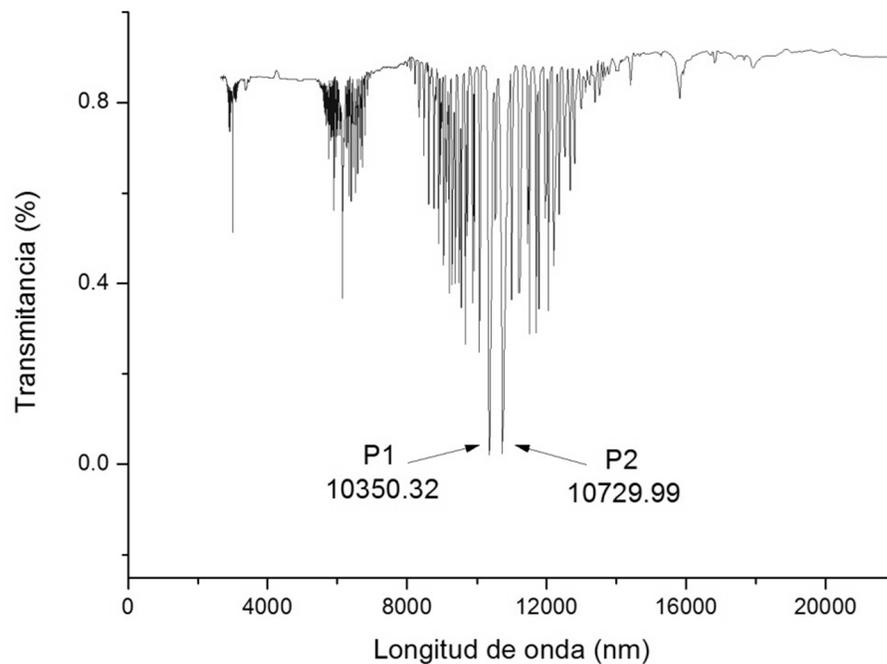


Figura 4.2. Espectro infrarrojo del NH_3

4.1.3 Metano

El metano absorbe la radiación infrarroja con mayor intensidad en la región de los 3319.02 nm y 7661.68 nm. En el espectro de la figura 4.3 se observa que la zona de mayor absorción es en P2, pero comparando esta región del infrarrojo para el CH_4 con la región del infrarrojo para el NH_3 se observa, como se muestra en la sección 4.2 (Figura 4.4) que existe una interferencia entre estos dos gases, además que en el mercado existen filtros con anchos de banda cercanos a 3319.02 nm y no para

7661.68 nm. Por esta razón, se elige a P1 como la banda de absorción adecuada para establecer el ancho de banda del filtro infrarrojo para detectar CH₄.

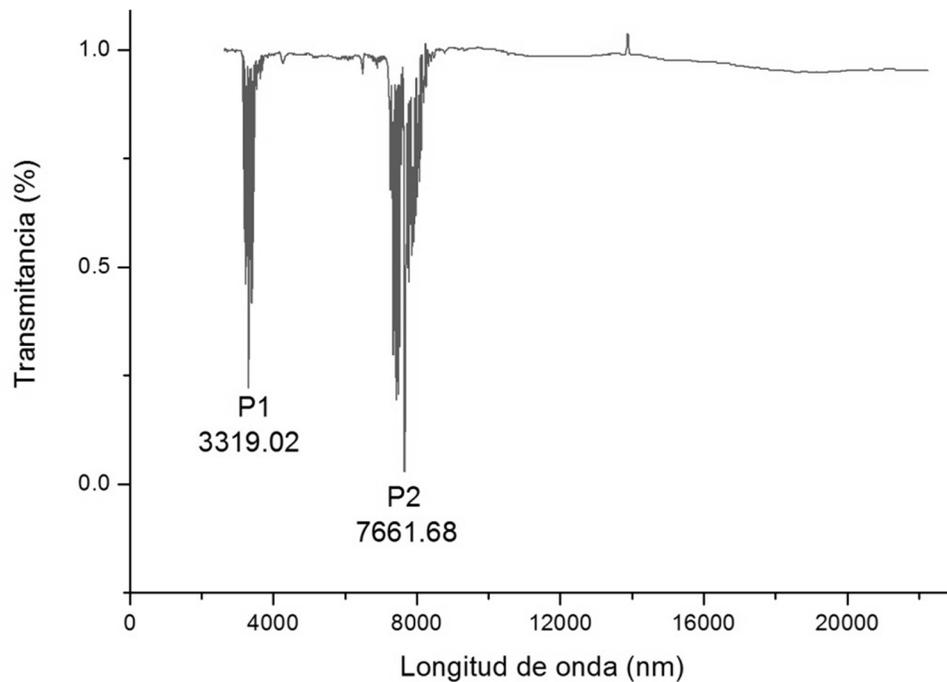


Figura 4.3. Espectro infrarrojo del CH₄

4.2 Comparación de los espectros infrarrojos de los gases

En el siguiente gráfico (Figura 4.4) se hace la comparación entre los espectros de cada gas, con el fin de observar interferencias entre ellos, es decir si hay bandas de absorción parecidas o cercanas entre los gases. No existen interferencias apreciables entre los picos seleccionados para cada gas (B) por lo que se procede a establecer los anchos de banda necesarios para seleccionar los filtros infrarrojos de los gases.

4.3 Anchos de banda

El ancho de banda es importante para la selección de los filtros infrarrojos ya que sirven como selectores de radiación infrarroja en las mediciones, los filtros dejan pasar la radiación que se encuentra dentro del rango especificado (bandas de

absorción) e impiden el paso de la radiación que se encuentre fuera del rango establecido.

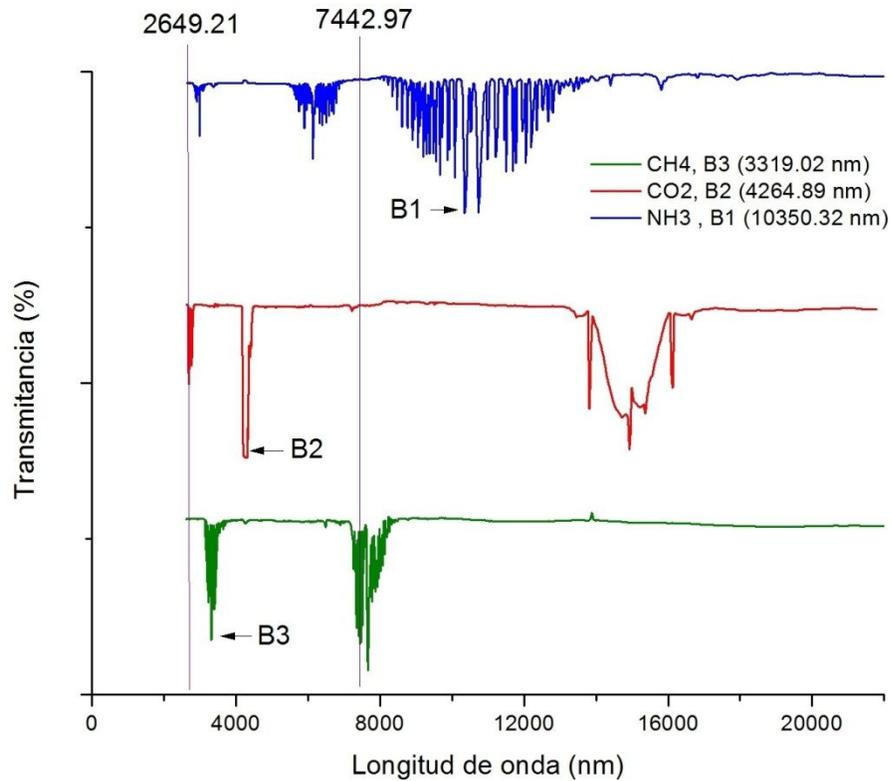


Figura 4.4. Comparación de los espectros infrarrojos de los gases

Para establecer los anchos de banda de los filtros, es necesario establecer la longitud de onda central (CWL), que se presentó en la sección 4.1, donde se definieron los picos en los que se presenta la mayor absorción de la radiación infrarroja. Después se debe definir un rango que abarque el pico o la mayor parte del pico seleccionado, este rango es un ancho de banda propuesto. Para tener un ancho de banda definido se deben investigar los filtros infrarrojos comerciales y observar sus características como CWL y BW, si estos dos datos coinciden con el CWL y BW propuestos y que el BW abarca la parte o la mayor parte de la banda de absorción, entonces, es seleccionado el filtro con estas características.

En el caso del filtro para el CO₂, se tiene que la banda de absorción seleccionada en la sección 4.1.1 es de 4264.89 nm. Este valor es el dato de CWL. Después de

realizar la búsqueda de un filtro comercial que tenga un CWL igual o cercano a este valor, se encontró un filtro comercial con un CWL de 4265 nm y que el BW abarca la mayor parte de la banda de absorción que se ha seleccionado. La siguiente gráfica (Figura 4.5) muestra que el filtro seleccionado cumple con las características requeridas.

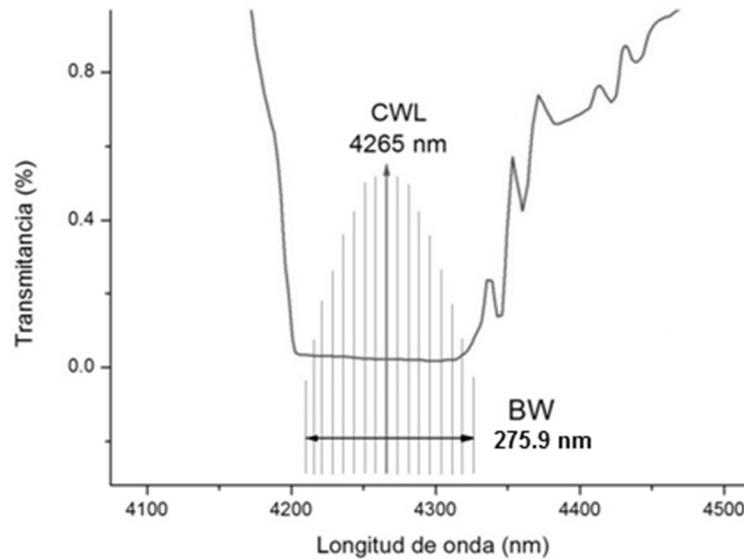


Figura 4.5. Banda de absorción seleccionada del espectro infrarrojo del CO₂. La longitud de onda central del filtro es muy cercana a la que se describe en la sección 4.1.1. El ancho de banda del filtro abarca la mayor parte de la banda de absorción.

Se toman en cuenta estos mismos criterios para seleccionar los filtros para CH₄ y NH₃ para seleccionar el filtro adecuado para estos gases.

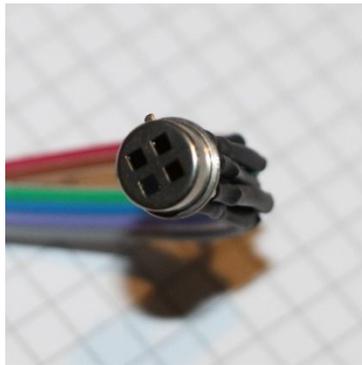
4.4 Desarrollo del sensor

En base a los resultados anteriores se mandaron construir al laboratorio de Micro-Hybriden Alemania, los detectores infrarrojos como se muestra en la tabla 4.1 y se adquirieron las fuentes de luz infrarroja no dispersiva tipo LED, de los mismos laboratorios.

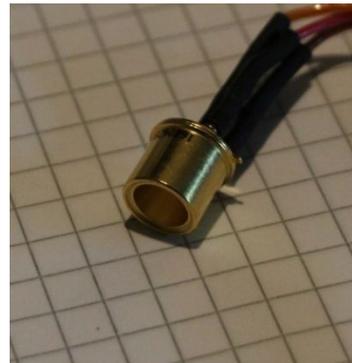
Tabla 4.1 Parámetros específicos de los filtros infrarrojos para la detección de gases

Gas		CWL/ μm	BW/nm
Referencia		3.9	90
CO ₂	Real	4.26	275.9
	Comercial	4.26	120
CH ₄	Real	3.32	20.18
	Comercial	3.31	90
NH ₃	Real	10.36	169.89
	Comercial	10.4	120

Para el diseño del sensor, se incluye un filtro infrarrojo de referencia (filtro para CO₂) con el propósito de eliminar la intensidad de la luz externa y factores ambientales externos (Tan, *et al.*, 2013). Se recibieron a finales del mes de septiembre de 2017, los detectores TS4x200B-A-S1.5-2-Kr-D2/E1/3357/10350 (Figura 4.6 a), fabricados a la medida y las fuentes de luz infrarroja JSIR350-4-AL-C-D5.8-0-0 (Figura 4.6 b).



(a)



(b)

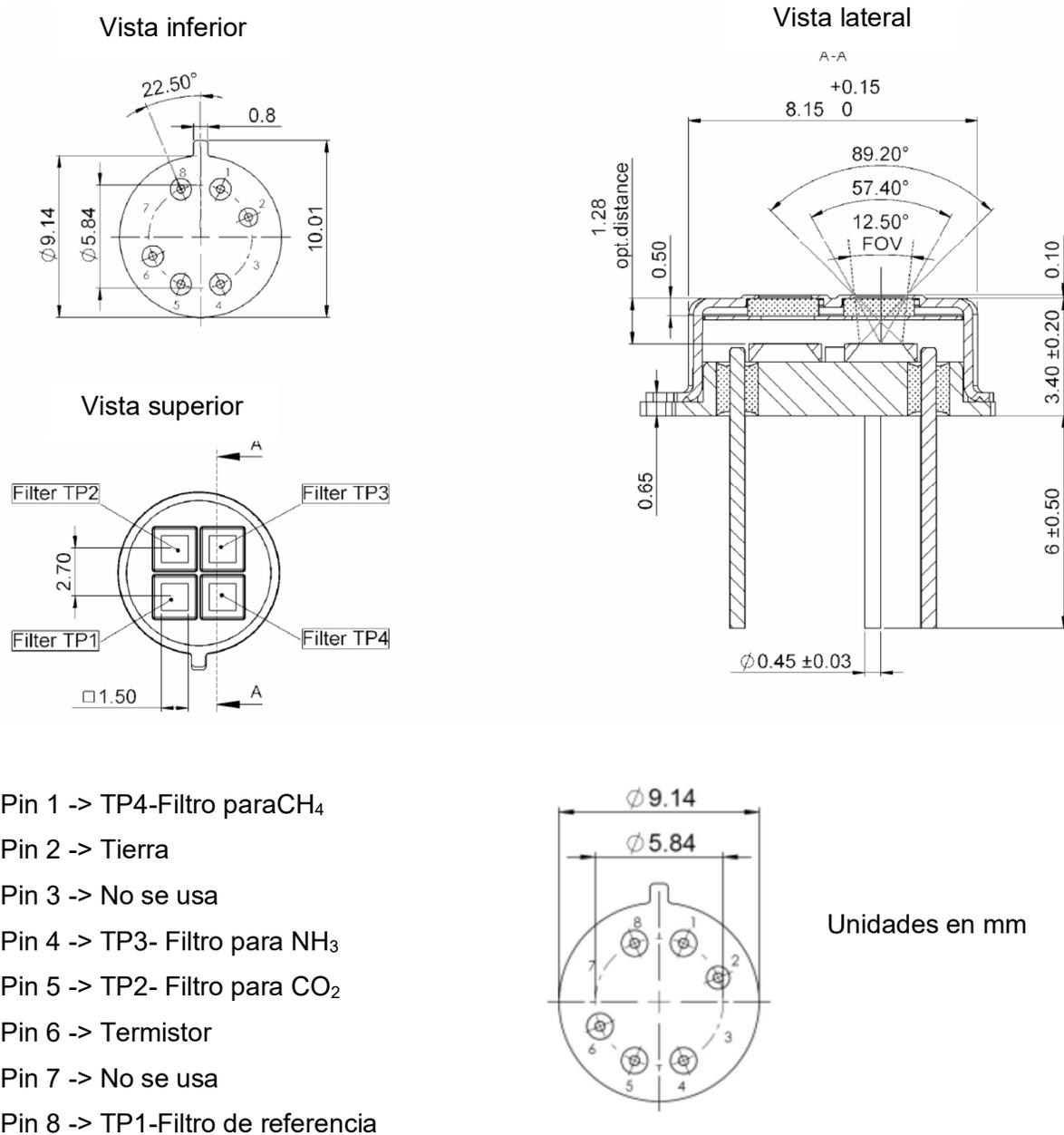
Figura 4.6. Detectores termófilos (a) y Fuente de IR (b)

Las características del detector termófilo se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Características del detector infrarrojo TS4x200B-A-S1.5-2-Kr-D2/E1/3357/10350.

Parámetro	Valor	Unidades
Área Activa	4.8 x 4.8	mm ²
Apertura	6 x 6	mm ²
Número de termocoples por canal	200	unidades
Constante de Tiempo	30	ms
Salida de Voltaje	5.5	mV
Sensibilidad de voltaje	100	V/W
Coeficiente de temperatura de sensibilidad	-0.4	%/K
Ruido de voltaje	33	nV/Hz
Ruido equivalente en potencia	0.33	nW/Hz
Resistencia de termófilo	65 ±15	kΩ
Coeficiente de temperatura de resistencia	-0.03	%/K
Tipo de termistor	NTC30K	
Gas de relleno	Kr	
Filtros	D2: Ref Filter 3910 CWL / BW 70nm E1: CO2 Filter 4265 CWL / BW 110nm 10400: Custom NH ₃ Filter 10350 CWL 3330: Custom Methane Filter 3357 CWL	
Temperatura de operación	-20 a 70	°C
Masa	1	g
Carcasa	TO39 (Modificado)	

Las dimensiones del encapsulado y orden del patillaje se muestran en la Figura 4.7.



