



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y  
MATERIALES

**ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA DE ÁNODOS DE ÓXIDO DE COBRE Y  
CERIA DOPADA CON MOLIBDENO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE  
ÓXIDO SÓLIDO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

**SIMÓN ELÍAS GONZÁLEZ JIMÉNEZ**

PROFESORA GUÍA:  
MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
FRANCISCO GRACIA CAROCA  
FELIPE DÍAZ ALVARADO

SANTIAGO DE CHILE  
2021

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO  
POR: **SIMÓN ELÍAS GONZÁLEZ JIMÉNEZ**  
FECHA: 2021  
PROFESORA GUÍA: MELANIE COLET LAGRILLE

## **ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA DE ÁNODOS DE ÓXIDO DE COBRE Y CERIA DOPADA CON MOLIBDENO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO**

El aumento en la demanda y generación de energía es uno de los desafíos más importantes que ha enfrentado la humanidad en los últimos años. Esto ha traído consigo un incremento en el uso de combustibles fósiles, lo que ha repercutido negativamente en el medio ambiente. Debido a esto, es que las celdas de combustible aparecen como una alternativa atractiva para reducir el impacto ambiental. El presente trabajo, tuvo como objetivo evaluar el impacto ambiental asociado a la producción de un ánodo de *cermet* de óxido de cobre (CuO), ceria dopada con molibdeno (CMO) y circonia dopada con itria (YSZ), el cual tiene aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido. Esta evaluación se llevó a cabo utilizando la herramienta de análisis de ciclo de vida y se cuantificó el impacto ambiental mediante el indicador de Potencial de Calentamiento Global (PCG). Se realizó una revisión bibliográfica para determinar las materias primas y operaciones unitarias a considerar. El ánodo fabricado es de naturaleza cerámica, por lo que se evaluó una ruta productiva para este tipo de materiales. Se designó como unidad funcional, un ánodo de 100 cm<sup>2</sup> de área y 0,05 cm de grosor, donde todos los flujos fueron calculados en función de esta unidad.

Se obtuvo que la fabricación del ánodo estudiado, posee un PCG de 0,480 kg de CO<sub>2</sub> eq, teniendo que la fabricación de CMO y YSZ abarcan más del 80 % de las emisiones totales del proceso. Desglosando el impacto relacionado al CMO, se obtuvo que la producción de trióxido de molibdeno, una de las materias primas del CMO, es la fuente que más emisiones genera a nivel global, contribuyendo con cerca del 20 % de las emisiones totales. Debido a esto es que se realizó un análisis de sensibilidad, variando el porcentaje másico de dopaje de molibdeno, el cual inicialmente era del 10 % en peso, a 7 % y 5 %. Se logró una reducción en las emisiones, teniendo un PCG de 0,457 kg de CO<sub>2</sub> eq y 0,442 kg de CO<sub>2</sub> eq, respectivamente, para cada caso. Para el caso más favorable, que corresponde al del 5 % en peso de molibdeno, se consiguió una disminución de un 9 % en las emisiones con respecto al caso base. Se comparó el impacto ambiental de este ánodo con su competencia directa, el cual corresponde a un ánodo de CuO y ceria dopada con gadolinio (GDC), donde se obtuvo que el de CuO-CMO-YSZ genera menores emisiones, para los casos del 5 % y 7 % en peso, que el de CuO-GDC.

Finalmente, se recomienda disminuir el porcentaje de dopaje de molibdeno en el CMO, a niveles inferiores al 9 %, esto asegura menores emisiones asociadas a su fabricación en comparación al ánodo de CuO-GDC. Siguiendo esta misma línea, se propone el aumento en la cantidad de CuO en el sustrato a porcentajes superiores al 5 % en peso. Finalmente, como recomendación final, se sugiere realizar un mayor número de pruebas de desempeño energético para el ánodo estudiado, considerando la variación en las cantidades de CMO y CuO mencionadas anteriormente, con el fin de obtener un rendimiento similar al de su competencia directa, para así poder concluir que este es más amigable al medio ambiente.



# Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a mi familia, la cual siempre ha estado ahí para apoyarme en lo que sea. A mi papá, quien me ha enseñado el sentido de la responsabilidad. A mi mamá, la que me ha inculcado valores para ser una persona íntegra. A mis hermanos, abuelos y tíos por los muy buenos momentos que hemos pasado juntos. A mi pareja por el apoyo incondicional que me ha brindado este último tiempo, tu compañía me ha hecho crecer infinitamente como persona.

A los profesores que he tenido a lo largo de mi periplo en la FCFM y en el DIQBM, quienes han contribuido en mi formación académica. En especial a la profesora Melanie Colet, la que me ha ayudado muchísimo en la realización de este trabajo, su ayuda y consejos me fueron de vital importancia mientras hacia esta labor, siempre tuvo tiempo para clarificar todas las interrogantes que le hice, muchas gracias por haberme dado la oportunidad de realizar esta investigación con usted. Al profesor Felipe Díaz por haber respondido las dudas que me surgieron al comienzo de este trabajo, su ayuda fue de mucha utilidad para llevar a cabo esta tarea. Al profesor Francisco Gracia, quien sin tener mayor conocimiento de mi persona, acepto ser parte de esta comisión de titulación.

A mis amigos del DIQBM por haber hecho de mi estadía en la universidad una instancia mucho más amena y entretenida, fue un agrado haber compartido tantos buenos momentos con ustedes. A mis amigos del colegio, por las innumerables juntas e instancias en las que nos hemos divertido.

Finalmente, me gustaría agradecer a la Universidad de Chile por todos estos años que he pasado aquí, por todas las enseñanzas que me ha dejado, no solamente académicas, sino personales, ya que puedo decir con total seguridad que la persona que ingresó a la facultad hace ya 7 años, no es la misma que esta saliendo actualmente.

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes . . . . .	1
1.2. Celdas de combustible . . . . .	3
1.3. Análisis de Ciclo de Vida . . . . .	5
1.4. Objetivos . . . . .	7
1.4.1. Objetivo general . . . . .	7
1.4.2. Objetivos específicos . . . . .	7
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>8</b>
2.1. Metodología de Análisis de Ciclo de Vida . . . . .	8
2.1.1. Objetivos y alcance del estudio . . . . .	9
2.1.2. Análisis de Inventario . . . . .	10
2.1.3. Evaluación de Impacto Ambiental . . . . .	11
2.1.4. Interpretación . . . . .	12
2.2. Método de Síntesis por Combustión en Solución . . . . .	13
2.3. Procesos de Producción de Materiales Cerámicos . . . . .	14
2.3.1. Preparación . . . . .	14
2.3.2. Formado . . . . .	15
2.3.3. Densificado . . . . .	16
<b>3. Estado del Arte</b>	<b>17</b>
3.1. Ánodos de celdas de combustible de óxido sólido con contenido de cobre . . . . .	17
3.2. ACV en celdas de combustible de óxido sólido . . . . .	18
<b>4. Metodología de trabajo</b>	<b>21</b>
4.1. Objetivo del estudio . . . . .	21
4.2. Alcance del estudio . . . . .	21
4.2.1. Unidad funcional . . . . .	21
4.2.2. Límites del sistema . . . . .	22
4.2.3. Categorías de impacto y método de evaluación . . . . .	23
4.3. Análisis de inventario para caso base . . . . .	24
4.3.1. Requerimiento de sustrato para el ánodo . . . . .	24
4.3.2. Producción de CMO . . . . .	25
4.3.3. Producción de YSZ . . . . .	27
4.3.4. Requerimientos de <i>tape casting</i> . . . . .	29
4.3.5. Requerimientos de electricidad en el proceso . . . . .	29
4.3.6. Transporte de materias primas . . . . .	30