- Pin 1 -> TP4-Filtro para CH_4
- Pin 2 -> Tierra
- Pin 3 -> No se usa
- Pin 4 -> TP3- Filtro para NH_3
- Pin 5 -> TP2- Filtro para CO_2
- Pin 6 -> Termistor
- Pin 7 -> No se usa
- Pin 8 -> TP1-Filtro de referencia

Figura 4.7. Características del encapsulado TO39 modificado y orden de patillaje (Micro-Hybrid, 2011)

El circuito eléctrico equivalente se muestra en la Figura 4.8.

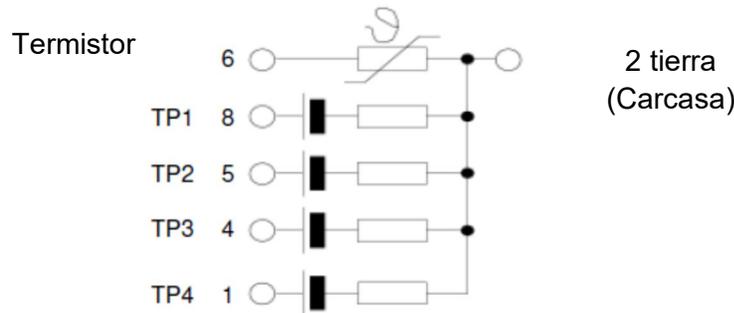


Figura 4.8. Circuito eléctrico equivalente del detector TS4x200B-A-S1.5-2-Kr-D2 /E1/ 3357/ 10350(Micro-Hybrid, 2011)

La fuente de luz infrarroja JSIR350-4-AL-R-D6.0-0-0, está diseñada especialmente para los detectores termopilas en la detección de gases no dispersivo, por el reflector integrado, con la temperatura de operación ajustada a 640 °C, la vida de operación es de 100,000 horas, tiene integrado un cristal para evitar envenenamiento por gases corrosivos (EOC, 2017).

Las características de la fuente IR se muestra en la tabla 4.3

Tabla 4.3. Características de la fuente de IR JSIR350-4-AL-R-D6.0-0-0 (Micro-Hybrid, 2017)

Parámetro	Valor	Unidades
Rango de salida espectral	De 1 a 20	μm
Área Activa	2.2 x 2.2	mm ²
Resistencia en caliente	40 ± 20	Ω
Coefficiente de temperatura típico	650	ppm/K
Constante de tiempo típico	15	ms
Consumo de potencia nominal	0.65	W
Voltaje de operación típico	5.7	V
Temperatura del área activa	640	°C
Masa	1	G
Encapsulado	TO39 (Modificado)	
Tiempo de vida	>5,000 h a 740°C >100,000 h a 640°C	

Las características del encapsulado TO39 y la asignación del patillaje de la fuente de IR se muestran en la Figura 4.9.

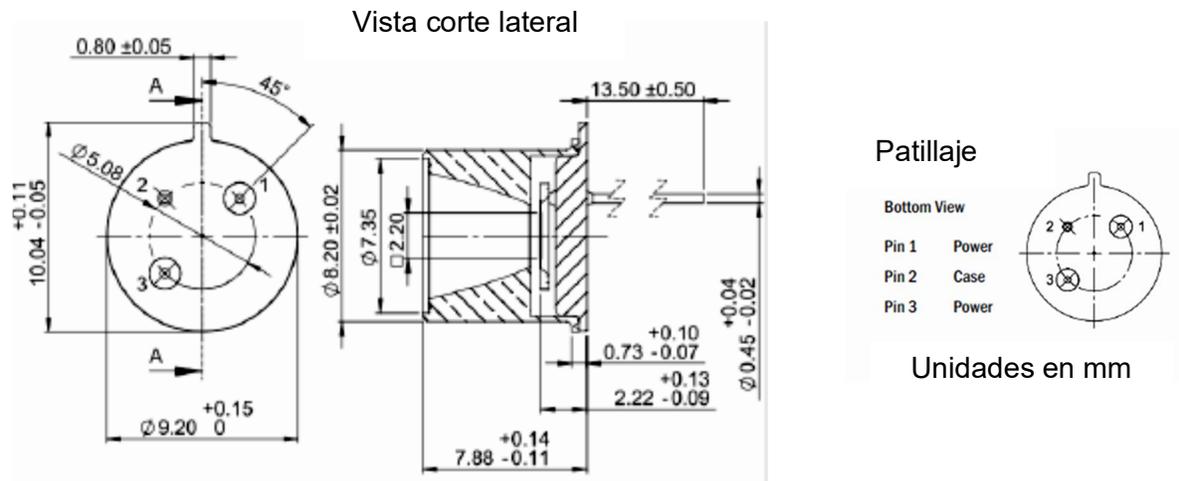


Figura 4.9. Características del encapsulado TO39 modificado para la fuente de IR y orden de patillaje (EOC, 2017)

La respuesta de la fuente de IR, depende de la potencia, filtro y cristal protector, como se puede ver en la figura 4.10 (a), el porcentaje de emisividad depende de la potencia, entre más potencia más emisividad, pero al tener mayor potencia la vida del dispositivo disminuye considerablemente a 600 mW la vida promedio es de aproximadamente 100,000 horas, y a máxima potencia 1000mW la vida se reduce a un promedio de 5,000 horas. En lo particular se utilizará la mínima potencia para una larga duración de vida útil del dispositivo (EOC, 2017).

La distribución de radiación angular más eficiente es sólo usando el reflector de la fuente de IR como se muestra en la figura 4.10 (b), con el uso de filtro o de cristal protector el ángulo de radiación aumenta, disminuyendo un poco su eficiencia en potencia y emisividad, en este prototipo se utilizó el cristal protector para evitar contaminación de la fuente de IR de los gases corrosivos y humedad que pudiera ingresar el sensor, la disminución de eficiencia se soluciona con las paredes del cuerpo del sensor de material anti reflejante.

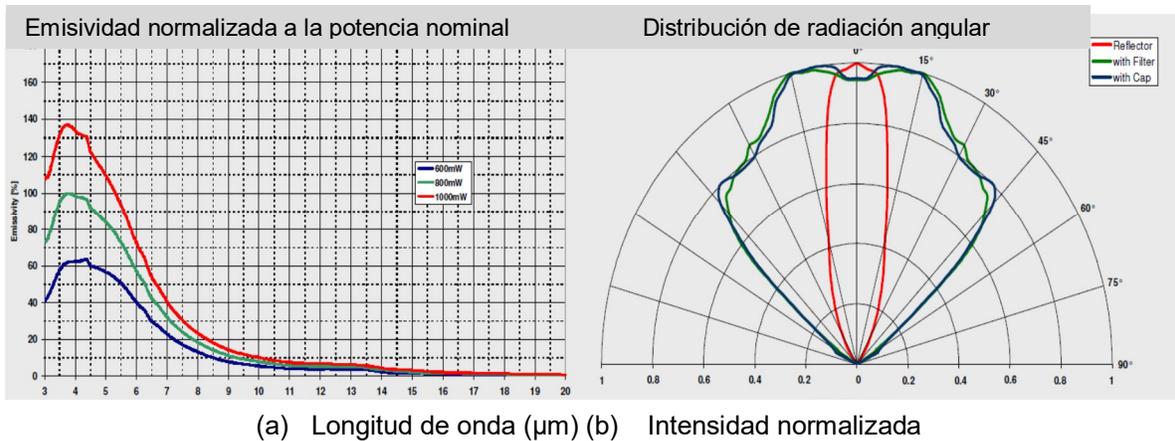


Figura 4.10. Gráficas de porcentaje de emisividad (a) y distribución de radiación angular (b) (Micro-Hybrid, 2017)

Con la información anterior (Figura 4.11), se procedió al diseño del sensor de gases para CH₄, CO₂ y NH₃. Para el diseño del sensor se seleccionó el material Naylamid color negro, que presenta baja reflexión y buena absorción de luz infrarroja, además de presentar buena resistencia mecánica al desgaste y soporta elevadas temperaturas de operación (Halogen, 2010).

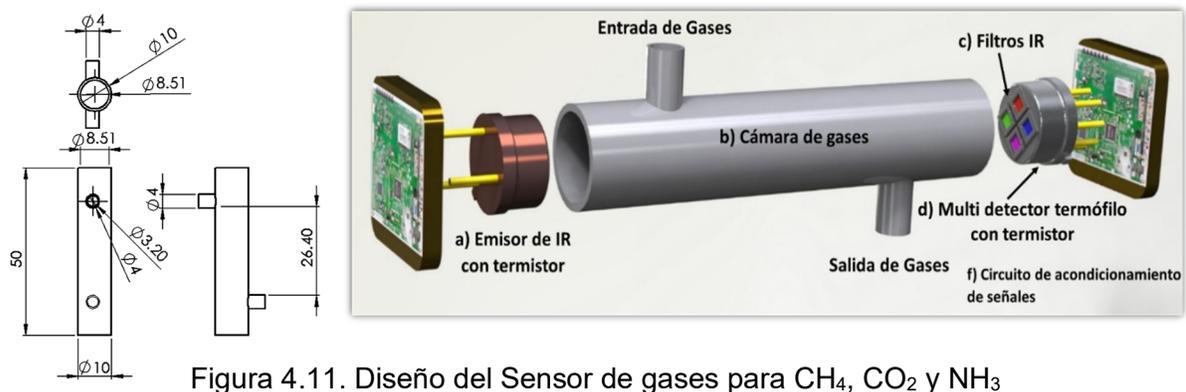


Figura 4.11. Diseño del Sensor de gases para CH₄, CO₂ y NH₃

Se adquirió maquinaria y herramienta especial para la fabricación del sensor y para otros componentes del sistema completo, un minitorno de 7" x 10" (Figura 4.12 a), Taladro de banco (Figura 4.23 b), juego de tarrajas y machuelos (Figura 4.12 c), esmeril (Figura 4.12 c).



(a) Mini Torno



(b) Taladro de banco



(c) Esmeril

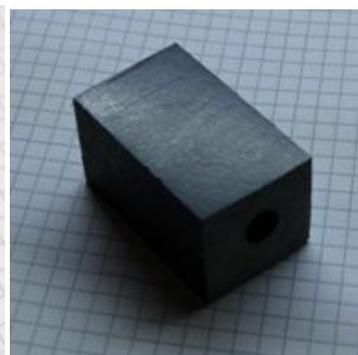
Figura 4.12. Equipo la fabricación del sensor y otros accesorios del sistema completo.

En el proceso de fabricación se seleccionó el material Naylamid color negro, que presenta baja reflexión y buena absorción de luz infrarroja, además de presentar buena resistencia mecánica al desgaste y soporta elevadas temperaturas de operación (Levinson, 2017).

Se maquinó la carcasa del sensor a las dimensiones establecidas y comprobadas (Figura 4.13 a), se mejoró el diseño de la carcasa del sensor a un diseño en forma de prima, que permito un fácil maquinado y se logró una mejor superficie para al montaje (Figura 4.13 b), respetando el volumen interno.



(a) Diseño original



(b) Diseño mejorado

Figura 4.13. Maquinado de la carcasa del sensor de gases

Se montaron, los detectores termopilas, la fuente de IR, los sujetos tubos, cableado, supresores de picos de ferrita y conectores ver Figura 4.14.

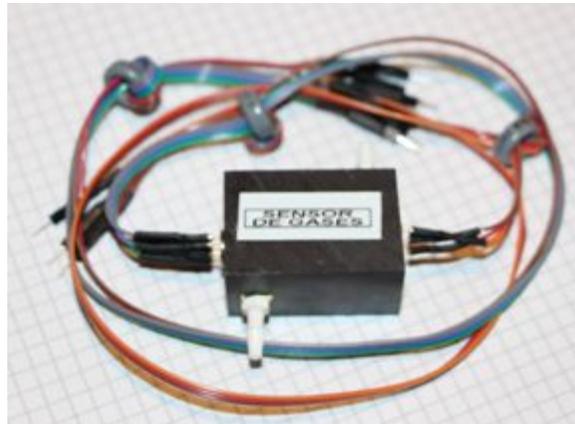


Figura 4.14. Sensor de gases CH₄, CO₂ y NH₃ ensamblado

El volumen total del sensor de gases es el siguiente:

En base a la fórmula de volumen del cilindro: $V = \pi * r^2 * h$, se calcularon los volúmenes de la carcasa y de los tubos sujetos mangueras, se hizo la sumatoria obteniendo el volumen total del sensor:

$$\begin{aligned} \text{Vol. Sensor} &= \text{Volumen de cilindro interno del sensor} \\ &+ \text{volumen de sujeta manguera 1} + \text{volumen sujeta manguera 2} \end{aligned}$$

$$\text{Vol. Sensor} = \pi * 5^2 * 26.4\text{mm} + 2(\pi * 1.1\text{mm}^2 * 20\text{mm}) = 2225.504 \text{ mm}^3 = 2.23 \text{ mL}$$

4.4.1 Experimentación con los sedimentos del río Lerma para definir las características del sensor

Se decidió realizar pruebas de extracción de gases de los sedimentos del río Lerma con el fin de determinar los parámetros importantes del prototipo del sensor como son el volumen del sensor, volumen del sistema de extracción, los valores máximos de SPAN de los gases CO₂, CH₄, que es el rango de concentraciones a los cuales el equipo se ajustará para que sean los límites de detección de concentración de los

gases. Los resultados de las pruebas también servirán para su aplicación en campo en futuro, esto es, por ejemplo cuanto volumen de gas producen los sedimentos. Los experimentos se realizaron con dos muestras diferentes del Rio Lerma, del mismo punto, que corresponde al municipio de Lerma que es de los más afectados, tanto por descargas de aguas residuales urbanas como industriales, las coordenadas del punto de muestreo son: LN 19°22'38.86" y LO 99°33'18.28" (Figura 4.15).



Figura 4.15. Punto de muestreo del Rio Lerma

El objetivo principal de los experimentos fue determinar el volumen y concentración de gases en el momento del muestreo, durante el proceso de degradación de la materia orgánica en los reactores anaerobios y al final del experimento. Con los datos recabados se determinará volumen del sistema de extracción de gases y los SPAN de los gases en cuestión. Antes de realizar los experimentos se caracterizaron las muestras de sedimento en lo que respecta a pH, sólidos totales (ST), sólidos volátiles totales (SVT) y demanda química de oxígeno (DQO). Los resultados se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Parámetros fisicoquímicos de los sedimentos muestreados.

Muestra	pH	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	DQO (g/Kg)
1° muestreo	7.22	298.12	67.19	316.66
2° muestreo	7.18	238.15	55.54	275.88

De acuerdo a los resultados de la tabla anterior, se espera una producción mayor de gas en la primera muestra de sedimento, esto se demuestra con los resultados mostrados más adelante en las secciones 4.4.2 y 4.4.3.

4.4.2 Experimento 1. Producción de gases a partir de los sedimentos del río Lerma.

Para realizar la prueba de producción de gases a partir de sedimentos se siguió la metodología de la determinación de actividad metanogénica específica (AME) por el método volumétrico. La AME puede definirse como la máxima capacidad de producción de metano por un grupo de microorganismos anaerobios, realizada en condiciones controladas de laboratorio que permita la máxima actividad bioquímica de conversión del sustrato orgánico a metano (Chernicharo, 2007).

El método volumétrico se basa en el desplazamiento de líquido, para lo cual se utilizan recipientes de 0.5 litros o mayores y un sistema de desplazamiento de líquido (Figura 4.16). El gas producido se burbujea en una solución alcalina (generalmente de NaOH o KOH) con pH mayor que 12 en la cual el CO₂ es adsorbido y el volumen de gas metano desplazará un volumen igual de la solución alcalina; esta metodología exige un montaje y seguimiento muy cuidadoso. El volumen de líquido desplazado fuera de la botella de solución será equivalente al volumen de biogás generado por el sistema. Sin embargo, durante el desarrollo del experimento no se utilizaron las soluciones de NaOH y KOH porque el CO₂ producido durante la degradación de la materia orgánica es de interés para el desarrollo del proyecto, ya que el CO₂ se genera de forma natural en los sedimentos del río. En lugar de usar las soluciones mencionadas se utilizó una solución saturada de NaCl y se ajustó el pH a 4 con una solución de HCl al 10% para evitar que el CO₂ se disuelva en el agua. Esta modificación no afecta la medición del CH₄ ya que este gas presenta baja solubilidad en agua, mientras que el NH₃ es muy soluble en agua por lo que se puede esperar una concentración baja.

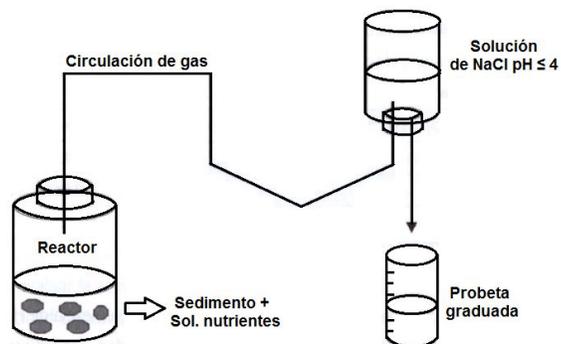


Figura 4.16. Medición de actividad metanogénica por desplazamiento.

De acuerdo con Torres & Pérez (2010), el ensayo de AME debe ser realizado con exceso de sustrato y nutrientes para que la degradación sólo dependa de la concentración de microorganismos presentes en el inóculo. Para la preparación de la solución de nutrientes usada en el experimento se siguió la recomendación de Souza *et al.*, (2005) que se describe en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Composición de solución de nutrientes recomendados para el ensayo AME

Solución	Compuesto		Concentración (mg/L)
Macronutrientes	NH ₄ Cl	Cloruro de amonio	500
	NaHCO ₃	Bicarbonato de sodio	1000
	KH ₂ PO ₄	Fosfato de potasio monobásico	650
	K ₂ HPO ₄	Fosfato dipotásico	150
	MgCl ₂	Cloruro de magnesio	100
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	Cloruro de calcio dihidratado	100
	Na ₂ S 7H ₂ O	Sulfuro de sodio heptahidratado	50
	Resazurina		1 ml/L
Micronutrientes	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Cloruro de hierro (III) hexahidratado	2
	ZnCl ₂	Cloruro de zinc	0.05
	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Cloruro de cobre (II) dihidratado	0.03
	MnCl ₂ ·4H ₂ O	Cloruro de manganeso tetrahidratado	0.5
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	Molibdato de amonio tetrahidratado	0.05
	AlCl ₃ ·6H ₂ O	Cloruro de aluminio hexahidratado	0.05
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	Cloruro de cobalto (II) hexahidratado	2
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	Cloruro de níquel (II) hexahidratado	0.05
H ₃ BO ₃	Ácido bórico	0.01	

También se debe adicionar una solución buffer para mantener el pH cercano a 7, mientras su incubación puede hacerse con o sin agitación, a una temperatura entre 30°C y 35°C. En estas condiciones ambientales los microorganismos presentes en el lodo podrán llevar a cabo la transformación del sustrato (Consuelo *et al.*, 2002).

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores se procedió a realizar el experimento. La primera muestra del 5 de octubre, se vació en los tres reactores anaerobios de un litro, la cantidad de 300 g. de sedimento y 150 mL de nutrientes, descritos anteriormente, el control de temperatura se hizo con calentador de pecera (la temperatura oscilaba entre 25°C y 37°C en baño maría) y se realizó sin agitación. El pH del sedimento fue de 7.14 por lo que no se hizo ajuste alguno. El experimento se realizó por triplicado (Figura 4.17), por lo que se monitoreo el volumen de solución de NaCl desplazado por el gas generado.

La figura 4.18 muestra el volumen de gas acumulado en un periodo de 277 horas de duración del experimento. Analizando la gráfica se observa que la pendiente de la curva se vuelve asintótica en el punto gris que corresponde a un volumen de 784 mL en un tiempo de 252 horas, en este punto la producción de gas es menor, por lo que se da por concluida la prueba una vez alcanzando una pendiente asintótica. El volumen final desplazado en las 277 horas fue de 807 mL.



Figura 4.17. Experimento AME 1 con 3 reactores.

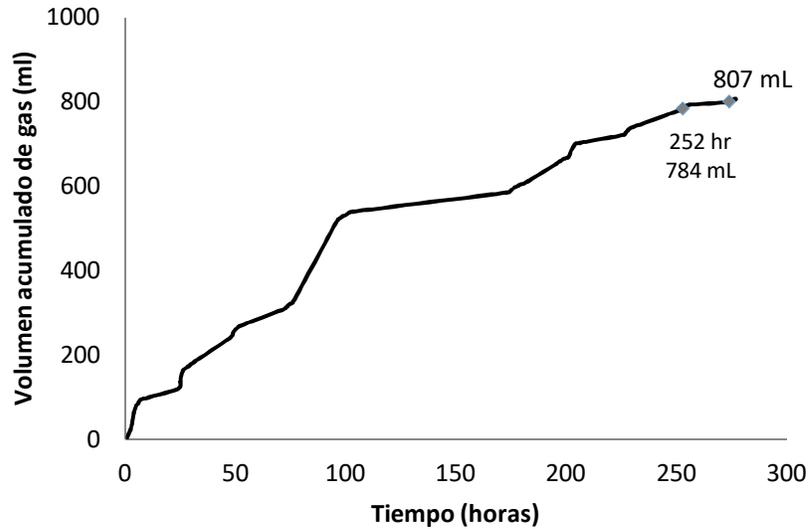


Figura 4.18. Volumen desplazado en el tiempo en el reactor anaerobio 1

En la figura 4.19 se aprecia que la pendiente de la curva es menor al tiempo de 254 horas. Se puede observar que sigue una tendencia parecida a la del reactor 1 pero el volumen final generado es menor, esto se puede deber a que la temperatura no era homogénea en el baño maría donde se colocaron los 3 reactores. El volumen final desplazado en las 277 horas fue de 797 mL.

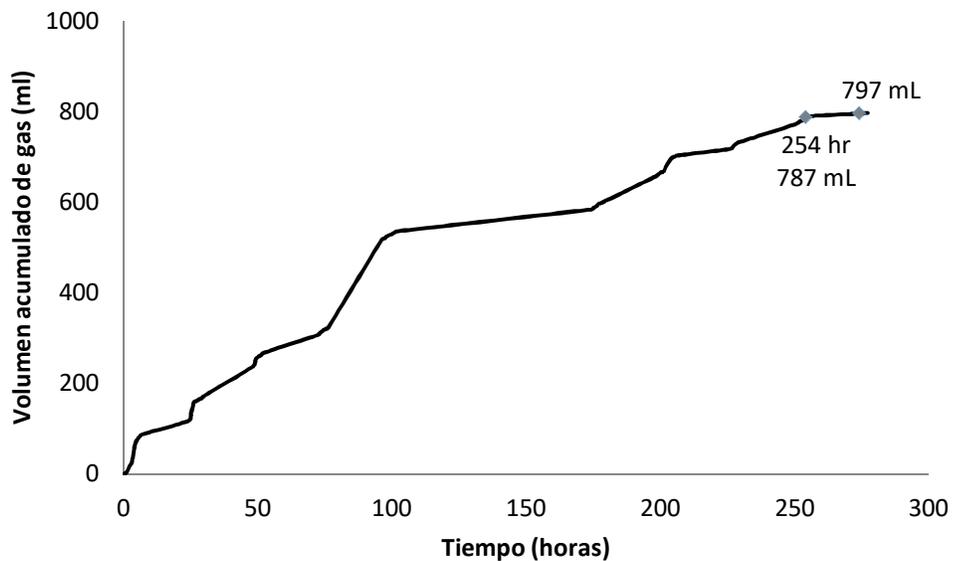


Figura 4.19. Volumen desplazado en el tiempo en el reactor anaerobio 2

En la figura 4.20 se aprecia que el volumen final desplazado en las 277 horas fue de 814 mL para el reactor número 3.

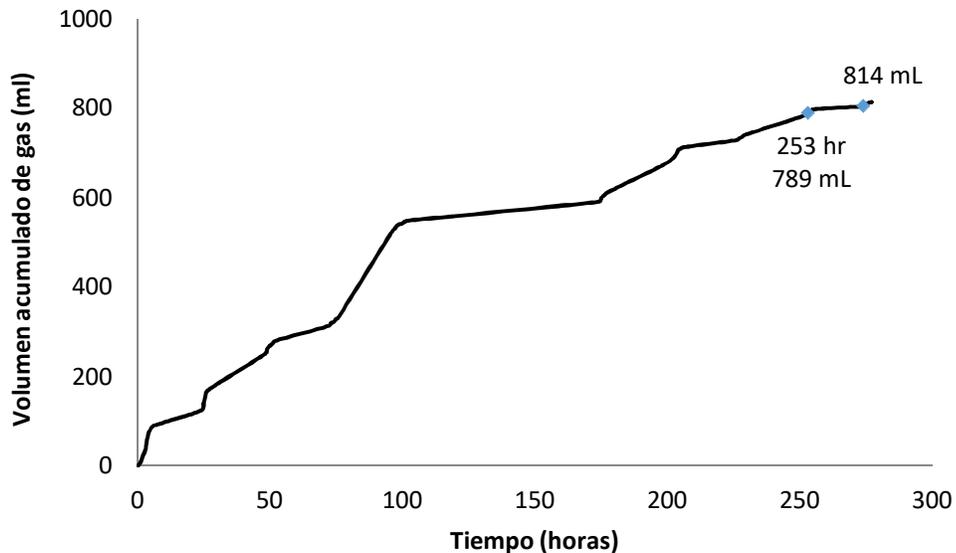


Figura 4.20. Volumen desplazado en el tiempo en el reactor anaerobio 3

Los tres reactores anaerobios en cuanto a volumen respondieron bien, generaron gases en casi la misma cantidad 800 mL, pero al observar la respuesta de las gráficas, la generación durante el tiempo tuvo variaciones y se las asumimos al poco control de temperatura, por lo cual se decidió realizar un segundo experimento, con cuatro reactores y menos cantidad de muestra, para hacer una buena determinación del volumen del extractor de gases diseñado.

Se almacenaron las muestras perfectamente selladas para caracterizar los gases posteriormente, se solicitó el apoyo a la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) Azcapotzalco para realizar las caracterizaciones de los gases de todos los experimentos.

4.4.3 Experimento 2. Producción de gases a partir de los sedimentos del río Lerma.

La segunda muestra del 15 de noviembre, se vació en los cuatro reactores anaerobios (cuadruplicado) de un litro, la cantidad de 200 gr. de sedimento y 100 mL de nutrientes. El control de temperatura fue más, preciso donde se tuvo durante todo el proceso una temperatura constante de 35°C, además se agregó un sistema de circulación de agua para mantener la temperatura homogénea en todos los reactores, además se instalaron válvulas en los botes de desplazamiento para una más fácil toma de muestra de los gases (Figura 4.21).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.21. Experimento AME 2 con 4 reactores. (a) Reactores anaerobios, (b) Controlador de temperatura, (c) Experimento montado en baño maría

Los resultados de volumen se muestran en cuatro gráficas, en la figura 4.22 se aprecia que el volumen final desplazado en las 270 horas fue de 351 mL. El punto rojo indica que la pendiente de la curva tiene poca inclinación y a partir de aquí la generación de gas está por terminar.

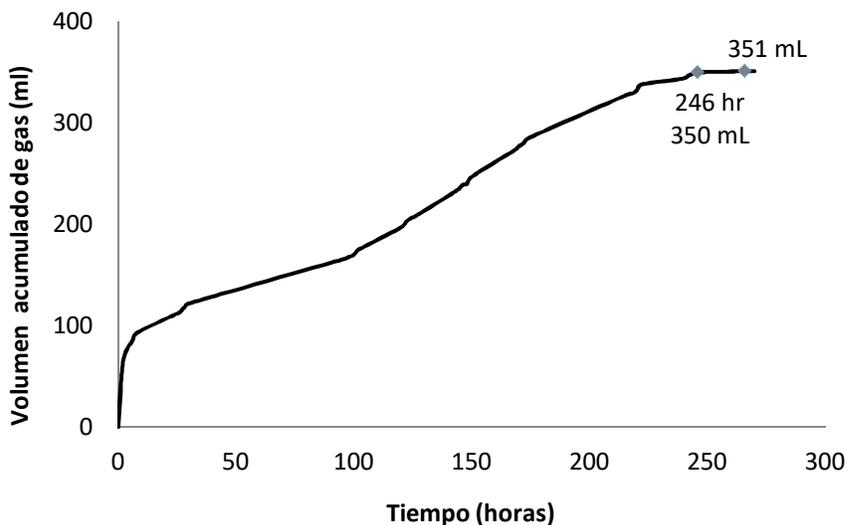


Figura 4.22. Volumen desplazado durante 270 horas en el reactor anaerobio 1

En la gráfica Figura 4.23 se aprecia el volumen final desplazado en las 270 horas fue de 348 mL para el reactor anaerobio 2

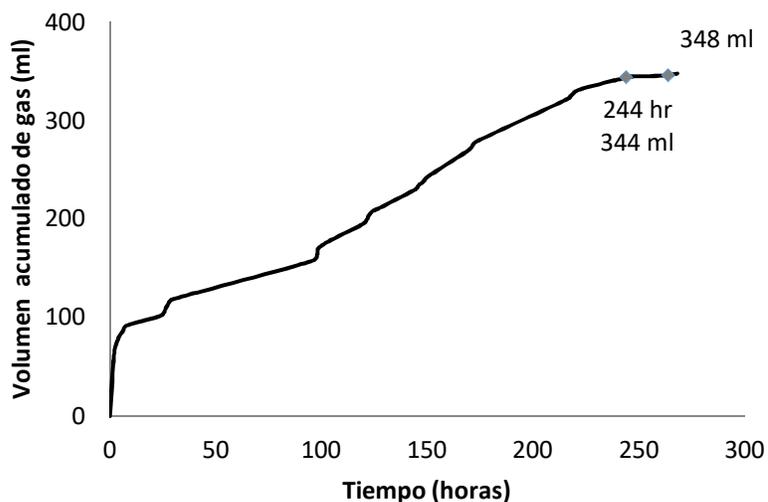


Figura 4.23. Volumen desplazado durante 270 horas en el reactor anaerobio 2

En la figura 4.24 se aprecia que el volumen final desplazado en las 270 horas fue de 345 mL para el reactor anaerobio 3.

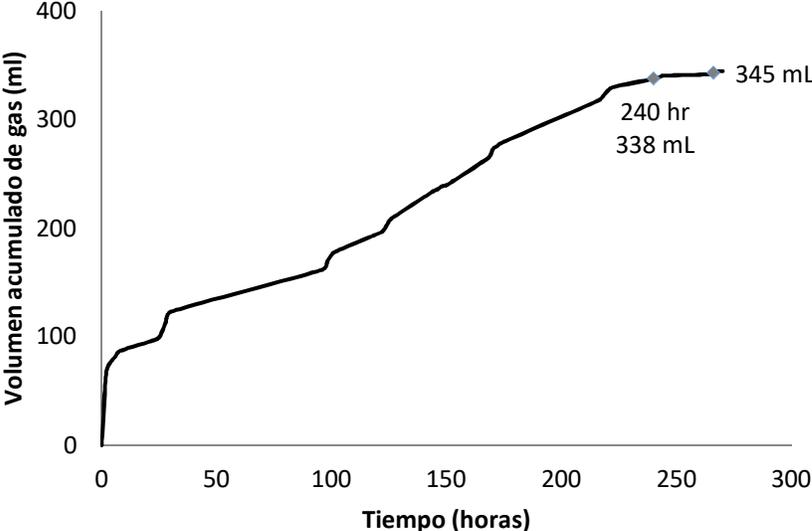


Figura 4.24. Volumen desplazado durante 270 horas en el reactor anaerobio 3

En la figura 4.25 se aprecia que el volumen final desplazado en las 270 horas fue de 340 mL para el reactor anaerobio 4.

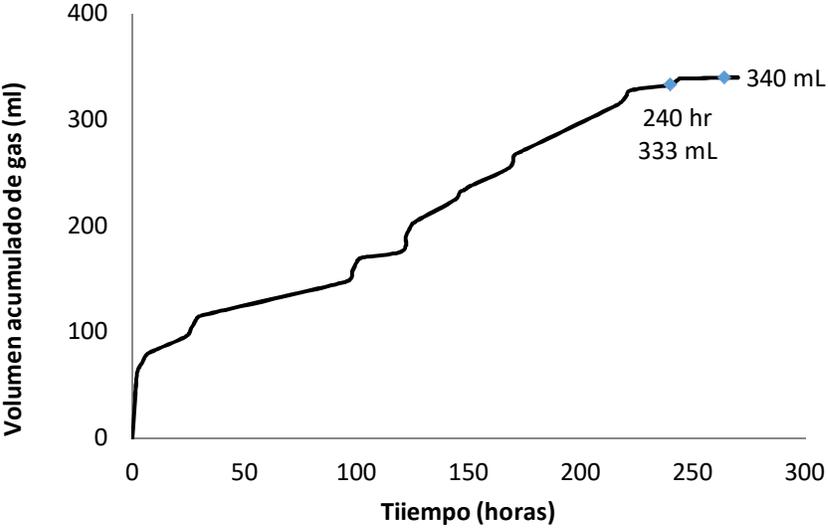


Figura 4.25. Volumen desplazado en el tiempo en el reactor anaerobio 4

Los cuatro reactores anaerobios, generaron gases en casi la misma cantidad 346 mL, la cantidad es menor al experimento anterior debido a la menor cantidad de muestra, que era el valor esperado, se tuvo mejor respuesta en el tiempo debido al mejor control de temperatura durante todo el experimento.

Se almacenaron las muestras perfectamente selladas para caracterizar los gases posteriormente.

4.4.4 Extracción de gases disueltos del sedimento inicial y de los reactores al finalizar el experimento AME por medio de ultrasonido.

Con la finalidad de justificar el volumen de la cámara del sensor, se realizó este experimento, que consistió en extraer los gases disueltos en los sedimentos extraídos del Rio Lerma en el primer muestreo y al finalizar los experimentos de Actividad Metanogénica Especifica, por medio de ultrasonido y método volumétrico.

La extracción se realizó en un recipiente de extracción ultrasónica en base al diseño de 200 mL de carga de muestra y 200 mL de cámara de gases (400 mL volumen total), el transductor de ultrasonido (de 30 a 50 watts) se aloja en una lámina de acero inoxidable 301, la tapa es de plástico con sellado hermético con doble válvula conforme al diseño, en este caso una de ellas se usó para extracción de la muestra del gas y la otra para interconexión con el frasco de desplazamiento (Figura 4.26).



Figura 4.26. Recipiente de extracción de gases.