4.3.7. Resumen de datos recopilados . . . . .	31
<b>5. Resultados y Discusión</b>	<b>32</b>
5.1. Caso Base . . . . .	32
5.1.1. Evaluación de Impacto Ambiental para el caso de CMO con dopaje de 10 % en peso de molibdeno . . . . .	32
5.1.2. Evaluación de Impacto Ambiental para ánodo de CuO-GDC . . . . .	35
5.2. Análisis de sensibilidad . . . . .	38
5.2.1. Evaluación de Impacto Ambiental para el caso de CMO con dopaje de 7 % en peso de molibdeno . . . . .	39
5.2.2. Evaluación de Impacto Ambiental para el caso de CMO con dopaje de 5 % en peso de molibdeno . . . . .	40
5.2.3. Evaluación de Impacto Ambiental para caso de CMO con dopaje de 5 % en peso de molibdeno y glicina como combustible . . . . .	44
5.3. Discusiones Finales . . . . .	47
<b>6. Conclusiones</b>	<b>50</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>52</b>
<b>Anexo A. Análisis de inventario para el caso base de ánodos de CuO-CMO-YSZ con dopaje de 10 % en peso de molibdeno</b>	<b>57</b>
A.1. Cálculo de requerimiento de sustrato para ánodo . . . . .	57
A.2. Cálculo para la producción de CMO con dopaje de 10 % en peso de molibdeno	58
A.3. Cálculo para la producción de YSZ . . . . .	61
A.4. Cálculo de electricidad utilizada en el proceso . . . . .	64
A.5. Cálculo de transporte de materias . . . . .	65
<b>Anexo B. Análisis de inventario para el caso de ánodos de CuO-GDC</b>	<b>67</b>
B.1. Cálculo de requerimiento de sustrato para ánodo . . . . .	67
B.2. Cálculo para la producción de GDC . . . . .	68
B.3. Cálculo de requerimiento de Tape Casting . . . . .	70
B.4. Cálculo de electricidad utilizada en el proceso . . . . .	70
B.5. Cálculo de transporte de materias . . . . .	71
B.6. Resumen datos recopilados . . . . .	71
<b>Anexo C. Análisis de inventario para el caso de ánodos de CuO-CMO-YSZ con dopaje de 7 % en peso de molibdeno</b>	<b>73</b>
C.1. Cálculo de requerimiento de sustrato para ánodo . . . . .	73
C.2. Cálculo para la producción de CMO con dopaje de 7 % en peso de molibdeno	73
C.3. Cálculo para la producción de YSZ . . . . .	75
C.4. Cálculo de requerimientos de <i>tape casting</i> . . . . .	76
C.5. Cálculo de electricidad utilizada en el proceso . . . . .	76
C.6. Cálculo de transporte de materias . . . . .	77
<b>Anexo D. Análisis de inventario para el caso de ánodos de CuO-CMO-YSZ con dopaje de 5 % en peso de molibdeno</b>	<b>78</b>
D.1. Cálculo de requerimiento de sustrato para ánodo . . . . .	78

D.2. Cálculo para la producción de CMO con dopaje de 5 % en peso de molibdeno	78
D.3. Cálculo para la producción de YSZ . . . . .	80
D.4. Cálculo de requerimientos de Tape Casting . . . . .	81
D.5. Cálculo de electricidad utilizada en el proceso . . . . .	81
D.6. Cálculo de transporte de materias . . . . .	82
<b>Anexo E. Relación entre la cantidad de molibdeno y las emisiones generadas</b>	<b>83</b>
E.1. Regresión lineal . . . . .	83
E.2. Cálculo del punto de quiebre . . . . .	85
<b>Anexo F. Análisis de inventario para el caso de ánodos de CuO-CMO-YSZ con dopaje de 5 % en peso de molibdeno y glicina como combustible</b>	<b>86</b>
F.1. Cálculo para la producción de CMO con dopaje del 5 % en peso de molibdeno y glicina como combustible . . . . .	86

# Índice de Tablas

4.1.	Requerimiento de materias para la producción del sustrato del ánodo. . . . .	25
4.2.	Entradas de materiales y salidas de emisiones para la producción de CMO. . .	26
4.3.	Cantidad másica del compuesto sustituto. . . . .	27
4.4.	Entradas de materiales y salidas de emisiones para la producción de YSZ. . . .	28
4.5.	Cantidad másica del compuesto sustituto. . . . .	29
4.6.	Requerimiento másico de insumos para <i>tape casting</i> . . . . .	29
4.7.	Energía eléctrica utilizada en la elaboración del ánodo. . . . .	30
4.8.	Energía eléctrica utilizada en la síntesis de CMO y YSZ. . . . .	30
4.9.	Transporte vía terrestre y marítima para las materias primas del proceso. . . .	31
4.10.	Resumen de flujos de entrada y salida en el proceso de manufactura de ánodo.	31
5.1.	Potencial de Calentamiento Global para la producción del ánodo. . . . .	32
5.2.	Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de materias primas. . . . .	33
5.3.	Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la electricidad consumida en las operaciones de manufactura del ánodo. . . . .	33
5.4.	Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la síntesis de CMO. . . .	34
5.5.	Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la síntesis de YSZ. . . . .	34
5.6.	Potencial de Calentamiento Global para la producción del ánodo. . . . .	35
5.7.	Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de materias primas. . . . .	35
5.8.	Desglose de Potencial de Calentamiento Global para síntesis de GDC. . . . .	36
5.9.	Potencial de Calentamiento Global para la producción del ánodo con dopaje de CMO del 7% en peso de molibdeno. . . . .	39
5.10.	Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de las materias primas. . . . .	39
5.11.	Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de CMO con dopaje del 7% en peso de molibdeno. . . . .	40
5.12.	Potencial de Calentamiento Global para la producción del ánodo con dopaje del 5% en peso de molibdeno. . . . .	40
5.13.	Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de materias primas. . .	41
5.14.	Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de CMO con dopaje del 5% en peso de molibdeno. . . . .	41
5.15.	Potencial de Calentamiento Global para la producción del ánodo con dopaje de 5% en peso de molibdeno y glicina como combustible. . . . .	44
5.16.	Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de materias primas. . .	45
5.17.	Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de CMO con dopaje del 5% en peso de molibdeno y glicina como combustible. . . . .	45