Se hizo la extracción de gases de la muestra inicial del sedimento del Rio Lerma (Figura 4.27), el tiempo de extracción fue de 15 minutos, el volumen fue de 38 mL. La temperatura inicial fue de 5°C y al finalizar el experimento 35°C el sedimento y la recamara de gases 17°C, el transductor piezoeléctrico aparte de generar las ondas de agitación ultrasónica, produce el calor necesario para calentar la muestra.

La extracción de gases de la muestra de gases del sedimento después del experimento AME, se realizó con el mismo sistema de extracción, los resultados fueron muy similares el goteo se detuvo en 16 minutos desplazando un volumen de 35 mL, la temperatura inicial 5°C, la final en 33°C en sedimento y 16.5 °C en la recamara de gases. Las lecturas de pH para el primer experimento fueron de 7.14 y del segundo 7.18.

Se tomaron de 2 a 3 muestras gas de cada extracción de 10 mL, así como de los reactores AME almacenado en el refrigerador, se almacenaron en tubos de ensayo de 15 mL (Figura 4.28), con 5 mL de solución NaOH, con rojo de metilo y ajustada a un pH de 4 para mantener los gases en los tubos, para llevarlos al laboratorio de cromatografía de la UAM Azcapotzalco.



Figura 4.27. Sistema de extracción de gases con ultrasonido

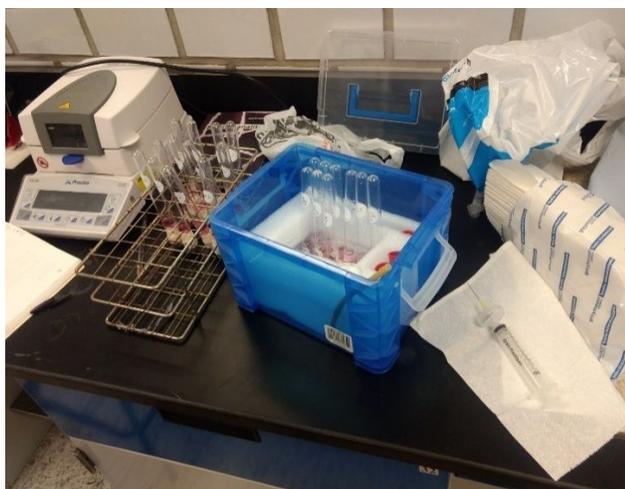


Figura 4.28. Tubos de ensayo con muestras de gases

4.4.5 Cromatografía de gases de las muestras de los tres experimentos

El análisis de cromatografía se realizó en el laboratorio de Tecnologías Sustentables de la UAM Azcapotzalco. Las mediciones se realizaron con el cromatógrafo Agilent 7890B, la inyección de los gases de fue con una jeringa de 5 mL y con filtro de 340 nm, para evitar la introducción de humedad (Figura 4.29).



Figura 4.29. Cromatógrafo de gases Agilent 7890B

En las gráficas de desviación de la Figura 4.30 del primer experimento AME, se muestran las concentraciones promedio de los gases de las lecturas del cromatógrafo, como se observa las desviaciones los datos es poca por lo que son confiables. La muestra del reactor anaerobio 3 presentó una mayor desviación pero aun así los datos se desvían poco de la media, esto se puede observar en los bigotes de la gráfica del reactor 3 (Figura 4.30), que por su tamaño, indican que no hay mucha variación entre los datos.

La temperatura ambiental del laboratorio tecnologías sustentables de la UAM fue de 14°C y el volumen de las muestras fue de 5 mL, haciendo la corrección del volumen de las muestras a 25°C, utilizando la ley de Charles y Gay Lussac, el volumen es de 5.19 mL cada una. Para el metano las concentraciones mínimas de explosión son del 5% y la máxima permisible es de 15%, en los tres reactores la concentración se puede considerar como explosiva.

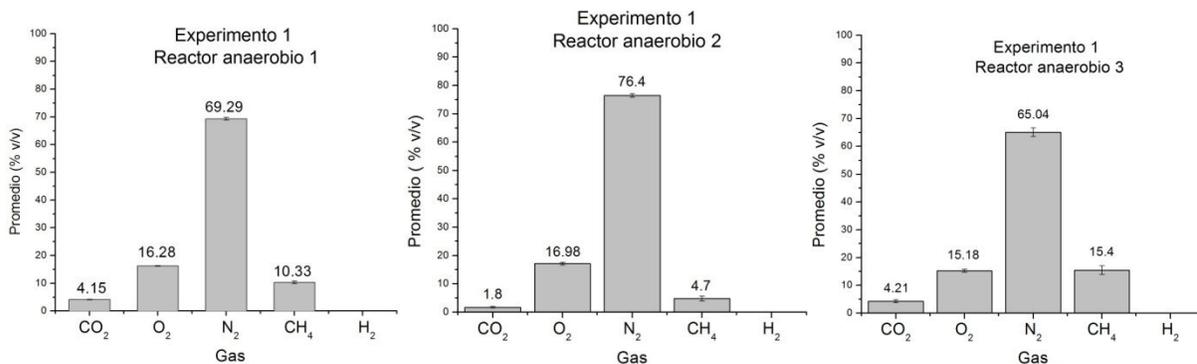


Figura 4.30. Gráficas de los resultados de cromatografía del primer experimento AME 1

En el segundo experimento AME como se puede ver en las gráficas (Figura 4.31), al igual que en el primero las desviaciones estándar dan un buen nivel de confiabilidad de los resultados del experimento, también puede observarse que en los reactores 3 y 4 se encuentra un pequeño porcentaje de concentración de hidrógeno, por lo cual las concentraciones de metano se reducen, lo cual indica la presencia de las bacterias *Clostridium* y *Streptomyces*.

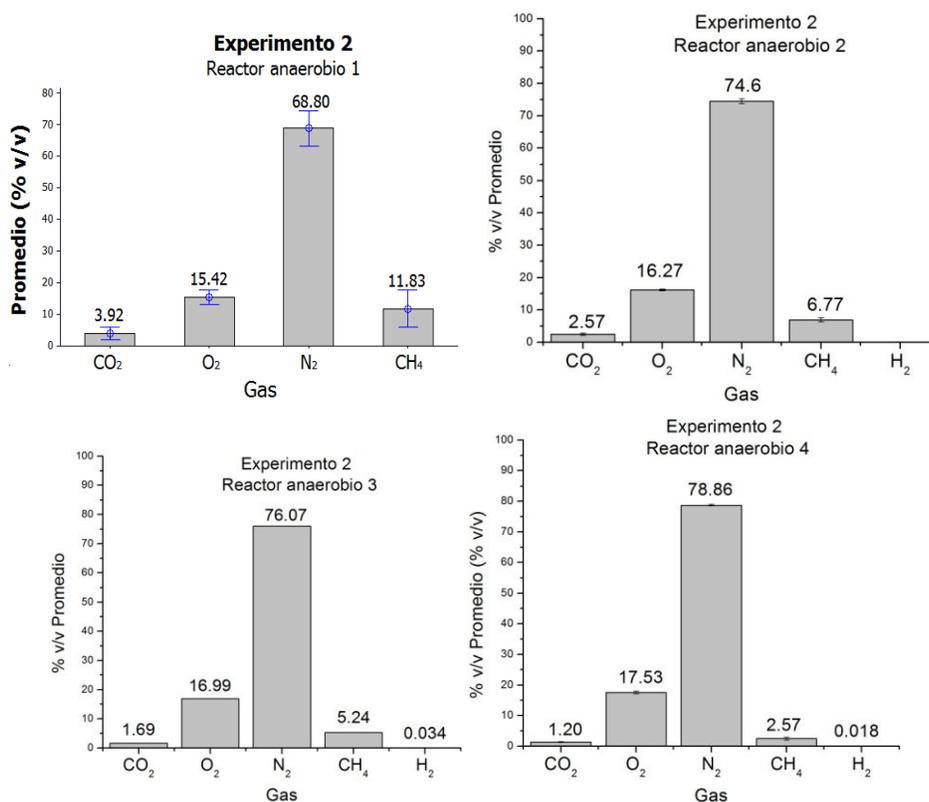


Figura 4.31. Gráficas de los resultados de cromatografía del segundo experimento AME 2

Las concentraciones extraídas de los gases disueltos de los sedimentos en su fase inicial y final, que fueron extraídas por ultrasonido, se pueden ver en las gráficas de la figura 4.32, al igual que en los casos anteriores las desviaciones estándar nos indican un alto nivel de confiabilidad de confianza de los resultados de cromatografía y también nos indica que en cada extracción se obtuvieron concentraciones de gas muy semejantes. Las concentraciones aparentemente son bajas pero en realidad no lo son porque están diluidas en el volumen inicial de la recámara de gases, más adelante se harán los cálculo de las concentraciones reales de los gases disueltos en los sedimentos.

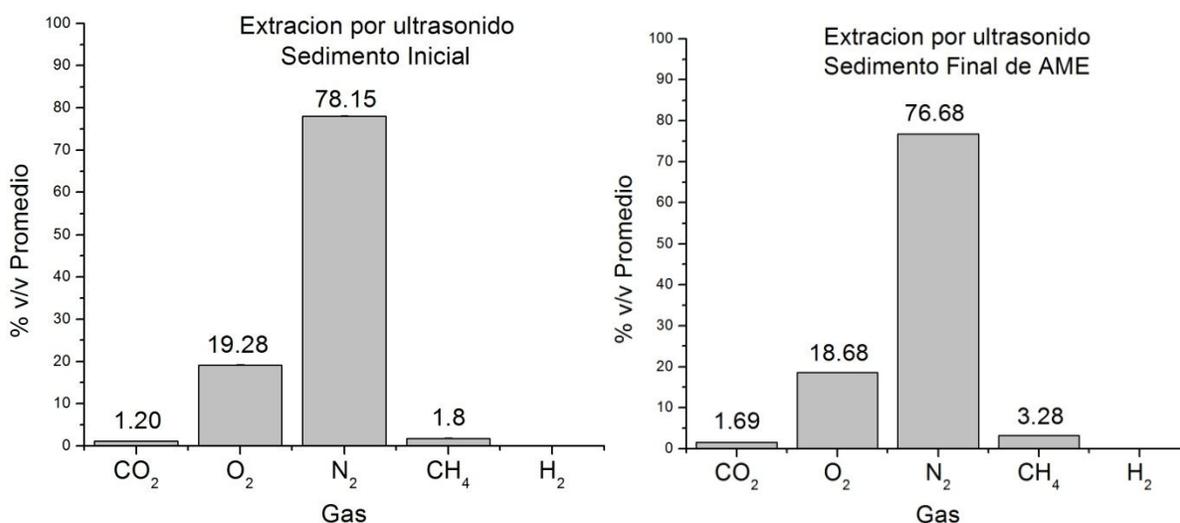


Figura 4.32. Gráficas de los resultados de cromatografía de extracciones de gases disueltos con ultrasonido

Con estos tres experimentos, se podrá determinar si el volumen del sensor y del extractor de gases son adecuados o habrá que modificarlo para un tamaño de muestra mayor o menor, con las concentraciones de los gases con los cálculos posteriores se determinaran los SPAN para el metano y para el dióxido de carbono, los gases restantes no se pudieron analizar por tener la columna adecuada, se realizaran experimentos posteriores para su determinación, se repetirá este experimento con Nitrógeno como vehículo de desplazamiento en los reactores, para determinar el SPAN del oxígeno.

Por último se muestra un resumen estadístico de las concentraciones de gas obtenidas durante los dos experimentos. La tabla 4.6 muestra los resultados obtenidos en el primer experimento. Se puede observar que los datos no se desvían tanto de la media, los datos que más se desvían son los de las concentraciones de nitrógeno, que presentan una desviación de 4.78 unidades. Estos resultados indican que se obtuvieron concentraciones muy parecidas de CO₂, O₂ en los tres reactores anaerobios. Se pueden considerar concentraciones semejantes para los casos del N₂ y del CH₄.

Tabla 4.6. Resumen estadístico de concentraciones de gases obtenidas en el primer experimento

Gas	N	Media	Desviación estándar	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
CO ₂	7	3.469	1.243	1.497	1.871	4.067	4.255	4.596
O ₂	7	16.211	0.812	14.899	15.604	16.267	16.731	17.454
N ₂	7	70.13	4.78	63.99	66.17	69.47	76.04	76.93
CH ₄	7	10.19	4.43	4.12	5.36	10.06	14.35	16.51

N= número de muestras

La tabla 4.7 muestra los resultados del segundo experimento. Las desviaciones estándar de CH₄, N₂ y CO₂ son menores que las obtenidas en el experimento 1. Esto confirma que con el experimento 2 se obtuvieron mejores resultados que en el experimento 1.

Tabla 4.7. Resumen estadístico de concentraciones de gases obtenidas en el segundo experimento

Gas	N	Media	Desviación estándar	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
CO ₂	10	2.402	1.207	1.09	1.449	1.965	3.386	4.842
O ₂	10	16.501	1.012	14.39	15.94	16.623	17.22	17.946
N ₂	10	74.37	4.3	66.34	70.44	75.52	78.54	78.97
CH ₄	10	6.72	4.07	1.99	2.77	5.87	10.18	14.43
H ₂	10	0.00971	0.01301	0	0	0	0.0219	0.02999

4.4.6 Cálculo de volúmenes y concentraciones reales de los tres experimentos

Con la ley de los gases de Charles y Gay Lussac, se compensaron los volúmenes a la temperatura de 25°C:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Dónde: V1 = Volumen muestra

T₁ = Temperatura muestra en grados Kelvin

V₂ = Volumen a 25°C

T₂ = 25°C en grados Kelvin 298.15 K

Despejando volumen a 25°C la ecuación queda:

$$V_2 = \frac{V_1 * T_2}{T_1}$$

Las concentraciones de los gases de los tres experimentos se diluyeron con aire en las recamaras de gases, tanto en los reactores como en el separador de gases. Se determinaron las relaciones de las soluciones del volumen de aire en cada reactor entre el volumen de la muestra. La división entre estos dos volúmenes nos da la relación de la mezcla, que es el factor para determinar la concentración de gas real del volumen de gas desplazado en los tres experimentos, por cada reactor y extracción se sacó su factor de ajuste al valor real de concentración y del cual se determinaron los volúmenes de gases generados (Tabla 4.8).

$$\text{Relación de dilución} = \frac{\text{Volumen dilución}}{\text{Volumen desplazado}}$$

Sólo se tomaron en cuenta el CO₂ y el CH₄, el oxígeno se pierde con el del aire de la mezcla de desplazamiento.

Tabla 4.9. Determinación de las relaciones de diluciones por reactor

Reactor	Volumen desplazado Muestra a 25°C	Volumen Aire a 25°C	Volumen dilución	Relación de dilución
E1 Reactor 1	826.40	74	900.40	1.09
E1 Reactor 2	816.16	74	890.16	1.09
E1 Reactor 3	833.57	74	907.57	1.09
E2 Reactor 1	359.43	874	1233.43	3.43
E2 Reactor 2	356.37	874	1230.37	3.45
E2 Reactor 3	353.29	874	1227.29	3.47
E2 Reactor 4	348.17	874	1222.17	3.51
E3 UI	39.05	205.87	244.92	6.27
E3 UF	36.03	205.87	241.90	6.71

El cálculo de volúmenes de CH₄ y CO₂ generados por los reactores y las concentraciones de los mismos se calcularon aplicando como factor de ajuste o corrección la relación de dilución los resultados se muestran en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Cálculo de los volúmenes de gases generados, disueltos y concentraciones reales

Reactor	Volumen a 25°C (mL)	Concentraciones del cromatógrafo			Relación de dilución	Concentraciones Reales			Volúmenes de gases generados y disueltos		
		CO ₂ % v/v	CH ₄ % v/v	H ₂ % v/v		CO ₂ % v/v	CH ₄ % v/v	H ₂ % v/v	CO ₂ Volumen (mL)	CH ₄ Volumen (mL)	H ₂ Volumen (mL)
E1 Reactor 1	826.40	4.15	10.33	0.00	1.09	4.52	11.26	0.00	37.37	93.01	0.00
E1 Reactor 2	816.16	1.80	4.70	0.00	1.09	1.96	5.13	0.00	16.02	41.84	0.00
E1 Reactor 3	833.57	4.21	15.40	0.00	1.09	4.58	16.77	0.00	38.21	139.77	0.00
E2 Reactor 1	359.43	3.86	11.92	0.00	3.43	13.25	40.91	0.00	47.61	147.02	0.00
E2 Reactor 2	356.37	2.57	6.77	0.00	3.45	8.87	23.37	0.00	31.62	83.30	0.00
E2 Reactor 3	353.29	1.69	5.24	0.03	3.47	5.87	18.20	0.12	20.74	64.31	0.12
E2 Reactor 4	348.17	1.20	2.57	0.02	3.51	4.21	9.02	0.06	14.67	31.41	0.06
E3 UI	39.05	1.20	1.80	0.00	6.27	7.53	11.29	0.00	2.94*	4.41*	0.00*
E3 UF	36.03	1.69	3.28	0.00	6.71	11.35	22.02	0.00	4.09*	7.93*	0.00*

E1=experimento 1, E2=Experimento 2, E3=Experimento 3, UI=Ultrasonido Inicial, UF=Ultrasonido Final, *=volumen disuelto

Analizando los resultados de la tabla anterior se concluye que la generación del volumen de gas durante el tiempo es muy semejante en los reactores, pero las concentraciones de gases entre la muestra 1 y 2 es muy variada, esto es debido a la complejidad de la degradación de la materia orgánica, ya que depende de las colonias de bacterias, el tipo de ellas en cada fracción de muestra, los nutrientes, la temperatura y de la agitación del sistema de AME.

4.4.7 Modificación al experimento de la AME

Las pruebas de generación de biogás se realizaron modificando la metodología convencional debido a que esta metodología presenta sensibilidad en las mediciones de volumen, ya que si existen vibraciones o movimientos bruscos durante el experimento se pueden generar resultados de volumen de biogás erróneos. Este procedimiento mostrado en la figura 4.33, consiste en la captación del gas en bolsas inflables de captación. El sistema está acoplado con filtros de gel de sílice que sirven para absorber la humedad. Otra modificación implementada en la prueba fue la inyección de nitrógeno, esto con el propósito de desplazar el aire contenido en los reactores y así favorecer una degradación anaerobia sin presencia de oxígeno, lo cual favorece una mayor producción de CH_4 y CO_2 . Con estas modificaciones se pretende desprestigiar el efecto de la presión de vapor de agua que no se llega a condensar, la cual causa desplazamiento de la solución ácida en el uso del método volumétrico.

La medición de volumen de biogás se realizó estrangulando las bolsas captadoras, donde el biogás contenido se hace burbujear en un recipiente con la solución ácida de HCl, la cual es desplazada por presión del biogás a un recipiente graduado como una probeta de 100 mL (Figura 4.34).



Figura 4.33. Sistema de generación y captación de biogás utilizado en los experimentos

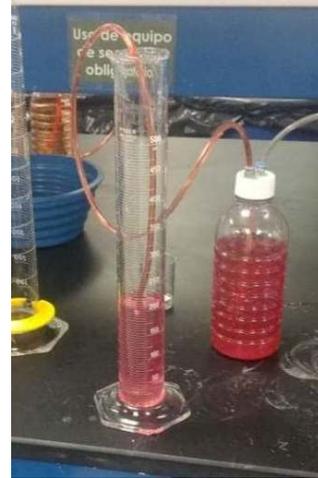


Figura 4.34. Medición de biogás producido

A los resultados obtenidos se les realizó el ajuste de temperatura y se calculó el factor de dilución de tal manera como se mencionó en la sección 4.4.6.

Los resultados de volúmenes totales y volumen de cada gas concentraciones de gases se muestran en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Volumen de biogás y concentraciones promedio de gases del tercer experimento

Reactor	Volumen medido (mL)	Volumen 25°C (mL)	CO ₂ % v/v	CH ₄ % v/v	Relación de dilución	CO ₂ % v/v	CH ₄ % v/v	CO ₂ Volumen (mL)	CH ₄ Volumen (mL)
1	41	45.15	0.458	3.475	20.93	9.581	72.71	4.33	32.83
2	401	441.63	0.439	4.614	3.037	1.335	14.01	5.89	61.89
3	287	316.08	0.465	3.773	3.847	1.790	14.51	5.66	45.88

Los resultados anteriores muestran una variación de volumen y concentración de gases entre el reactor 1 y los reactores 2 y 3. Esto depende mucho de la cantidad de microorganismos presentes en la muestra, así como también de los nutrientes disponibles en el inoculo. Por lo tanto debido a las desviaciones en los resultados se toman en cuenta los resultados de los reactores 2 y 3. Estos errores se pueden reducir si se realizan más corridas durante las pruebas de generación de biogás.

4.5 Cálculo de la actividad metanogénica específica

Se ha mencionado que los datos más importantes para el desarrollo del sensor y el sistema de extracción de gases son las concentraciones de los gases y el volumen de la mezcla de gases generados, estos datos se pudieron determinar gracias a la metodología de la AME por lo que se decidió, como dato complementario a la caracterización del sedimento del río Lerma calcular el valor de la AME, el cual permite conocer la máxima capacidad de producción de CH_4 por un grupo de microorganismos anaerobios.

Se presenta el resultado y el cálculo de la AME hasta este punto porque era necesario conocer primero las concentraciones y volúmenes reales de CH_4 obtenidos en los dos experimentos.

Los resultados se muestran a continuación:

a) Actividad metanogénica del primer experimento

Para el caso del reactor anaerobio 1, se toma la pendiente de la curva más inclinada. Ésta pendiente relaciona producción de gas ($dgas$) con respecto a (dt)

La figura 4.35 muestra los puntos donde se trazó la pendiente para realizar los cálculos.

La ecuación de la recta es: $y = 0.676x + 468.3$

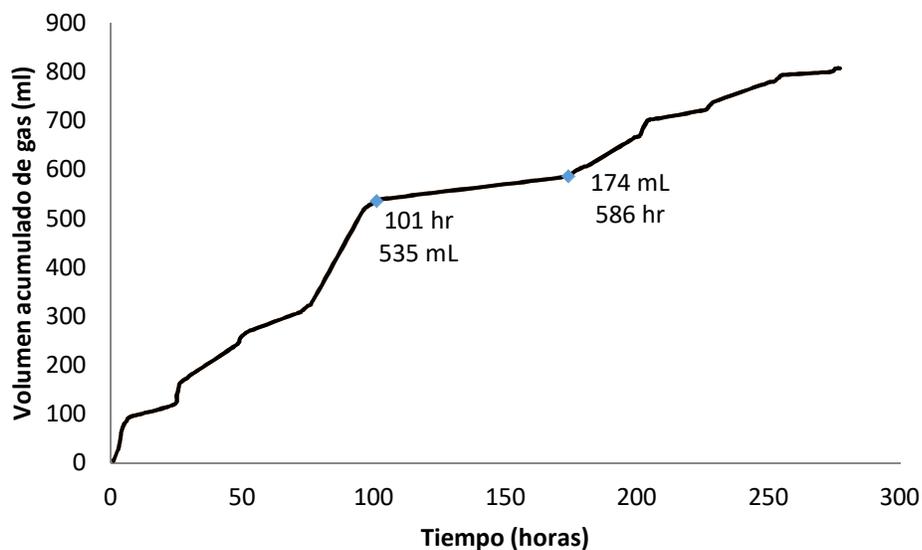


Figura 4.35. Gráfica del experimento 1 y puntos de trazado de la pendiente

De la ecuación de la pendiente:

$$y = mx + b$$

$$m = 0.676$$

Por lo tanto la velocidad de producción de gas es:

$$\frac{dGas}{dt} = 0.676 \frac{mL}{h}$$

De los datos de la tabla 4.9 se sabe que la concentración para el CH₄ es del 11.26%, entonces, la velocidad de producción de metano es:

$$\frac{dCH_4}{dt} = \left(0.676 \frac{mL}{h}\right) (0.1126) = 0.0761 \frac{mL}{h}$$

De acuerdo a Consuelo *et al.*, (2002) la actividad metanogénica específica se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$AME = \frac{(P * 24)}{(Fc * V * SVT)}$$

Donde:

P = Pendiente de la gráfica en mililitros/hora,

Fc= Factor de conversión de DQO a CH₄, en ml CH₄/g DQO (este valor depende de la temperatura y la presión, en la Tabla 4.11 se consigna este factor para diferentes temperaturas).

V = Volumen de lodo utilizado en el ensayo en litros.

SVT= Concentración de STV en el lodo, en g/litros

Tabla 4.11. Factores de conversión de gramos de DQO a mililitros de CH₄ bajo diferentes temperaturas y a una presión de 1 atm. (Consuelo *et al.*, 2002).

Temperatura (°C)	ml CH ₄ seco/g de DQO	ml CH ₄ húmedo/g de DQO
10	363	367
15	369	376
20	376	385
25	382	394
30	388	405
35	395	418
40	401	433
45	408	450
50	414	471

Si la determinación de la actividad metanogénica se realiza en mayores altitudes sobre el nivel del mar, se puede corregir el factor de conversión reportado para la presión atmosférica, así:

Factor de conversión X 760 mmHg/ presión atmosférica del lugar (mmHg).

Corrigiendo el factor de conversión a 35 °C (húmedo) al de la presión de 558.5 mmHg (Presión de la ciudad de Toluca al momento de realizar la prueba):

$$F_c = \frac{\left(418 \frac{\text{mL}}{\text{gDQO}}\right) (760 \text{ mmHg})}{558.5 \text{ mmHg}} = 568.81 \frac{\text{mL}}{\text{gDQO}}$$

El cálculo de la AME del experimento 1 es:

$$P = \frac{dCH_4}{dt} = 0.0761 \frac{mL}{h}$$

$$V = 200 \text{ mL} = 0.2L$$

$$SVT = 67.19 \frac{mg}{L} = 0.06719 \frac{g}{L}$$

$$AME1 = \frac{\left(0.0761 \frac{mL}{h}\right) (24)}{\left(568.81 \frac{mL}{gDQO}\right) (0.2L) \left(0.06719 \frac{g}{L}\right)} = 0.2389 \frac{gDQO}{gSVT * d}$$

b) Actividad metanogénica del segundo experimento

De la misma manera se realizan los cálculos de la AME del experimento 2. Se presentan sólo los resultados de la AME 2. La pendiente de la curva se obtiene de la figura 4.36.

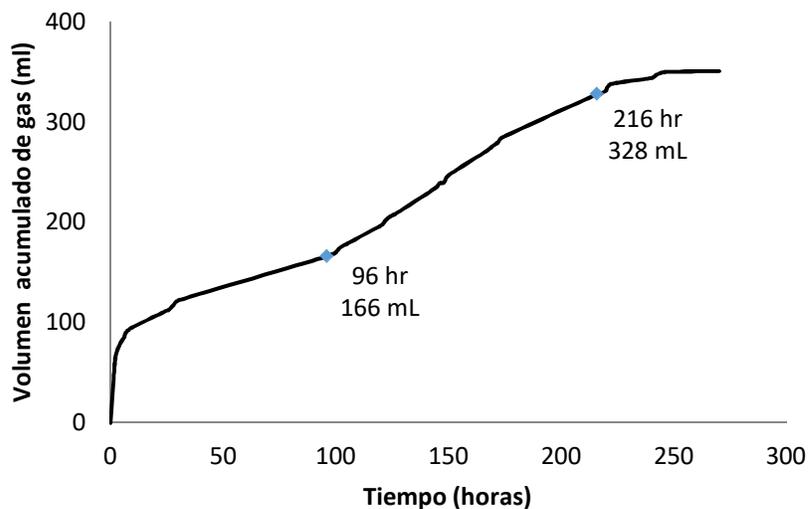


Figura 4.36. Gráfica del experimento 2 y puntos de trazado de la pendiente

$$y = 1.44x + 27.73$$

De la tabla 4.9 se obtiene la concentración de metano para el reactor número 1 que es del 40.91%.

$$\frac{dCH_4}{dt} = \left(1.44 \frac{mL}{h}\right) (0.4091) = 0.5891 \frac{mL}{h}$$

$$P = \frac{dCH_4}{dt} = 0.1716 \frac{mL}{h}$$

$$V = 200 \text{ mL} = 0.2L$$

$$SVT = 55.54 \frac{mg}{L} = 0.0555 \frac{g}{L}$$

$$AME2 = \frac{\left(0.5891 \frac{mL}{h}\right) (24)}{\left(568.81 \frac{mL}{gDQO}\right) (0.2L) \left(0.0555 \frac{g}{L}\right)} = 2.2392 \frac{gDQO}{gSVT * d}$$

Los resultados anteriores muestran que en el experimento 1 se consumió menos sustrato que en el experimento 2, el experimento 1 solo fue capaz de convertir una carga orgánica de materia que equivale a 0.2389 g de DQO al día. Esto se debe principalmente a que no se mantuvo un buen control de la temperatura en el transcurso de la digestión anaerobia, en cambio el experimento 2 tuvo un mejor resultado de AME y fue capaz de aprovechar el sustrato para convertirlo en metano. Esto comprueba los resultados de la tabla 4.9 donde se observan volúmenes de CH₄ y CO₂ mayores en comparación con los obtenidos en el primer experimento.

4.6 Diseño y fabricación del acondicionador de señal y algoritmo de programación para el sensor de gases

La sección 4.5 de este trabajo fue desarrollada en colaboración con el proyecto de tesis de doctorado titulado “Dispositivo para la evaluación *in situ* de CH₄, CO₂, O₂, NH₃, pH y temperatura en sedimentos”

El multi detector termofílico TS4x200B-A-S1.5, genera voltajes muy bajos en el orden de los micro volts se requiere dividir el circuito acondicionador en dos etapas, la primera eleva y filtra de ruidos las señales de los detectores y del termistor de micro volts a milivolts y la segunda de milivolts a volts, además de multiplexar las señales para su procesamiento con el circuito LMP91051.

4.6.1 Primera etapa del circuito acondicionador de señal para los detectores termopilas, acondicionador de señal del termistor NTC y circuito de potencia para el emisor de IR

En esta primera etapa se diseñaron los circuitos de la primera etapa de acondicionamiento de señal, para los detectores termopilas, del termistor NTC, y el circuito de potencia del emisor de IR.

a) Acondicionador de señal de los detectores termopilas

Con el fin de ahorrar espacio se diseñó el circuito amplificador también conocido como filtro pasa bajos, que eliminan ruidos o espurios en altas frecuencias.

Los detectores termopilas tienen resistencia interna para cada canal de 65 kΩ. El circuito diseñado se muestra en la Figura 4.37. La resistencia interna y el capacitor externo de 8.2 nF forman un circuito filtro pasa bajo tipo RC, con una frecuencia de corte a -3dB:

$$f_{-3dB} = \frac{1}{2 \times \pi \times 65 \text{ k}\Omega \times 8.2 \text{ nF}} \approx 298.6 \text{ Hz}$$

La ganancia del circuito es de:

$$G = \frac{R5}{R6} = \frac{47 \text{ k}\Omega}{220 \Omega} = 213.64$$

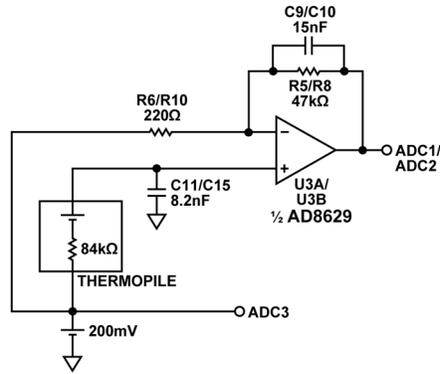


Figura 4.37. Acondicionador de señal para cada detector termofílico, $G = 214.64$
(Un circuito para cada canal)

El ajuste del tiempo de la función escalón del filtro $65 \text{ k}\Omega/8.2 \text{ nF}$ a 22 bits es aproximadamente:

$$\tau = 65 \text{ k}\Omega \times 8.2 \text{ nF} \times \text{Ln}2^{22} \approx 8.12 \text{ ms}$$

El amplificador no inversor AD8629 con ganancia de 214.64 y frecuencia de corte de -3 dB:

$$f_{-3dB} = \frac{1}{2 \times \pi \times 47 \text{ k}\Omega \times 15 \text{ nF}} \approx 225.75 \text{ Hz}$$

El ajuste de tiempo a 22 bits es aproximadamente:

$$\tau = 47 \text{ k}\Omega \times 15 \text{ nF} \times \text{Ln}2^{22} \approx 10.75 \text{ ms}$$

La frecuencia de corte máxima para NDIR es de 5Hz, y el mínimo del ancho de pulso de medio ciclo es por lo tanto de 100 ms. El ajuste a 22 bits es aproximadamente 0.1 veces el mínimo del ancho de pulso de corte.

El AD8629 tiene un ruido de entrada de voltaje de 0.1 Hz hasta 10 Hz de $0.5 \mu\text{V}$ p-p. Ignorando el ruido del voltaje del sensor y la corriente de ruido del AD8629, a un voltaje de salida de 1mV p-p se produce un radio de señal ruido (SNR) de:

$$SNR = 20 \log \frac{1\text{mV}}{0.5\mu\text{V}} \approx 66 \text{ dB}$$

Se requieren de cuatro circuitos una para cada detector termopila, el circuito completo se muestra más adelante.

b) Acondicionador de seña para el termistor NTC

Las características del termistor NTC integrado en el sensor TS4x200B-A-S1.5, son las siguientes:

$$R_{TH} = 30 \text{ k}\Omega$$

$$\beta = 3940$$

El circuito Thévenin equivalente para el acondicionador de seña del termistor se muestra en la Figura 4.38. La resistencia R3 en serie con la resistencia del termistor forman un divisor de voltaje, alimentado con 670.3 mV. El voltaje en el circuito es $670.3 \text{ mV} - 200 \text{ mV} = 470.3 \text{ mV}$.

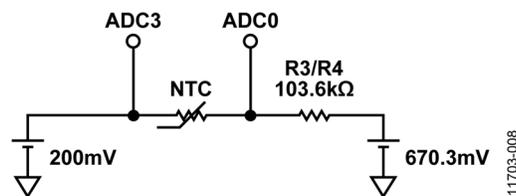


Figura 4.38. Acondicionador de seña para el termistor NTC

Cuando $R_{TH} = 30 \text{ k}\Omega$ a 25°C , el voltaje en el termistor es de 231 mV.

El circuito completo de la primera etapa ya con el acondicionamiento de seña para cada de detector termopila se muestra en la Figura 4.39.