A.1.	Densidad a teórica de las materias primas del ánodo. . . . .	57
A.2.	Composición másica para el sustrato del ánodo. . . . .	57
A.3.	Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de CMO. .	60
A.4.	Emisiones de la síntesis de CMO. . . . .	60
A.5.	Requerimiento de agua desionizada para cada solución. . . . .	60
A.6.	Requerimiento másico de precursores de heptamolibdato de amonio. . . . .	61
A.7.	Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de YSZ. .	63
A.8.	Emisiones de la síntesis de YSZ. . . . .	63
A.9.	Requerimiento de agua desionizada para cada solución. . . . .	63
A.10.	Energía eléctrica consumida por operación unitaria en estudios de Karakoussis, Hart y promedio. . . . .	64
A.11.	Distancias recorridas para los diferentes tramos. . . . .	66
B.1.	Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de GDC. .	69
B.2.	Emisiones de la síntesis de GDC. . . . .	69
B.3.	Requerimiento de agua desionizada para cada solución. . . . .	69
B.4.	Requerimiento másico de materias para el Tape-Casting. . . . .	70
B.5.	Energía eléctrica consumida en operaciones unitarias de manufactura del ánodo de GDC. . . . .	71
B.6.	Resumen de flujos de entrada y salida en el proceso de manufactura de ánodo.	72
C.1.	Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de CMO con dopaje de 7% en peso de molibdeno. . . . .	74
C.2.	Emisiones de la síntesis de CMO con dopaje de 7% en peso de molibdeno. . .	74
C.3.	Requerimiento de agua desionizada para cada solución. . . . .	74
C.4.	Requerimiento másico de compuestos sustitutos para síntesis de CMO. . . . .	75
C.5.	Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de YSZ. .	75
C.6.	Emisiones de la síntesis de YSZ. . . . .	75
C.7.	Requerimiento de agua desionizada para cada solución. . . . .	76
C.8.	Requerimiento másico de compuestos sustitutos para síntesis de YSZ. . . . .	76
C.9.	Requerimiento másico de materias para el <i>tape casting</i> . . . . .	76
C.10.	Energía eléctrica utilizada en el proceso global. . . . .	77
D.1.	Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de CMO con dopaje de 5% en peso de molibdeno. . . . .	79
D.2.	Emisiones de la síntesis de CMO con dopaje de 5% en peso de molibdeno. . .	79
D.3.	Requerimiento de agua desionizada para cada solución. . . . .	79
D.4.	Requerimiento másico de compuestos sustitutos para síntesis de CMO. . . . .	80
D.5.	Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de YSZ. .	80
D.6.	Emisiones de la síntesis de YSZ. . . . .	80
D.7.	Requerimiento de agua desionizada para cada solución. . . . .	81
D.8.	Requerimiento másico de compuestos sustitutos para síntesis de YSZ. . . . .	81
D.9.	Requerimiento másico de materias para el Tape-Casting. . . . .	81
D.10.	Energía eléctrica utilizada en el proceso global. . . . .	82
F.1.	Emisiones de la síntesis de CMO utilizando glicina como combustible. . . . .	87

# Índice de Ilustraciones

1.1.	Crecimiento en la producción energética mundial en mega-toneladas equivalentes de petróleo (Mtoe). . . . .	1
1.2.	Emisiones mundiales de CO <sub>2</sub> en giga-toneladas para diferentes regiones del mundo. . . . .	2
1.3.	Esquema general de una celda de combustible de electrolito ácido. . . . .	4
1.4.	Diagrama general de las diferentes etapas del ciclo de vida de un producto. . .	5
1.5.	Evolución temporal de reportes de responsabilidad social empresarial en los que se menciona el uso de ACV[17] . . . . .	6
2.1.	Etapas para la realización de un ACV. . . . .	9
2.2.	Límites del sistema para la realización de un ACV. . . . .	10
2.3.	Interacción entre los midpoints y endpoints. . . . .	12
2.4.	Esquema del proceso de <i>slip casting</i> : a) llenado del molde. b) molde completamente lleno. c) vaciado del contenido. d) retiro del molde. . . . .	15
2.5.	Diagrama del funcionamiento del proceso de <i>tape casting</i> . . . . .	16
4.1.	Límites del sistema. . . . .	22
4.2.	Procesos de manufactura del ánodo. . . . .	22
4.3.	Entradas y salidas para la producción de CMO. . . . .	25
4.4.	Entradas y salidas para la producción de YSZ. . . . .	27
5.1.	Comparación Potencial de Calentamiento Global entre ánodo de CMO y GDC. . . . .	37
5.2.	Comparación de Potencial de Calentamiento Global para ánodos de CuO-CMO-YSZ con diferentes dopajes de molibdeno. . . . .	42
5.3.	Comparación potencial de Calentamiento Global para síntesis de CMO según nivel de dopaje de molibdeno. . . . .	43
5.4.	Comparación de Potencial de Calentamiento Global para síntesis de CMO variando el combustible. . . . .	46

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Antecedentes

La humanidad está atravesando por un período crítico en su historia, se tienen por delante una serie de desafíos, donde destacan el desarrollo sustentable, el cambio climático y la generación de energía limpia[1]. Dicha crisis se debe en parte al uso desmedido de combustibles fósiles, los cuales representan aproximadamente un 80 % de la producción energética mundial[2]. A esto se le suma, el crecimiento sostenido en dicha producción, donde en los últimos 45 años esta se ha duplicado, lo que se puede ver en la figura 1.1.

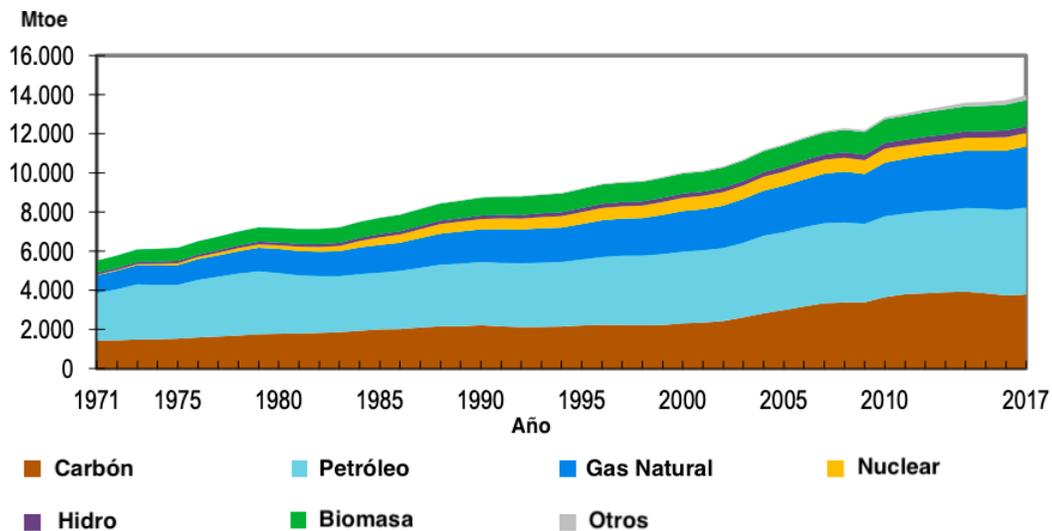


Figura 1.1: Crecimiento en la producción energética mundial en megatoneladas equivalentes de petróleo (Mtoe).

Este aumento en la explotación de recursos naturales para la producción de energía tiene directa relación con el crecimiento poblacional[3], por lo que es esperable que siga aumentando.