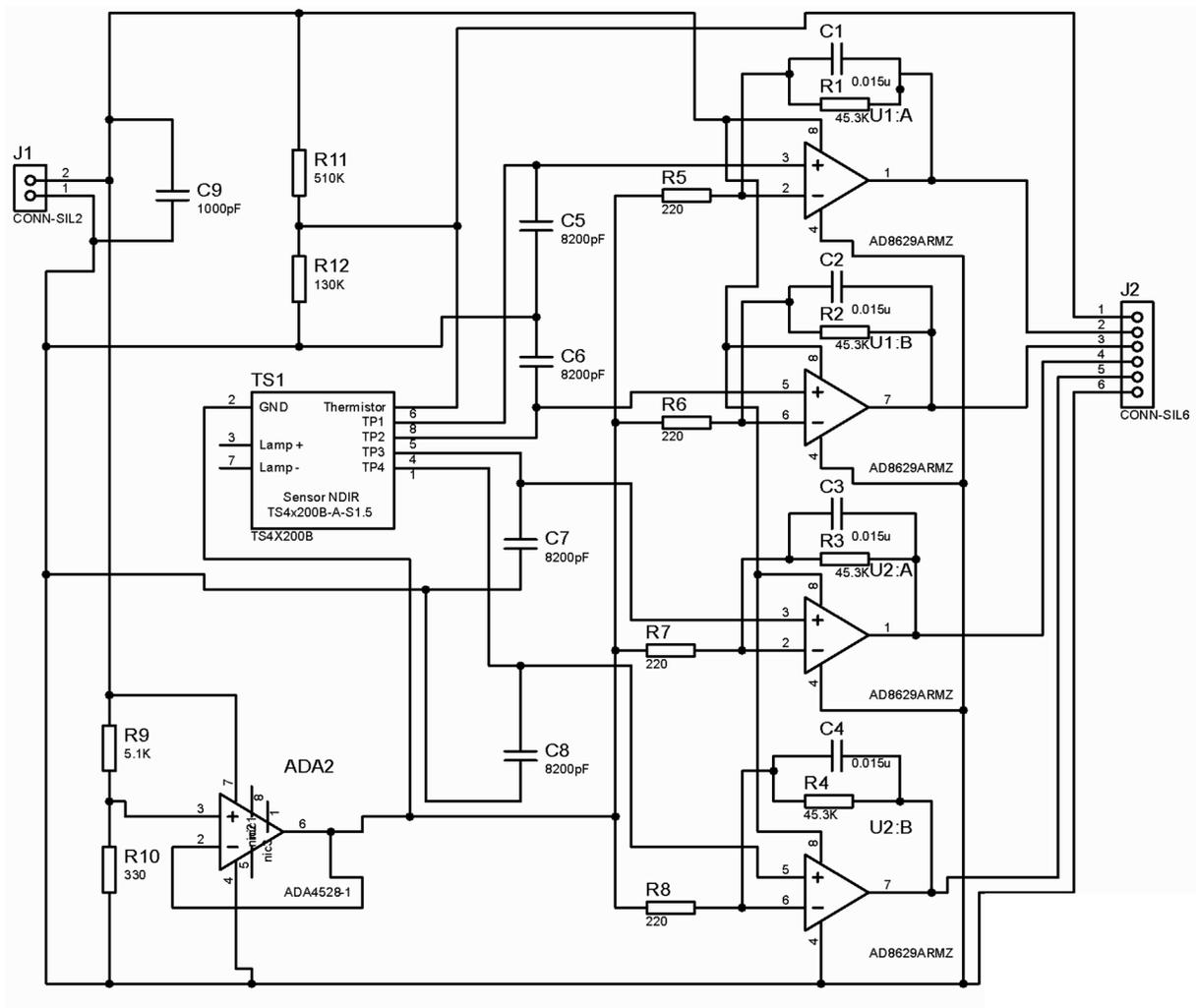
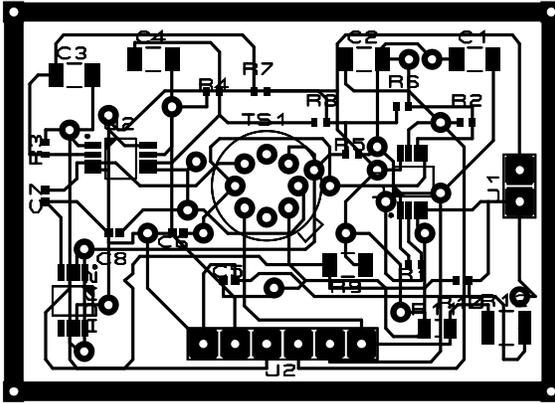


Figura 4.39. Circuito completo de los acondicionadores de señal

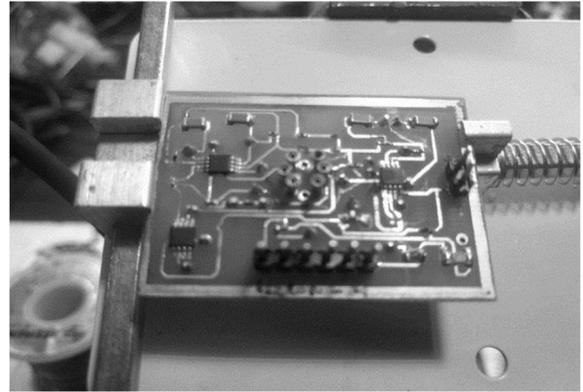
La salida del conector J2, de la Figura 4.48 están las salidas pre-amplificadas de los detectores termopilas: J2-1 es la salida del termistor, J2-2 es la salida del detector de referencia, J2-3 es la salida del detector de CO₂, J2-4 es la salida del detector de NH₃, J2-5 es la salida del detector de CH₄ y J2-6 es tierra.

Como el voltaje de las salidas de este circuito todavía es bajo (mV) para ser procesado se envía a una segunda etapa de amplificación, se elevan los voltajes hasta 2 volts aproximadamente como máximo.

Para evitar las interferencias, el circuito impreso se diseñó y se desarrolló con microcomponentes (Figura 4.40), para tener la menor interferencia posible.



(a) Diseño



(b) Desarrollo

Figura 4.40. Diseño de circuito impreso (a) y desarrollo del circuito impreso de la primera etapa

El montaje quedo a un lado del cuerpo del sensor de gases como se muestra la figura 4.41. Para eliminar la posibilidad de ruido electromagnético o espurios generados por el resto del circuito.

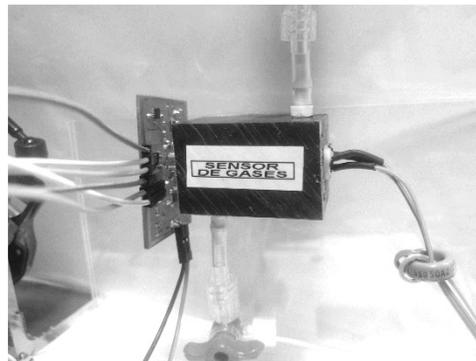


Figura 4.41. Montaje del circuito acondicionador de señal primera etapa en el sensor multigases.

C) Circuito de potencia de la fuente de IR

Para el circuito controlador del emisor de luz infrarroja se utilizó una fuente de voltaje de 3.3 volts diferente a la del circuito acondicionador de señal, para evitar inducciones parasitas al sistema.

La resistencia interna de la fuente de luz infrarroja JSIR350-5-BL-R-D3.6-0-0, es de 40Ω , es alimentado con 2.8 V, consume una corriente de 63 mA. Es controlado con el MOSFET BSP75GTA como se muestra en la Figura 4.42.

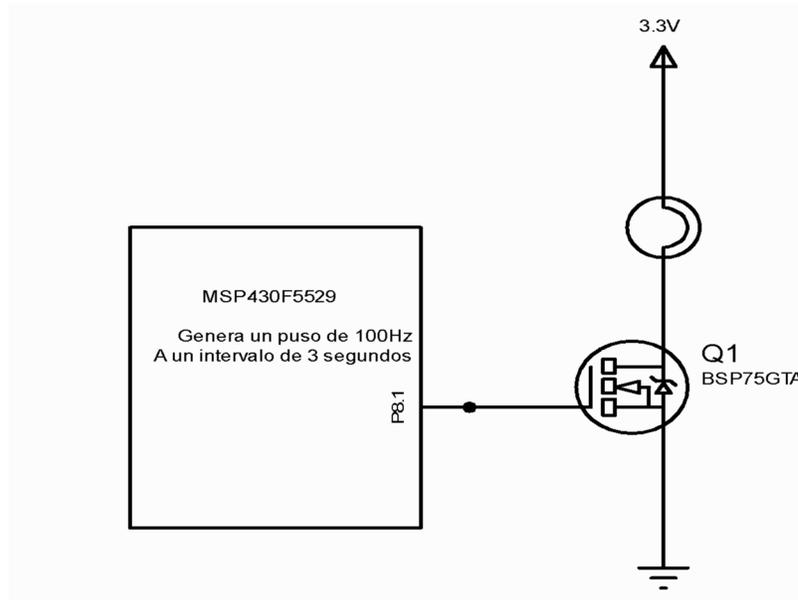


Figura 4.42. Circuito de potencia de la fuente de IR JSIR350-5-BL-R-D3.6-0-0

La frecuencia de 100 Hz es generada por el microcontrolador MSP430F5529, a través del pin 8.1 en intervalos de 0.5 Hz.

Una vez diseñado y desarrollado el circuito electrónico de la primera etapa y controlador de emisor de IR, se realizaron pruebas de comportamiento con aire seco.

4.6.2 Respuesta en frecuencia de 0.5 Hz, acondicionadores de señal (primera etapa) y controlador de emisor de luz IR

La respuesta del sensor con aire seco, como prueba inicial se muestran en las Figuras 4.43, 4.44 y 4.45. En la figura 4.43 la señal superior es del detector de CH_4 , con un voltaje de salida de $100\text{mV}_{\text{P-P}}$, la señal inferior es del detector de referencia

con voltaje de salida de 60 mV_{P-P}. La respuesta que se aprecia es aplicando un tren de pulsos de 3.3V a 2 Hz al emisor de infrarrojo. El instrumento de medición fue un osciloscopio marca BK Precisión modelo 2190 de dos canales.

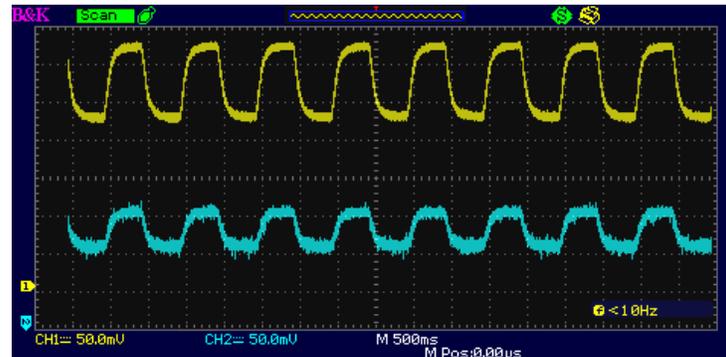


Figura 4.43. Respuesta de la primera etapa de acondicionamiento de señal, detectores de CH₄ (línea superior) y referencia (línea inferior)

La respuesta de salida para NH₃ (Figura 4.44), fue de 32mV_{P-P} a mínima concentración y 60mV_{P-P} en la salida de referencia, bajo las mismas condiciones del CH₄.

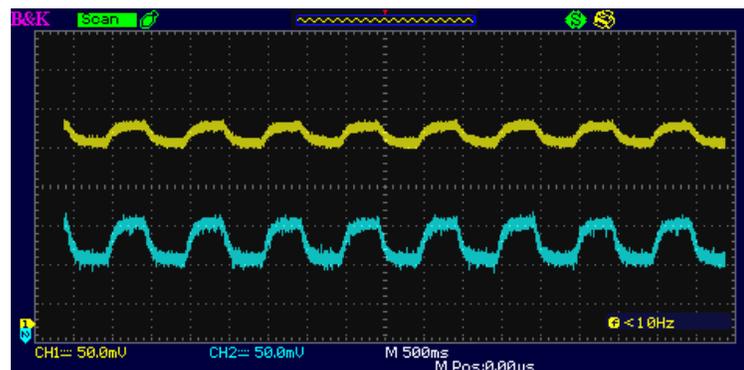


Figura 4.44. Respuesta de la primera etapa de acondicionamiento de señal, detectores de NH₃ (línea superior) y referencia (línea inferior)

La respuesta para el CO₂, como se muestra en la Figura 4.45, fue de 74mV_{P-P} (línea superior) y 60 mV_{P-P} para la señal de referencia.

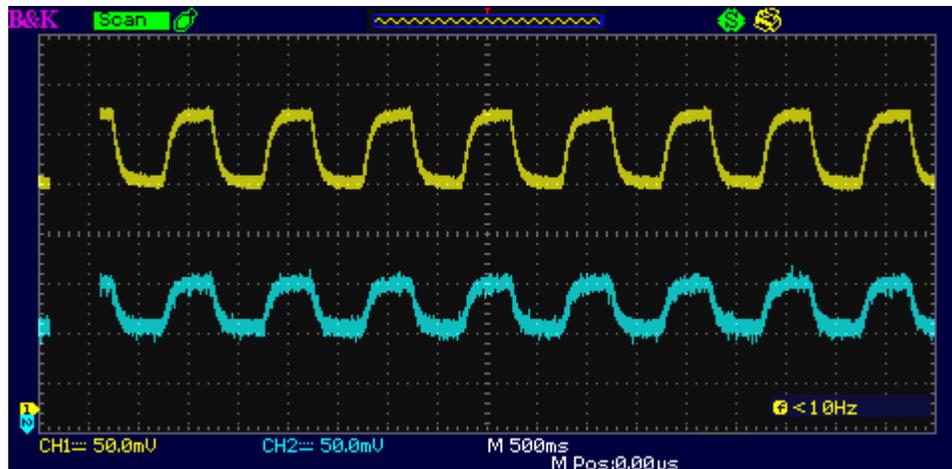


Figura 4.45. Respuesta de la primera etapa de acondicionamiento de señal, detectores de CO_2 (línea superior) y referencia (línea inferior)

Los voltajes de pico a pico son diferentes debido a la transmitancia y al ancho de banda de los filtros de cada detector.

4.6.3 Segunda etapa del circuito de acondicionamiento de señales para el multisensor con el uso del circuito integrado LMP91051

Con el uso del circuito integrado LMP91051 se simplifica la circuitería externa, lo reduce ruido externo, por lo tanto mejor precisión en las mediciones, ya que el sistema es susceptible a interferencias electromagnéticas, una manera de solucionar este problema, es reducir el número de componentes, así como el uso de ferritas en las entradas y salidas de los cableados externos al sistema como lo son fuente de alimentación, cableado de las celdas de pH, temperatura. En esta etapa se elevarán los voltajes de milivolts a volts, para que puedan ser procesados por el microcontrolador MUX1. En la figura 4.46 se muestra el circuito LMP91051 como LMP1. MUX1 es un multiplexor Texas Instruments MUX508 que conmuta las señales de los detectores activos (CH_4 , CO_2 y NH_3) a la entrada 1 del circuito LMP1, la salida del detector de referencia se conecta directamente a la entrada 2 del circuito LMP1.

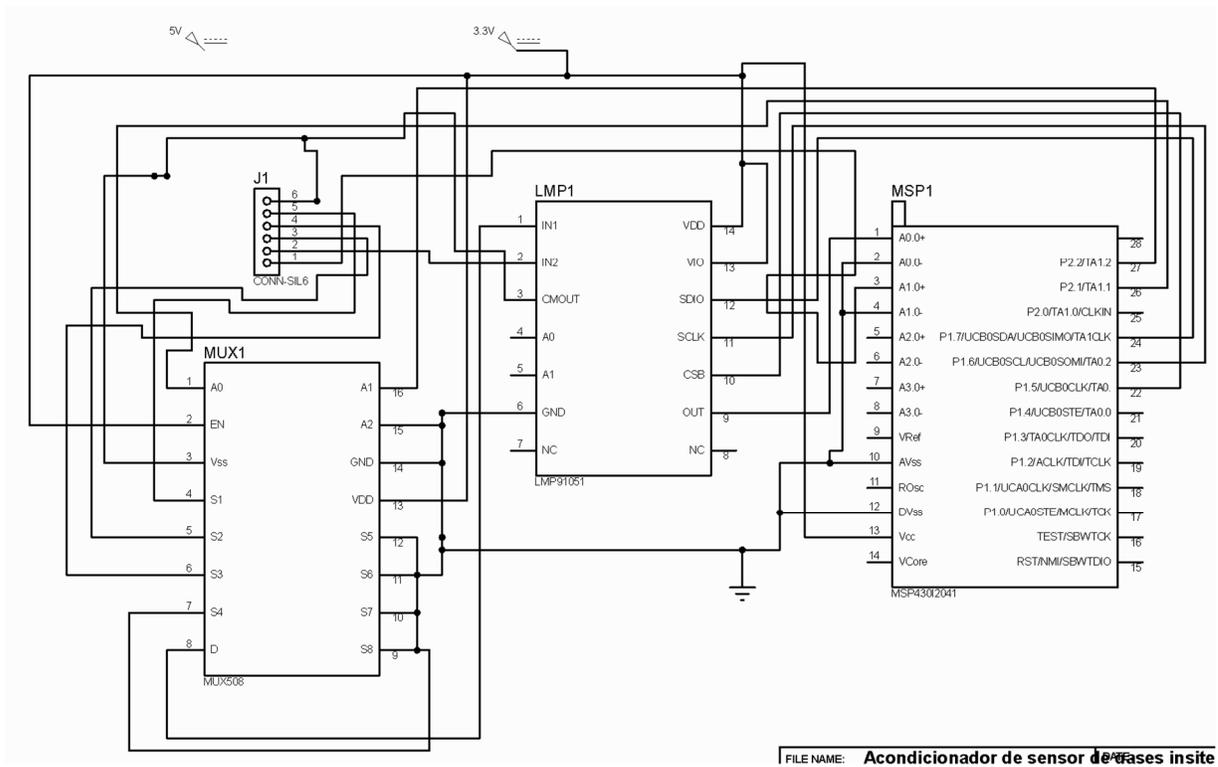


Figura 4.46. Segunda etapa del acondicionador de señal para el sistema de detección de gases CH₄, CO₂, NH₃ y termistor NTC

El circuito MSP1 es el procesador Texas Instruments MSP430F5529, que adquiere los valores de los detectores y de temperatura para después procesarlos mediante el algoritmo de Beet-Lambert, que se describe más adelante y posteriormente envía los resultados mediante el protocolo I²C al procesador principal.

El circuito integrado LMP91051 está diseñado para la detección de un solo gas (Texas Instruments, 2013), por lo cual se diseñó el circuito mostrado en la figura 4.47, agregando un multiplexor de 8 a 1 Texas Instruments MUX508 para secuenciar las lecturas de los 3 detectores, con lo que se ahorra espacio, menos componentes que se traduce en ahorro económico, porque de lo contrario se necesitarían tres acondicionadores y más entradas en el procesador, además habría otro problema con la señal de referencia que podría colapsar con el uso de los tres circuitos. En la figura 4.47 se muestra el diseño del circuito impreso de la segunda etapa.

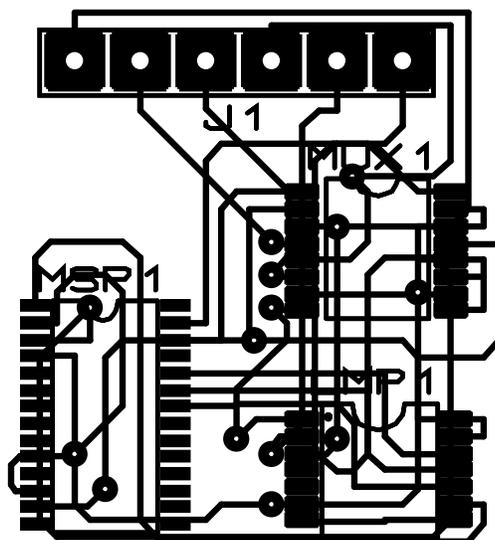


Figura 4.47. Diseño del circuito impreso de la segunda etapa

4.6.4 Algoritmo de programación para el Microcontrolador MSP430F5529

Una vez acondicionada la señal de los detectores termopilas se procedió a realizar el algoritmo de programación, para procesar los datos de los detectores y el termistor, para calibración y la determinación de concentraciones de gases. Los resultados son enviados por el protocolo I²C al procesador principal, que en este caso es un Raspberry Pi 3, donde se muestran los resultados en forma de texto.

a) Sincronización y muestreo

Para medir las concentraciones de los gases, los valores de las señales pico a pico de los detectores activos como el de referencia, deben ser amplificados por el acondicionador LMP91051, a un nivel de voltaje adecuado para su correcto muestreo sin distorsionar las señales, los factores de ganancia de este circuito van de 4 a 2000, El uso de filtros pasa bajos es indispensable en ambas etapas de acondicionamiento de señal, para eliminar cualquier interferencia o espurio generado dentro del sistema.

La frecuencia de corte se fijó a 0.83 Hz, que fue la óptima para el sensor y la velocidad de muestreo a 30 Hz. Aunque la frecuencia de corte puede ser ajustada de 0.1 Hz a 5 Hz y la velocidad de muestreo de 3.5 Hz a 483 Hz. Siempre considerando que la velocidad de muestreo sea 30 veces más que la frecuencia de corte (AD, 2018 y Texas Instruments, 2018). Los valores máximos y mínimos de los detectores deben adquirirse 330 ms para el máximo y 900 ms para el mínimo después de iniciar el ciclo como se muestra en la figura 4.48, la temperatura puede tomarse durante los 50 mS del tiempo de blanqueo. Para la obtención de estos valores se realizaron pruebas a diferentes frecuencias de 0.25 Hz a 5 Hz, observando la respuesta en el osciloscopio BK PRECISION, modelo 2190D, se analizó la respuesta de los cuatro detectores, en la salida de la segunda etapa acondicionadora de señal y de filtraje, se resume el análisis en la figura 4.46. A menor frecuencia la respuesta de los detectores termopilas se saturan y a mayor frecuencia no se les da tiempo a la estabilización. Para este sensor en particular la frecuencia óptima como ya se menciono es de 0.83 Hz.

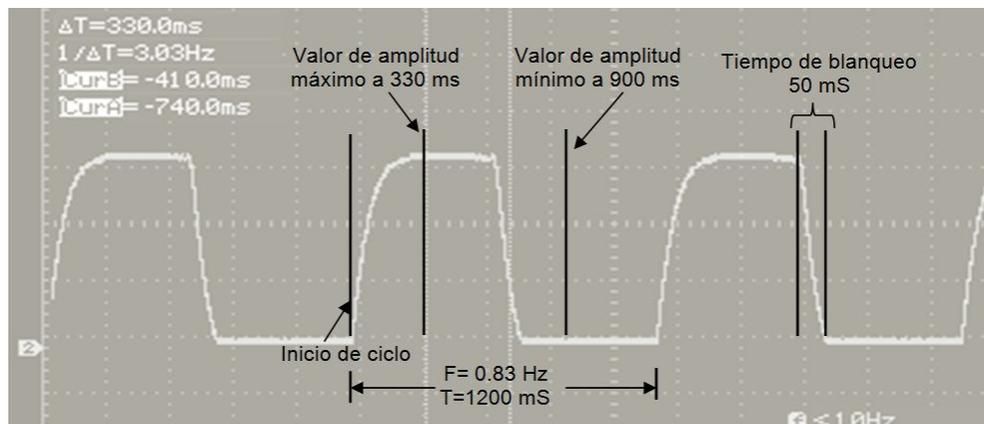


Figura 4.48. Tiempos para adquisición de valores máximos y mínimos

b) Algoritmo del procedimiento de calibración y operación (Ecuación ideal de Lambert-Beer):

Por las diferencias de las características de las fuentes de IR y los detectores termopilas, el circuito debe ser calibrado inicialmente y cada vez que se cambie la fuente de IR o los detectores.

Este procedimiento es para cada gas, se deben introducir los gases de tal manera que fluya por la cámara interna del sensor hasta que cualquier gas anterior salga del sistema. Después de que se estabilice durante algunos minutos, las mediciones pueden hacerse.

El método de calibración y algoritmo son mostrados a continuación siguiendo los pasos para la ecuación ideal de Lambert-Beer:

- i. Poner en modo de calibración inicial el sistema.
- ii. Inyectar el gas de baja concentración o gas CERO (Nitrógeno), x_{LOW} , y esperar a que se estabilice la cámara.
- iii. Es sistema adquiere y almacena ACT_{LOW} y REF_{LOW} . Los valores de pico a pico en el detector activo y de referencia en baja concentración de gas.
- iv. El sistema adquiere y almacena la temperatura del gas en baja concentración, T_{LOW} .
- v. Inyectar las altas concentraciones de cada gas, x_{CAL} , en la cámara (cuando corresponda a cada uno CH_4 , CO_2 y NH_3).
- vi. El sistema adquiere y almacena ACT_{CAL} , REF_{CAL} , (de cada gas en su momento) y la temperatura de calibración, T_{CAL} .
- vii. El sistema calcula y almacena CERO y b:

$$CERO = \frac{ACT_{LOW}}{REF_{LOW}} x \left(\frac{ACT_{LOW}}{REF_{LOW}} x \frac{REF_{CAL}}{ACT_{CAL}} \right)^{\frac{x_{LOW}}{x_{CAL} - x_{LOW}}}$$

$$b = \left[\frac{\ln \left(\frac{ACT_{LOW}}{REF_{LOW}} x \frac{REF_{CAL}}{ACT_{CAL}} \right)}{x_{CAL} - x_{LOW}} \right]$$

Para el modo de operación para medir una concentración de gases desconocida, usando la ecuación ideal de Lambert-Beer, se hace lo siguiente:

- i. Inyectar el gas a medir y esperar a que se estabilice la cámara.
- ii. Adquirir y almacenar ACT y REF, los valores de pico a pico de los detectores activos y de referencia.
- iii. Adquirir y almacenar la temperatura del gas T, en grados Kelvin.
- iv. Usar el valor CERO de la calibración.
- v. Usar el valor b de la calibración
- vi. Calcular la absorbancia:

$$A = 1 - \frac{ACT}{REF \times CERO}$$

- vii. Calcular la concentración aplicando la ecuación de gases ideales para la compensación de temperatura:

$$x = \frac{T}{T_{LOW}} \left[\frac{\ln \left(\frac{ACT}{REF \times CERO} \right)}{-b} \right]$$

c) Algoritmo del procedimiento de calibración y operación (Ecuación ideal de Lambert-Beer modificada):

Si las constantes b y c son conocidas se puede usar el siguiente procedimiento para mayor precisión:

Poner en modo de calibración inicial el sistema.

- i. Inyectar el gas de baja concentración o gas CERO (Nitrógeno), x_{LOW} , y esperar a que se estabilice la cámara.
- ii. Es sistema adquiere y almacena ACT_{LOW} y REF_{LOW} . Los valores de pico a pico en el detector activo y de referencia en baja concentración de gas.
- iii. El sistema adquiere y almacena la temperatura del gas en baja concentración, T_{LOW} .

- iv. Inyectar las altas concentraciones de cada gas, x_{CAL} , en la cámara (cuando corresponda a cada uno CH_4 , CO_2 y NH_3).
- v. El sistema adquiere y almacena ACT_{CAL} , REF_{CAL} , (de cada gas en su momento) y la temperatura de calibración, T_{CAL} .
- vi. El sistema calcula y almacena CERO y SPAN:

$$CERO = \frac{ACT_{LOW}(e^{-b(x_{cal}^c)} - 1)REF_{CAL} + ACT_{CAL}(1 - e^{-b(x_{low}^c - 1)})REF_{LOW}}{(e^{-b(x_{cal}^c)} - e^{-b(x_{low}^c)}) \times REF_{CAL} \times REF_{LOW}}$$

$$SPAN = \frac{ACT_{CAL} \times REF_{LOW} - ACT_{LOW} \times REF_{LOW}}{ACT_{LOW}(e^{-b(x_{cal}^c)} - 1)REF_{CAL} + ACT_{CAL}(1 - e^{-b(x_{low}^c - 1)})REF_{LOW}}$$

Para el modo de operación para determinar una concentración de gases desconocida, usando la ecuación ideal de Lambert-Beer, se hace lo siguiente:

- i. Inyectar la mezcla de gases a determinar, esperar a que se estabilice la cámara.
- ii. Adquirir y almacenar ACT y REF, los valores de pico a pico de los detectores activos y de referencia.
- iii. Adquirir y almacenar la temperatura del gas T, en grados Kelvin.
- iv. Usar el valor CERO de la calibración.
- v. Usar el valor b de la calibración
- vi. Calcular la absorbancia:

$$A = 1 - \frac{ACT}{REF \times CERO}$$

- vii. Calcular la concentración aplicando la ecuación de gases ideales para la compensación de temperatura:

Se asume que $T_{LOW} = T_{CAL}$.

4.7 Pruebas preliminares del multisensor y primera etapa, con el algoritmo de Lambert-Beer

Con el circuito ya montado y energizado se hicieron pruebas en Excel aplicando el algoritmo y ecuación de Lambert-Beer ideal, teniendo los siguientes resultados:

Para calibrar CERO se tomaron 4 muestras y se sacaron los promedios, para utilizarlos como ACT_{LOW} de cada gas y REF_{LOW} , ver la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Valores para calibración CERO

Calibración a baja concentración (CERO)						
Gas de calibración $N_2=96\%$, $O_2=4\%$ y $T=25^\circ C$						
Detector	Muestra 1 promedio (mV)	Muestra 2 promedio (mV)	Muestra 3 promedio (mV)	Muestra 4 promedio (mV)	Promedio	Desviación estándar
ACT_{lowCO_2}	74	74	72	74	73.5	1
ACT_{lowCH_4}	102	102	103	102	102.25	0.5
ACT_{lowNH_3}	32	32	32	32	32	0
REF_{Low} Referencia	60	60	60	60	60	0

Para calibrar SPAN se tomaron 4 muestras y se sacaron los promedios, para utilizarlos como ACT_{CAL} de cada gas y REF_{CAL} , ver la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Valores para calibración SPAN

Calibración a máxima concentración (SPAN)						
Gas de calibración $CH_4=50\%$, $CO_2=35\%$, $N_2=15\%$ y $T=25^\circ C$						
Detector	Muestra 1 promedio (mV)	Muestra 2 promedio (mV)	Muestra 3 promedio (mV)	Muestra 4 promedio (mV)	Promedio	Desviación estándar
ACT_{CALCO_2}	30	30	32	30	30.5	1
ACT_{CALCH_4}	74	74	72	74	73.5	1
ACT_{CALNH_3}	32	32	32	32	32	0
REF_{CAL} Referencia	56	56	55	56	55.75	0.5

Utilizando los valores promedio para CERO y SPAN se calcularon para cada gas los valores de CERO y b, utilizando las ecuaciones ideales de Lambert-Beer, por lo pronto se omitió para el NH₃ por falta de gas de calibración para él.

Para el CH₄:

$$CERO_{CH_4} = \frac{ACT_{LOW}}{REF_{LOW}} x \left(\frac{ACT_{LOW}}{REF_{LOW}} x \frac{REF_{CAL}}{ACT_{CAL}} \right)^{\frac{x_{LOW}}{x_{CAL} - x_{LOW}}} = 1.7042$$

$$b_{CH_4} = \left[\frac{\ln \left(\frac{ACT_{LOW}}{REF_{LOW}} x \frac{REF_{CAL}}{ACT_{CAL}} \right)}{x_{CAL} - x_{LOW}} \right] = 0.0073$$

Para el CO₂:

$$CERO_{CO_2} = \frac{ACT_{LOW}}{REF_{LOW}} x \left(\frac{ACT_{LOW}}{REF_{LOW}} x \frac{REF_{CAL}}{ACT_{CAL}} \right)^{\frac{x_{LOW}}{x_{CAL} - x_{LOW}}} = 1.2250$$

$$b_{CO_2} = \left[\frac{\ln \left(\frac{ACT_{LOW}}{REF_{LOW}} x \frac{REF_{CAL}}{ACT_{CAL}} \right)}{x_{CAL} - x_{LOW}} \right] = 0.061$$

Ya con los parámetros de calibración, tanto para el CH₄ y el CO₂, se preparó una mezcla de gases para probar el sistema con las siguientes concentraciones, CH₄ al 25%, CO₂ al 17.5%, N₂ al 55.5% y O₂ al 2%. Se calculó la absorbancia y la concentración de cada gas con las lecturas del acondicionador de señal, utilizando las ecuaciones de Lambert-Beer:

$$Absorbancia = A = 1 - \frac{ACT}{REF \times CERO}$$

$$\text{Concentracion de gas} = x = \frac{T}{T_{LOW}} \left[\frac{\ln\left(\frac{ACT}{REF \times CERO}\right)}{-b} \right]$$

Se aplicó la fórmula para cada lectura de CH₄, CO₂, y Referencia, ver Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Respuesta del sensor con gas de prueba para CH₄ y CO₂

Mezcla de gases CH₄=25%, CO₂=17.5%, N₂=55.5%, O₂=2% y T=25°C						
Detector	Muestra 1 promedio (mV)	Muestra 2 promedio (mV)	Muestra 3 promedio (mV)	Muestra 4 promedio (mV)	Promedio	Desviación estándar
CH ₄	47	46	46	46	46.25	1
CO ₂	85	84	84	84	84.25	0.5
Referencia	56	56	56	56	56	0
Lambert-Beer						
CH ₄						
Absorbancia	0.1093	0.1198	0.1198	0.1198	11.72	0.00525
Concentración	22.55	24.85	24.85	24.85	24.28	1.15
CO ₂						
Absorbancia	0.31	0.3294	0.3294	0.3294	0.3258	0.0097
Concentración	16.84	17.35	17.35	17.35	17.11	0.255

Como se aprecia en la Tabla 4.13, los valores de la absorbancia y concentración están un poco desviados de del valor real, esto es debido a que las mediciones se hicieron con un osciloscopio y puede haber errores en la lectura de los datos por que se toman visualmente, otra causa es que todavía no se completa la segunda lectura de acondicionamiento de señal, donde se aplicará un segundo filtraje para estabilizar aún más las señales del sensor. Pero en general se consideran resultados satisfactorios porque se demuestra que el sensor funciona y el algoritmo de Lambert-Beer también, sólo es cuestión de afinar algunos detalles de filtraje y de amplificación de la segunda etapa de acondicionamiento de señal.

Se fabricaron seis tablillas de la etapa uno, y sólo una de ellas cumplió con las especificaciones de operación; de la segunda etapa, se hicieron 4 tablillas y en ninguna de ellas el circuito LMP91051 dio respuesta, se continúa en espera de otros amplificadores operacionales y 2 LMP91051. Es muy complejo trabajar con la señal de los detectores termopilas, si no se tiene el cuidado adecuado puede haber mucho ruido e interferencias, las tablillas más susceptibles a ruido serán blindadas con una lámina de cobre muy delgada para tener un efecto de jaula de Faraday.

5. CONCLUSIONES

Las concentraciones y volúmenes obtenidos en los experimentos 1 y 2 son diferentes lo cual puede ser indicio de que las condiciones de contaminación del río Lerma son variables en un periodo de 41 días que fue el tiempo que separa a los muestreos 1 y 2. De igual manera, los resultados son diferentes si se comparan con los obtenidos en el último muestreo.

El sistema empleado para absorber y retirar la humedad del biogás producido fue eficiente, mostrando un incremento en la cantidad de CH₄ y CO₂ generado, aunque el volumen es menor los resultados son mejores.