Por otro lado, todo este desarrollo energético ha estado estrechamente relacionado con

una gradual concientización del impacto de los gases de efecto invernadero. Este proceso se inició a finales de los años 90, cuando se firmó el protocolo de Kioto, el cual tenía como objetivo principal, una reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) para los países que contribuían con el 55 % de las emisiones totales en el mundo. Este tratado entró en vigencia el año 2005, estipulando una reducción en las emisiones de GEI de al menos un 5 %, respecto al año 1990, para el período entre los años 2008 y 2012[4]. Se debe mencionar que el protocolo de Kioto tuvo positivos resultados en Europa, por lo que se ratificó para el período comprendido entre 2013 y 2020. En particular, la Unión Europea registró una reducción del 20,7 % en las emisiones de GEI tomando como referencia el año 1990[5].

El gran inconveniente que tuvo la implementación del protocolo de Kioto, radicó en que países como Estados Unidos y China, no adhirieron a este. Se debe decir que China ha presentado un muy alto crecimiento en las últimas dos décadas, pasando de ser un país en vías de desarrollo a una de las mayores potencias mundiales, en efecto, es la segunda economía más fuerte del mundo, solo por detrás de EE.UU. Entre estas dos abarcan cerca del 40 % del PIB mundial[6]. En la figura 1.2 se puede ver las emisiones totales de CO<sub>2</sub> en los últimos 150 años<sup>1</sup>[7].

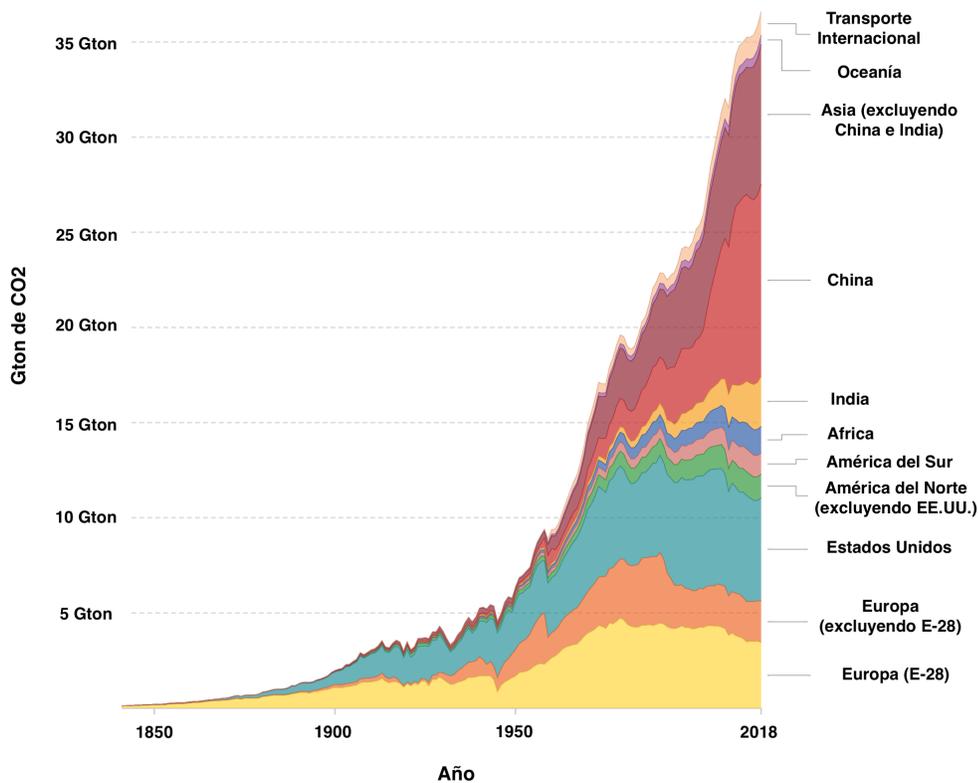


Figura 1.2: Emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> en giga-toneladas para diferentes regiones del mundo.

<sup>1</sup> Se debe señalar que el E-28 corresponde al grupo de países que integran la Unión Europea. Esta estadística es del año 2018, es por esto que se tienen 28 países. En la actualidad, ya no se encuentra el Reino Unido, siendo así 27 países los miembros de la Unión Europea.

En el año 2018, se emitieron 36,5 giga-toneladas de  $\text{CO}_2$  en el mundo, donde cerca de un 42 % se producen en China y Estados Unidos. Dado la preocupación en el aumento de las emisiones de GEI, se elaboró el acuerdo de París, el cual persigue el mismo objetivo general del protocolo de Kioto, reducir las emisiones. La principal meta del acuerdo de París tiene relación con mantener a raya el aumento de la temperatura global en  $2^\circ\text{C}$ , la cual podría reducirse a  $1,5^\circ\text{C}$  si se incrementan los esfuerzos[8]. Se debe mencionar que este tratado aún no ha sido ratificado por todos los integrantes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático(UNFCCC).

Diferentes estimaciones futuras relacionadas con el consumo energético mundial, prevén un alza sostenida a menos que se implementen políticas drásticas para regular el mercado energético. Esta alza se debe particularmente al crecimiento económico y poblacional de los países orientales (Asia y Medio Oriente). Proyecciones estiman que el consumo energético mundial para el año 2040, bajo las políticas medioambientales actuales, será de 767 qBTU, aumentando cerca de un 40 % el consumo actual[9].

Debido a todo lo mencionado anteriormente, nace la necesidad de encontrar una fuente de energía más amigable con el medio ambiente, que pueda contribuir en la producción energética mundial, reduciendo la presencia de combustibles fósiles. Por ello es que las celdas de combustibles se insertan como una alternativa plausible a las necesidades futuras.

## 1.2. Celdas de combustible

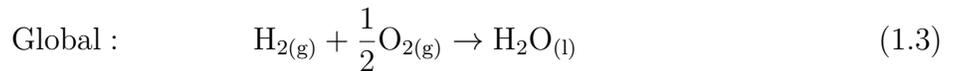
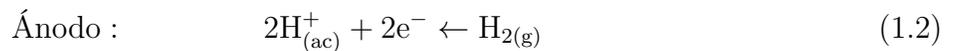
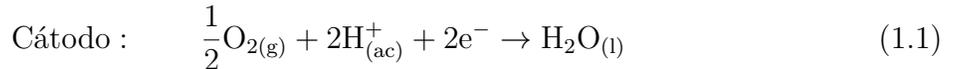
Una celda de combustible es un dispositivo que permite transformar la energía química de un compuesto a energía eléctrica, todo esto de manera directa, sin transformaciones intermedias[10]. Las celdas trabajan de manera similar a las pilas galvánicas (baterías), se diferencian en que las primeras son alimentadas continuamente de combustible, mientras que las segundas no. Además, las celdas poseen electrodos inertes, ya que solo funcionan como soporte en las reacciones redox, en cambio los de las pilas experimentan transformaciones debido a estas reacciones, es por esto que las pilas se consumen a medida que producen electricidad.

Las reacciones que ocurren en una celda de combustible tienen el nombre de reacciones redox, las cuales se llevan a cabo gracias a la alimentación continua de combustible y aire, donde el oxígeno presente en este último actúa como agente oxidante, reduciéndose y oxidando al combustible. Las más comunes corresponden a las de electrolito ácido, cuyo funcionamiento se puede ver ilustrado en la figura 1.3.



Figura 1.3: Esquema general de una celda de combustible de electrolito ácido.

Para las celdas de combustible de este tipo, se tienen las siguientes semi-reacciones y reacción global<sup>2</sup>.



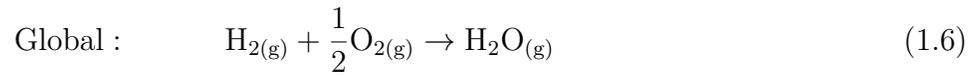
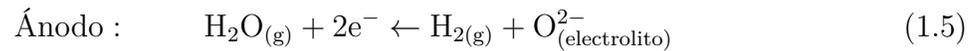
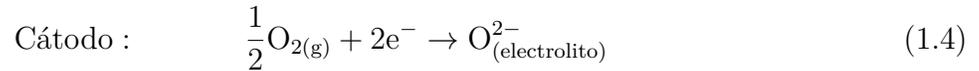
Donde se tiene que 1.1 y 1.2 corresponden a las semi-reacciones de reducción y oxidación respectivamente, mientras que la reacción 1.3 corresponde a la reacción global que ocurre en la celda. Se debe señalar que el sitio donde ocurre la reducción se denomina cátodo, asimismo, la oxidación del combustible se lleva a cabo en el ánodo. Dentro de la estructura de una celda de combustible, esta además cuenta con un electrolito, el cual es un compuesto que separa al ánodo del cátodo. Este tiene por función permitir el transporte de iones desde el ánodo hacia el cátodo. En este tipo de celda, el ion transportado corresponde al  $\text{H}^+$ .

Con relación a las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), estas utilizan el ión superóxido ( $\text{O}^{2-}$ ) como ión transportado<sup>3</sup> a través de su electrolito. Todos sus componentes están en fase sólida. Por lo general utilizan circonita dopada con itria (YSZ) como electrolito, teniendo esta la característica de ser un buen conductor del  $\text{O}^{2-}$ . Es importante mencionar que dicha característica se debe a iones  $\text{Y}^{3+}$  que reemplazan a  $\text{Zr}^{4+}$  en la red cristalina, formándose de esta manera vacancias por las cuales se puede transportar el superóxido[11]. Pueden utilizar como combustible hidrógeno gaseoso ( $\text{H}_2$ ), biogás, gas de síntesis, entre otros. Usando  $\text{H}_2$  como combustible, se tiene que este se oxida directamente para producir agua, sin la necesidad de generar protones en dicho proceso. A continuación se presentan las diferentes reacciones que ocurren en una celda de combustible de óxido sólido que utiliza

<sup>2</sup> Dependiendo de la temperatura de operación de la celda, el agua producida estará en estado líquido o gaseoso.

<sup>3</sup> Algunas celdas de combustible de óxido sólido pueden transportar tanto el ión  $\text{O}^{2-}$  como el  $\text{H}^+$  a través del electrolito

hidrógeno como combustible:



Se debe agregar que operan a temperaturas entre 600°C y 1000°C, por lo que los materiales utilizados en la fabricación de este dispositivo tienen el desafío de resistir la operación a estas temperaturas. Tienen eficiencias eléctricas de un 60 %, pero aplicando cogeneración, debido al calor producido en la reacción, puede alcanzar eficiencias sobre el 90 %[12].

### 1.3. Análisis de Ciclo de Vida

El análisis de ciclo de vida corresponde a una herramienta utilizada para evaluar el impacto ambiental de un producto o servicio, analizando todas las etapas de su ciclo de vida. Estas etapas van desde la extracción de las materias primas necesarias para su producción, hasta la disposición final de este. La figura 1.4 muestra un diagrama general de las diferentes etapas que posee el ciclo de vida de un producto.



Figura 1.4: Diagrama general de las diferentes etapas del ciclo de vida de un producto.

El origen del análisis de ciclo de vida (ACV) data de finales de los años 60. En 1969, The Coca Cola Company realizó el primer ACV utilizando metodologías similares a las que se usan en la actualidad para llevarlo a cabo. Dicho estudio comparó tanto los residuos generados como la explotación de recursos al utilizar dos diferentes tipos de envasado, los que correspondían a latas y botellas plásticas. Por otro lado, en Europa, el científico inglés Ian Boustead realizó los primeros cálculos relacionados con el consumo energético para la fabricación de productos usados en envasado, tales como botellas de vidrio[13].

En los siguientes años, diferentes organizaciones y empresas siguieron estas metodologías, las cuales pasaron a denominarse REPA (*Resource and Enviromental Profile Analysis*) y Ecobalance, las cuales fueron utilizadas en Estados Unidos y Europa, respectivamente[14]. Más tarde, en el año 1989, se crea el software GaBi y un año más tarde SimaPro, dichos programas son dos de los más utilizados en la actualidad. Se debe mencionar que el gran inconveniente para realizar estudios de impacto ambiental en aquellos años, se relacionaba con las pocas bases de datos que se tenían. Esa escasez de información se veía acrecentada

debido a que muchos de los estudios que realizaban empresas, eran de uso interno, por lo que era muy difícil acceder a dicha información.

En la década del 90, la SETAC (*Society of Environmental Toxicology and Chemistry*) crea el concepto de análisis de ciclo de vida, además se dedica a desarrollar el marco teórico y terminología para elaborar un estándar común para la realización de ACV, el cual fue publicado en el año 1993[15]. Ya para 1997, siguiendo esta misma línea, se publica la ISO 14040, la cual describe de forma muy completa las diferentes etapas que poseen estos estudios. Asimismo, se publican la ISO 14041, 14042, 14043 y 14044, las cuales explican de una manera muy detallada en que consiste y como se deben realizar las cuatro etapas que posee un ACV, las cuales corresponden a objetivos y alcance del estudio, análisis de inventario, evaluación de impacto e interpretación de resultados.

El uso de esta herramienta se ha masificado fuertemente en los últimos 20 años, tanto en el plano académico como industrial. Se debe mencionar que en el año 1996, se crea la *International Journal of Life Cycle Assessment*, esta fue la primera revista científica dedicada a la realización y publicación de ACV's. Desde su creación, esta revista cuenta con cerca de 2.800 publicaciones. Por otro lado, en los últimos años, se ha experimentado un gran aumento en las publicaciones académicas de análisis de ciclo de vida. En el año 1998 se publicaban aproximadamente 100 artículos anuales, mientras que para el año 2014 se llegó a una cifra de 1.313[16]. Con relación al uso de estos análisis en el sector industrial, se tiene un notorio incremento en la mención de ACV's en los reportes de responsabilidad social empresarial, donde para el año 2000 se mencionaban en cerca de 100 reportes anuales, mientras que para el año 2015 se mencionaron en aproximadamente 550 reportes anuales[17]. En la figura 1.5 se puede ver como ha evolucionado la utilización de esta herramienta en reportes empresariales.