Se necesitan más muestreo para realizar la comparación en caso de que se requiera conocer si la variación de volumen obtenido mediante las dos metodologías es afectada por el efecto de absorción de la humedad o si la variación es debida a las características del río al momento de realizar el muestreo.

El experimento de Actividad Metanogénica específica es muy sensible y se necesitó un adecuado control de temperatura, en general, los resultados fueron mejores en el segundo experimento donde la temperatura se mantuvo constante a 35°C.

Se integró el sensor de gases (CH₄, CO₂ y NH₃) a un volumen adecuado, se diseñó y fabricó la primera etapa de acondicionador de señal, aunque se tuvieron varias complicaciones, los resultados fueron satisfactorios y se demuestra que la tecnología NDIR es muy confiable, versátil para la medición de gases y se puede ajustar el rango de medición de 0 hasta 100% V/V de concentración.

Es importante hacer el análisis de respuesta de frecuencia a cada sensor, debido a los siguientes factores: materiales usados en la fabricación de detectores termopila, propiedades finales de los filtros de IR, potencia del emisor de IR y la separación que hay entre los detectores y la fuente de IR.

El algoritmo del Lambert-Beer funcionó acorde a las necesidades del proyecto, en conjunto con el hardware dan buena precisión y exactitud.

El volumen del sensor de gases es adecuado, que es de 2.23 mL, las mangueras serán recortadas para disminuir volumen, entre más baja sea la relación de dilución es mejor.

La fuente de luz infrarroja JSIR350-4-AL-R-D6.0-0-0, está diseñada especialmente para los detectores termófilos en la detección de gases no dispersivo, por lo que es adecuada para el prototipo del sensor.

6. REFERENCIAS

- AD, Analog Devices Inc. (2018). Zero Drift, Single-Supply, R/R, Input/Output Operational Amplifier. Recuperado de <http://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/AD8629-EP.pdf>
- AD, Analog Devices Inc. (2018). NDIR. Thermopile-Based Gas Sensing Circuit. Recuperado de <http://www.analog.com/en/design-center/reference-designs/hardware-reference-design/circuits-from-the-lab/CN0338.html#rd-overview>
- Andreu, T. (2012). Multigas sensor based on micro machined hotplates for CO and O₂ detection using catalytically modified nano-SnO₂. IEEE Semiconductor Conference (CAS), 2012 International, 1, 149-152
- Akkaya, E.U.; Turkyilmaz, S. A Squaraine-based NearIR fluorescent chemosensor for calcium. Tetrahedron Lett. 1997, 38, 4513–4516.
DOI: 10.1016/S00404039(97)00917-9
- Alongi, D., Tirendi, F., Dixon, P., Trott, L. A. and Brunskill, G. (1999) Mineralization of organic matter in intertidal sediments of a tropical semi-enclosed delta. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 48, 451-467. DOI: 10.1006/ecss.1998.0465
- Alphasense, Inc. (2017) Application Notes. Recuperado de <http://www.alphasense.com/index.php/air/application-notes/>
- Amiot, C.; Xu, S.; Liang, S.; Pan, L. Near-infrared fluorescent materials for sensing of biological targets. Sensors 2008, 8, 3082–3105. DOI:10.3390/s8053082
- Arriourtua, M., Bazán, B., Pizarro, J., Urtiaga, M. (2006). Caracterización de Materiales Cristalinos. Práctica Guiada. Universidad del país Vasco. Recuperado de: <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm>

- Arévalo A. (2006). Evaluación de un método por espectroscopia UV-VIS para la detección de contaminantes orgánica en agua. Tesis de licenciatura. Universidad San Carlos De Guatemala. Recuperado de:
https://www.researchgate.net/profile/Ana_Arevalo4/publication/
- Bai, H.; Shi, G. Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors* 2007, 7, 267–307. DOI:10.3390/s7030267
- Bauza, J. F., Morell, J. M. and Corredor, J. E. (2002). Biogeochemistry of nitrous oxide production in the red mangrove (*Rhizophora mangle*) forest sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, 697-704.
DOI:10.1006/ecss.2001.0913
- Bentley, J. (1993). *Sistemas de Medición, Principios y Aplicaciones*. (pp. 139-151). Continental.
- Boisen, A.; Dohn, S.; Keller, S.; Schmid S.; Tenje, M. (2011). Cantilever-like micromechanical sensors. *Rep. Prog. Phys.*, 74, 36101.
- Bodelier, P. and Laanbroek, H. (2004). Nitrogen as a regulatory factor of methane oxidation in soils and sediments. *FEMS microbiology ecology*, 47, 265-277.
DOI:10.1016/S0168-6496(03)00304-0
- Castañeda, J., Carranza, J. (2015). El concepto de ancho de banda en espectrofotómetros de barrido y una propuesta en su determinación experimental. Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica.
Recuperado de:
<https://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/descarga/simposio%202002/doctos/te015.pdf>

- Cavasassi, J. (2014). Sensor infrarrojo de CO₂, no dispersivo de doble canal. Recuperado de <http://www.cavadevices.com/archivos/FOLLETOS/SENSOR%20NDIR%20CO2.pdf>
- Chapman, S, Kanda, K., Tsuruta, H. and Minami, K. (1996). Influence of temperature and oxygen availability on the flux of methane and carbon dioxide from wetlands: a comparison of peat and paddy soils. *Soil science and plant nutrition*, 42, 269-277. DOI:10.1080/00380768.1996.10415097
- Chen, T. Kung, C. Chen, H. Liu, Y. (2011). Ammonia Sensing Properties of a Pt/AlGa_N/Ga_N Schottky Diode. *IEEE ElectronDevices*, 58(5), 1541 – 1547.
- Chernicharo, C. (2007). Principios do tratamento biológico de águas residuárias. Universidad Federal de Minas Gerais. Vol V. Brasil.
- Creus, Antonio. (2011). Instrumentación industrial. Distrito Federal, México: Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V.
- Cubillas, M., Conde, O., Jáuregui, A., Cobo, A., y López, M. (2005). Detección de gas metano mediante espectroscopia de absorción óptica y algorítmica multilínea ILS. *4ª Reunión Española de Optoelectrónica*, p.2.
- Consuelo, M., Espitia, S., & Molina, F. (2002). Caracterización de lodos y aguas residuales anaerobios. En *Digestión anaerobia: una aproximación a la tecnología* (108-116). Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Darabpour, M. (2014). Fabrication of a Glow Discharge Plasma-based Ionization GasSensor using Multi-Walled Carbon Nanotubes for Specific Detection of Hydrogenat Parts per Billion Levels. *IEEE Sensors Journal*, 15(4), 2391-2398.

Denman, K., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P., Dickinson, R., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E. and Jacob, D. (2007). Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. *Climate change*, 2007, 541-584.

Douma, A. (2014). *Direct absorption measurements of H₂O, H₂S, NO₂ and SO₂ in CO₂ gas at 1, 2 and 40 bar* (Tesis de Doctorado). Bachelor Mechanical Engineering.

Dräger, (2008). Introducción a los Sistemas de Detección de Gases. Recuperado de http://www.draeger.com/sites/assets/PublishingImages/Segments/ES/Chemical-Industry/Welcome/9046703_Infotip_GDS_es_L3.pdf

EOC, ELECTRO OPTICAL COMPONENTS. (2017). Micro-Hybrid Pulsable & High Power IR Source. Recuperado de: http://www.eoc-inc.com/infrared_source.htm

Farahi, R.H.; Passian, A.; Tetard, L.; Thundat, T. (2012). Critical issues in sensor science to aid food and water safety. *ACS Nano* 2012, 6, 4548 - 4556.

Fonthal, F. Trifonov, T. Rodríguez, A. Goyes, C. (2007). Fabrication and Characterization of Porous Silicon on crystalline Silicon based devices. *IEEE Electronics, Robotics and Automotive Mechanics Conference*, 1, 170-174.

Fuentes, A. (2002). Manual de laboratorios. Ecología de los microorganismos. Universidad de Puerto Rico. Recuperado de: <http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/p3-azufre.pdf>

Giani, L., Bashan, Y., Holguin, G. and Strangmann, A. (1996). Characteristics and methanogenesis of the Balandra lagoon mangrove soils, Baja California Sur, Mexico. *Geoderma*, 72, 149-160. DOI:10.1016/0016-7061(96)00023-7

- Guo, M. Wu, K. Xu, Y. Wang, R.(2010). Multi-Walled Carbon Nanotube-Based Gas Sensor for NH₃ Detection at Room Temperature. IEEE Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 4, 1-3.
- Hakogen, A. (2010). Development and Use of Optical Sensors in Modern Analytical Chemistry (Tesis de Doctorado). University of Gothenburg. Irlanda.
- Granada, M. y Mediavilla, E. (2009). Instrumentación Electrónica: Transductores y Acondicionadores de Señal. Santander, España: Universidad de Cantabria.
- Halonen, A. (2010). *Development and Use of Optical Sensors in Modern Analytical Chemistry* (Tesis de Doctorado). University of Gothenburg. Irlanda.
- Hansen A., León A. y Bravo L. (1995). Fuentes de contaminación y enriquecimiento de metales en sedimentos de la cuenca Lerma-Chapala. Ing. Hidrául. Méx. 10 (3), 55-69.
- Heywood, J. (1998). Internal Combustion Engine Fundamentals. (pp,68-69,148-151). Mc Graw Hill.
- Hodgkinson, J., Smith, R., Shaffell, J., y Tatam, R. (2013). Non-dispersive infra-red (NDIR) measurement of carbon dioxide at 4.2µm in a compact and optically efficient sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 186, 580-588.
DOI: 10.1016/j.snb.2013.06.006
- Honglang Li. Xiudong W. Yong, L. Shitang, H (2011). A rapid-response saw-based sensor for H₂S detection. IEEE Piezoelectricity, Acoustic Waves and Device Applications (SPAWDA), 1, 374-377.
- Huttunen, J. T., Alm, J., Liikanen, A., Juutinen, S., Larmola, T., Hammar, T., Silvola, J. and Martikainen, P. J. (2003). Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous

oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions. *Chemosphere*, 52, 609-621.

DOI:10.1016/S00456535(03)00243-1

Keddy, P. A. (2010) *Wetland Ecology: Principles and Conservation*, Cambridge University Press.

Korotcenkov, G. Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report. *Sens. Actuators B Chem.* 2007, 121, 664–678.

DOI:10.1016/j.snb.2006.04.092.

Le Treut, H., Somerville, R., Cubasch, U., Ding, Y., Mauritzen, C., Mokssit, A., Peterson, T. and Prather, M. (2007). Historical overview of climate change In *Climate Change 2007: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Levinson (2017). *Descripciones y aplicaciones Nylamid*. Aceros Levinson.

Recuperado de: <http://www.aceroslevinson.com/plasticos/nylamid/>

Lee, T. Lee, O. Kim, J. Shterengas, L. (2012). CO₂ sensor with data logger system. *Systems, Applications and Technology Conference (LISAT)*, 1, 1-7.

Li, C. (2000) Modeling trace gas emissions from agricultural ecosystems. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 58, 259-276. DOI: 10.1023/A:1009859006242

Li, X., Lee, D. (2012). Integrated microcantilevers for high-resolution sensing and probing. *Meas. Sci. Technol*, 23 (2), 29501.

- Liikanen, A. and Martikainen, P. J. (2003). Effect of ammonium and oxygen on methane and nitrous oxide fluxes across sediment-water interface in a eutrophic lake. *Chemosphere*, 52, 1287-1293. DOI:10.1016/S00456535(03)00224-8
- Maldonado M. (2004). Construcción de un módulo sensor-transmisor para las emisiones de CO, CO₂, C₃H₈ y opacidad en motores diesel sin carga. Tesis de Licenciatura. Universidad de Santander.
- McKee, D., Hatton, K., Eaton, J. W., Atkinson, D., Atherton, A., Harvey, I. and Moss, B. (2002). Effects of simulated climate warming on macrophytes in freshwater microcosm communities. *Aquatic Botany*, 74, 71-83.
DOI:10.1016/S03043770(02)00048-7
- Mendoza, C., Ordoñez, P. (2006). Control de Emisiones y Capacitación Técnica Específica. Centro de Diagnóstico Automotor del Valle Ltda. Ingenieros. Cali.
- Micro-Hybrid. (2011). Four Channel Thermopile Detector, TS4x200B-A-S1.5.
Recuperado de
https://www.micro-hybrid.de/fileadmin/Datenblaetter_und_andere_technische_Dokumente/Thermopiles/MH_TS4x200B-A-S1.5.pdf
- Neira, M. (2010). Fundamentos de espectrofotometría. Plataforma de Apoyo a la Docencia Presencial. Recuperado de:
https://www.u-cursos.cl/odontologia/2010/2/OD0903/1/material_docente/
- NIST. (2016). National Institute of Standards and Technology. Recuperado de:
<https://www.nist.gov/>
- Parnis, J. y Oldham, K. (2013). Beyond the Beer–Lambert law: The dependence of absorbance on time in photochemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. DOI:10.1016/j.jphotochem.2013.06.006

- Pedroza S., Bussy A., Barceló I., López E. y Ávila P. (2010). Organic matter biodegradation and metal behavior in contaminated freshwater sediments. *Int. J. Environ. Technol. Manage.* 12 (1), 85-94. DOI: 10.1504/IJETM.2010.029982
- Proakis, Jhon G, y Manolakis Dimitris G. (2007). *Tratamiento digital de Señales*. Madrid, España: Pearson Prentice Hall.
- Rivera, R. (2017). *Amoniaco en estanques de producción camaronera*. Ecuaquímica. Recuperado de: <http://www.ecuaquimica.com/acuacultura1.html>
- Roldán G. (2008). *Fundamentos de limnología neotropical*, Universidad de Antioquia, Medellín.
- Roy, S. Sarkar, C.K. Bhattacharyya, P. (2012). Ultrasensitive Pd–Ag/ZnO/Nickel Alloy-Based Metal–Insulator–Metal Methane Sensor on Micromachined Silicon Substrate. *IEEE SensorsJournal*, 12 (7), 2526-2527.
- Sanchez, J., Berger, F., Form, M., Nadal, M. (2006). A selective gas detection micro-device for monitoring the volatile organic compounds pollution. *Sens. Actuators B Chem.* 119, 227–233. DOI:10.1016/j.snb.2005.12.028
- Tarvainen T., Lahermo P. y Mannio J. (1997). Sources of trace metals in streams and headwater lakes in Finland. *Water Air Soil Pollut.* 94 (1-2), 1-32. DOI: 10.1007/BF02407090
- Tauchnitz, N., Brumme, R., Bernsdorf, S. and Meissner, R. (2008) Nitrous oxide and methane fluxes of a pristine slope mire in the German National Park Harz Mountains. *Plant and soil*, 303, 131-138. DOI:10.1007/s11104-007-9493-0

Tan, Q., Pei, X., Zhu, S., Sun, D., Liu, J., Xue, C., Liang, T., Zhang, W. and Xiong, J. (2013). Development of an Optical Gas Leak Sensor for Detecting Ethylene, Dimethyl Ether and Methane. *Sensors*, 13, 4157-4169. *Sensors-Open Access Journal*. DOI: 10.3390/s130404157

Texas Instruments Inc. (2013). NDIR CO₂ Gas Detection System. Recuperado de: www.ti.com/lit/an/snaa207/snaa207.pdf

Torres, R., Ramírez, F., Fernández, F. (2005). Methanogenesis and methane oxidation in wetlands. Implications in the global carbon cycle *Metanogénesis y metano-oxidación en humedales. Implicaciones en el ciclo del carbono global. Hidrobiológica*, 15, 327-349.

Torres, P., & Pérez, A. (2010). Actividad metanogénica específica: una herramienta de control y optimización de sistemas de tratamiento anaerobio de aguas residuales. *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*, 9, 5-14. 2017, Septiembre 10, De Redalyc Base de datos.

Universidad Pablo Olavide. (2017). Detección de contaminantes atmosféricos mediante espectroscopía infrarroja. Universidad Pablo Olavide. Sevilla. Recuperado de: https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/CA/Pract/PracticaCA_IR.pdf

Yi Lu, C., Wong, Y. S., Tam, N. F. Y., Ye, Y. and Lin, P. (1999). Methane flux and production from sediments of a mangrove wetland on Hainan Island, China. *Mangroves and Salt Marshes*, 3, 41-49. DOI:10.1023/A:1009989026801

Yurkanis, P. (2008). Espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja y espectroscopía ultravioleta/visible. *Química Orgánica* (pp.529-532). México: Pearson Educación.

- Yu, H.T., Li, X.X., Gan, X.H., Liu, Y.J., Liu, X., Xu, P.C., Li, J.G., Liu, M. (2009). Resonant-cantilever bio/chemical sensors with an integrated heater for both resonance exciting optimization and sensing repeatability enhancement. *J. Micromech*, 19, 45021-45023. DOI:10.1088/09601317/19/4/045023
- Yu, H.T.; Xu, P.C.; Xia, X.Y.; Lee, D.W.; Li, X.X. (2012). Micro-/nanocombined gas sensors with functionalized mesoporous thin film self-assembled in batches onto resonant cantilevers. *IEEE T. Ind. Electron*, 59, 4881-4887.
- Wen, C.; Zhu, C.; Ju, Y.; Xu, H.; Qiu, Y. A novel NO₂ gas sensor using dual track SAW device. *Sens. Actuators A Phys*. 2010, 159, 168–173.
DOI:10.1016/j.sna.2010.03.012
- Wong, J. (2013). Non-Dispersive Infrared (NDIR) Gas Measurement: Past, Present & Future. *Airware Inc., Goleta, CA*.