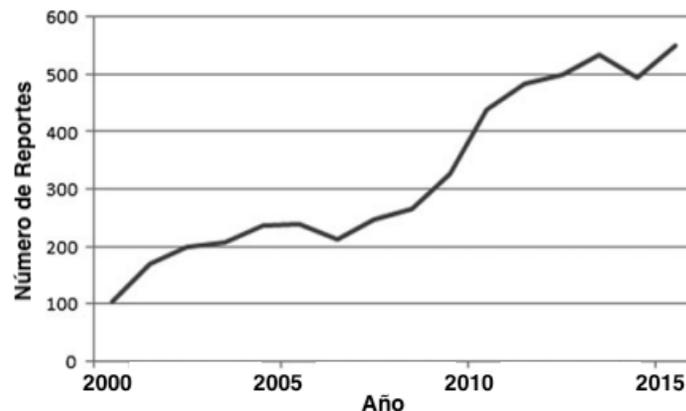


Figura 1.5: Evolución temporal de reportes de responsabilidad social empresarial en los que se menciona el uso de ACV[17]

Finalmente, el uso de esta herramienta agrega una nueva dimensión a la evaluación de proyectos, los cuales hasta hace un tiempo solo tomaban en consideración la arista económica. Habiéndose ya desarrollado una metodología robusta para cuantificar el impacto ambiental, esta cada vez deberá ser más tomada en cuenta en los estudios de factibilidad de un proyecto.

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivo general

Evaluar ambientalmente, utilizando la herramienta de análisis de ciclo de vida, la producción de un ánodo tipo *cermet* basado en óxido de cobre y óxido de cerio dopado con molibdeno para determinar qué etapa de fabricación y materias primas son críticas en el proceso.

### 1.4.2. Objetivos específicos

- Modelar la ruta de producción que tendrá el ánodo estudiado, identificando las diferentes entradas y salidas del sistema.
- Determinar la cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero que produce el sistema y cuantificarlas mediante el indicador de Potencial de Calentamiento Global.
- Identificar las fuentes contaminantes críticas en el proceso para luego realizar un análisis de sensibilidad variando estas.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

### 2.1. Metodología de Análisis de Ciclo de Vida

Para poder realizar este análisis, se deben seguir una serie de pasos o etapas. La formulación general de los ACV's fue explicada en la norma ISO 14040 y en otros textos especializados[17][18]. Esta consta de las siguientes etapas:

- Objetivos y alcance del estudio.
- Análisis de inventario.
- Evaluación del impacto.
- Interpretación de los resultados.

Se debe mencionar que este análisis posee una naturaleza iterativa, donde por cada iteración se va afinando el nivel de detalle, además cada una de las etapas depende tanto de las etapas anteriores como de las etapas siguientes. Esto sucede debido a que cada vez que se lleva a cabo una iteración, se obtienen resultados y conclusiones relativas a los diferentes supuestos realizados, por lo que en las siguientes iteraciones se varían dichos supuestos para analizar la sensibilidad que tienen estos en los resultados obtenidos. Esto es de gran utilidad para poder determinar las materias primas y/o los procesos productivos claves que repercuten en mayor medida en el análisis global. En la figura 2.1 se puede ver un diagrama de la dinámica de elaboración de un ACV.

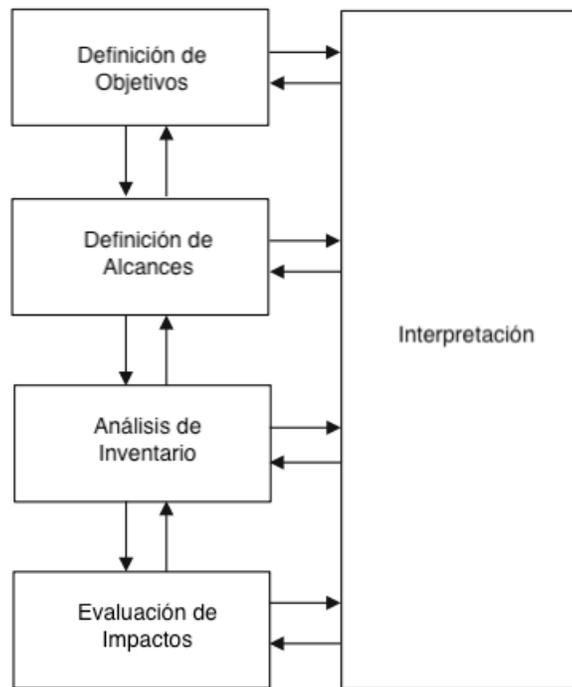


Figura 2.1: Etapas para la realización de un ACV.

En las secciones siguientes, se describe como se deben realizar cada una de las etapas mencionadas anteriormente.

### 2.1.1. Objetivos y alcance del estudio

Definir los objetivos del estudio corresponden a la primera fase del ACV, en esta se busca determinar el propósito del estudio para así poder orientar las etapas siguientes. Según la ISO 14041, esta etapa tiene dos metas, la primera corresponde a definir en que serán aplicados estos resultados y la segunda tiene relación con identificar las razones para llevar a cabo el estudio. Se debe mencionar que estos dos fines están estrechamente relacionados, el primero tiene por meta responder la interrogante de para qué se realizará este estudio, mientras el otro responde al por qué de la realización de este estudio.

Se debe señalar que con relación a la definición en la aplicación de los resultados, destacan aplicaciones tales como la comparación de impacto ambiental entre productos similares que cumplan la misma función, documentación de la carga ambiental de un producto que no ha sido estudiado, entre otras. Para el segundo fin, se deben detallar las razones por las que se realiza este trabajo, para de esta manera dejar bien fundamentados los motivos por los que se lleva a cabo el estudio.

Con relación al alcance del estudio, se tiene que desde aquí se comienza a dar forma al trabajo. Lo primero que se debe realizar consiste en definir la unidad funcional. Esta magnitud se encarga de brindar una unidad de medida referencial al sistema a estudiar. Sirve además para una vez terminado el estudio, poder comparar productos que posean la misma unidad

funcional que este. Utilizando esta unidad es que se cuantifican tanto las entradas como salidas del sistema. Se puede mencionar como ejemplo particular para productos o servicios de la industria energética, la definición de 1 kW-hora de electricidad como unidad funcional. Mediante la definición de esta unidad, se pueden calcular en las etapas futuras, las entradas y salidas del sistema global.

En esta fase, se debe determinar los límites del sistema estudiado, es decir desde y hasta que etapa del ciclo de vida del producto se llevará a cabo el análisis. En la figura 2.2 se pueden ver los diferentes límites que se pueden definir en un ACV.

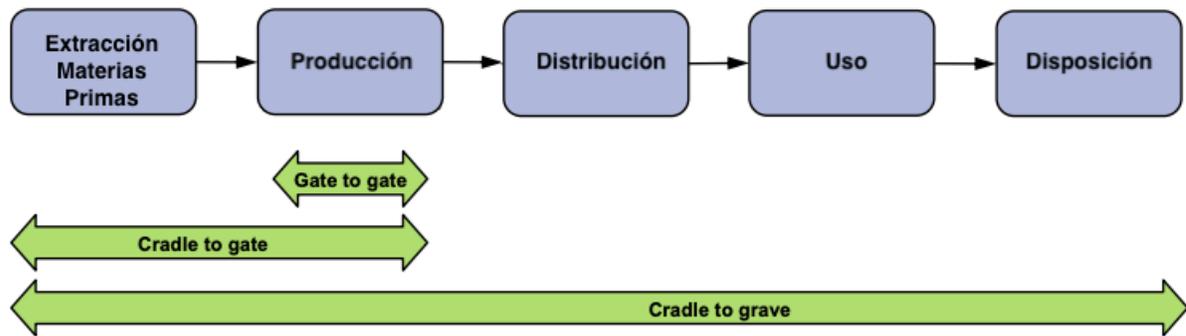


Figura 2.2: Límites del sistema para la realización de un ACV.

Como se puede ver en la figura 2.2, existen tres grandes aproximaciones que se pueden llevar a cabo para la realización de un ACV. La primera corresponde al análisis *Cradle to gate*, el cual define como límites del sistema todos los procesos relacionados con la extracción de las materias primas, hasta la manufactura del producto o servicio a analizar, pasando por las diferentes operaciones unitarias para la fabricación de este. El *Gate to gate*, delimita como fronteras de estudio, solo los procesos relacionados a la manufactura, por lo que todo el impacto relacionado con las materias primas no se incluye en este análisis. En último lugar, se tiene el *Cradle to grave*, el cual define como límites, desde la extracción de las materias primas, hasta la disposición del producto final que se está analizando. Se debe mencionar que existen otras aproximaciones, pero estas tres son las más utilizadas.

Es importante señalar que al establecer el límite del estudio, se definirán los procesos unitarios a tomar en cuenta, además se podrá identificar las entradas y salidas globales del sistema. Además se debe señalar que tanto las entradas y salidas que se agregan en el ACV, deben ser flujos elementales, los cuales corresponden a cantidades que entran al sistema directamente desde la naturaleza, sin pasar por ninguna transformación en la que el ser humano haya mediado o cantidades que salen del sistema y van directamente al ambiente sin pasar por procesos de transformación intervenidos por el humano. Ejemplo de estos flujos corresponden a agua de río utilizada en el proceso o emisiones de gases que salen al ambiente.

### 2.1.2. Análisis de Inventario

El análisis de inventario es la etapa más larga de un ACV. Tiene como objetivo la cuantificación de las entradas y salidas de los diferentes procesos en el sistema. Lo primero que se realiza consiste en construir el modelo del sistema, el cual está determinado por los límites

definidos en la etapa anterior. De esta forma es que se pueden especificar todas las operaciones unitarias relacionadas al proceso. Teniendo esto se procede a analizar etapa por etapa las entradas y salidas para luego cuantificar estas cantidades.

Al momento de recolectar los datos a utilizar, se debe tener en cuenta el lugar geográfico de procedencia, ya que dependiendo de esto, se tendrán diferentes factores de emisión asociados. Por ejemplo, al momento de procesar una materia prima, la energía utilizada en forma de electricidad generará emisiones, las cuales dependerán directamente de la matriz energética del lugar donde se está procesando esa materia. Además, estar al tanto de este aspecto podría ayudar a futuros análisis de sensibilidad que se realizan en etapas y/o iteraciones posteriores.

En esta etapa, es de vital importancia el uso de una buena base de datos, la cual permita realizar el estudio de manera más sencilla y rápida. Estas bases por lo general, tienen como característica fundamental tener un amplio inventario de materias primas con sus factores de emisión ya determinados, lo que facilita en gran medida el trabajo, ya que no se deberán cuantificar los flujos relacionados a todos los procesos necesarios para obtener dicha materia. Una de las bases de datos más utilizadas corresponde a Ecoinvent.

### **2.1.3. Evaluación de Impacto Ambiental**

Esta etapa tiene por objetivo traducir los resultados obtenidos en el análisis de inventario (ICV) a indicadores de impacto ambiental. Para la realización de esta fase, se deben llevar a cabo tres pasos. El primero corresponde a seleccionar las categorías de impacto y los indicadores de impacto. El segundo tiene relación con la clasificación de los diferentes flujos elementales calculados en el ICV en las diferentes categorías de impacto. Finalmente, se lleva a cabo la etapa de caracterización de los indicadores seleccionados anteriormente, donde se cuantifica el aporte de cada entrada y salida, en un indicador de impacto.

Existen dos tipos de categorías de impacto ambiental, las finales y las intermedias. Las finales consisten en tres, las que corresponden a Salud Humana, Ambiente Natural y Recursos Naturales. Se debe mencionar que debido a la dificultad para cuantificar como un producto afecta a las categorías finales (endpoints), se utilizan categorías intermedias. Los midpoints o categorías intermedias son una medida de los potenciales daños o efectos que un producto podría ocasionar en los endpoints o áreas de protección. En la figura 2.3 se puede ver un esquema general de como se relacionan los diferentes midpoints con los endpoints.

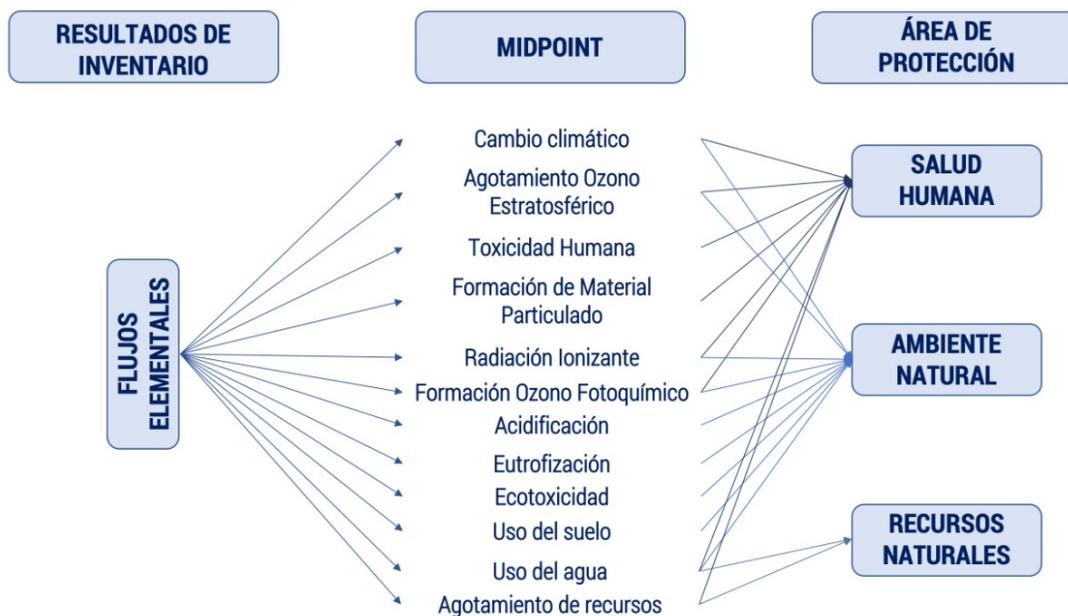


Figura 2.3: Interacción entre los midpoints y endpoints.

Cada una de estas categorías intermedias, poseen un indicador de impacto. Este tiene por función, cuantificar el efecto que posee el ciclo de vida de un producto en dicha categoría. Por ejemplo, para medir el cambio climático se utiliza como indicador el Potencial de Calentamiento Global.

El uso de un software especializado en la realización de ACV puede facilitar mucho esta etapa, ya que estos clasifican de manera automática los diferentes flujos elementales en sus respectivas categorías intermedias de impacto.

#### 2.1.4. Interpretación

Esta es la última fase del ACV. En esta etapa se reflexiona y analiza de manera crítica todo el estudio realizado. Se deben identificar los procesos y materias críticas en el ciclo de vida estudiado. Es de vital importancia tener presentes todos los supuestos realizados en las etapas anteriores, en particular los del análisis de inventario, ya que estos podrían impactar en gran medida los resultados obtenidos. En esta etapa se considera cambiar dichos supuestos para analizar la sensibilidad del modelo frente a estos cambios.

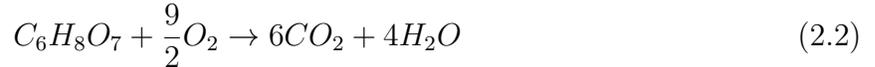
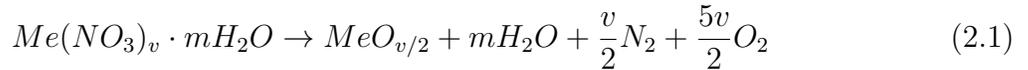
En esta etapa se pueden llevar a cabo cambios en ciertos procesos y materias críticas, por ejemplo cambiar una operación unitaria por otra que cumple la misma función o cambiar una materia crítica por algún sustituto. Todo esto para determinar como afectan estos cambios en el ciclo de vida del producto. También se sugiere realizar comparaciones con otros ACV's de productos similares para determinar cual genera un menor impacto.

Finalmente, luego de haber realizado todo lo mencionado anteriormente, se procede a recomendar mejoras, las cuales pueden tener relación con cambios en la utilización de una materia prima o descartar una operación unitaria para el uso de otra.

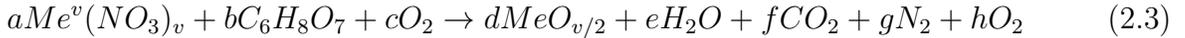
## 2.2. Método de Síntesis por Combustión en Solución

El método de síntesis por combustión en solución corresponde a un procedimiento de síntesis empleado por lo general en la producción de óxidos metálicos. Esta técnica tiene la particularidad de que requiere menores temperaturas que el método de combustión tradicional, conocido en inglés como *self-propagating high-temperature synthesis* (SHS), además este requiere del uso de un solvente y un combustible. Este método utiliza sales metálicas como precursores, principalmente nitratos metálicos hidratados, como combustible usa ácido cítrico, urea, glicina, entre otros, y como solvente se emplea algún orgánico o agua desionizada[19].

Se debe mencionar que este método está asociado a dos reacciones principales, una tiene que ver con la descomposición de la sal para así formar el óxido metálico, mientras que la segunda reacción se relaciona con la oxidación del combustible. De esta manera, el combustible cumple con la función de mantener y acelerar la descomposición de la sal, para así formar el óxido metálico deseado. Ambas reacciones generan además otros productos, los cuales corresponden a vapor de agua, nitrógeno gaseoso y dióxido de carbono. A continuación se presenta una reacción genérica de descomposición metálica y la oxidación de ácido cítrico.



Donde  $v$  y  $m$  corresponden a la valencia del metal y al número de moléculas de agua de la sal hidratada. De esta forma, se tendría la siguiente reacción global:



Es importante decir que la reacción 2.3 corresponde al caso más simple, cuando se utiliza solo un compuesto como precursor. Si se utilizan dos o más precursores, basta agregar dichos compuestos en la reacción global. Se debe señalar que a una cierta proporción de combustible, no se necesita oxígeno del ambiente para llevar a cabo esta reacción ya que este es provisto por la reacción de descomposición de la sal[20, 21]. Para calcular esta proporción se tiene la siguiente ecuación:

$$\sum_i VE_i \cdot \alpha_i = 0 \quad (2.4)$$

Donde  $\alpha_i$  corresponde al coeficiente estequiométrico de la especie  $i$ , la cual puede ser precursor o combustible, mientras que  $VE_i$  corresponde a la valencia equivalente de la especie  $i$ . Esta se calcula según los elementos que componen a los precursores y/o combustible, donde el oxígeno tiene valencia de -2, el hidrógeno tiene valencia de +1, el nitrógeno tiene valencia 0, el carbono tiene valencia de +4 y los metales tienen valencia de +v, según la reacción 2.1. De esta forma se calcula el requerimiento estequiométrico exacto para los reactantes de la reacción, teniendo esto se procede a balancear el lado derecho de la reacción 2.3.

## 2.3. Procesos de Producción de Materiales Cerámicos

En esta sección, se describen los distintos procesos de producción de los componentes de una celda de combustible de óxido sólido. Se debe señalar que estos componentes tienen una naturaleza cerámica, en particular, sus materias primas corresponden a polvos cerámicos. Debido a lo anterior, solo se mencionarán los procesos de manufactura relacionados al procesamiento de este tipo de materias.

Para la fabricación de estos materiales, se tienen tres grandes procesos, los cuales corresponden a la preparación del polvo, formación y densificación[22]. A continuación se procede a explicar cada una de estas etapas y las operaciones unitarias asociadas a ellas.

### 2.3.1. Preparación

Esta etapa tiene por objetivo, conseguir materiales con la granulometría adecuada para favorecer los procesos posteriores tales como el densificado. Además debido a las cualidades que deben poseer los electrodos y electrolito, se requiere cierto diámetro de partícula para que estos compuestos tengan la porosidad adecuada, todo esto para poder favorecer el transporte de combustible y aire en la superficie de cada electrodo.

Para la preparación del polvo cerámico, se realizan básicamente dos etapas, las que corresponden a molienda y clasificación. La primera se basa en disminuir el radio de las partículas y además obtener una distribución uniforme en el tamaño de estas. Esto se realiza para aumentar el área específica, lo que tiene como efecto, un aumento en la reactividad de las partículas que facilitará etapas posteriores. Esta etapa de molienda o conminución, se puede llevar a cabo a través de diferentes equipos, dentro de los que destacan el molino de bolas, molino atritor, molino vibratorio, entre otros. La molienda del polvo cerámico puede realizarse en fase sólida o acuosa. Por lo general esta etapa tiene mejores resultados cuando se lleva a cabo en fase acuosa, el único inconveniente es que al realizarla de esta manera, se debe agregar una etapa de secado para poder eliminar el agua que fue añadida.

La segunda etapa de la preparación del polvo, corresponde a la clasificación. En esta se seleccionan las partículas que serán utilizadas para etapas futuras y las que deben volver a la etapa de molienda. Este proceso de clasificación se puede realizar usando un equipo de tamizado, el cual por lo general consta de varios tamices en serie, ordenados según los diámetros de las aberturas de sus mallas de manera decreciente. Otro equipo que puede ser usado en esta etapa corresponde a un separador ciclónico. Como se mencionó anteriormente, el material rechazado vuelve a la etapa anterior.

Es importante señalar que existen otros procesos de preparación, los cuales son de naturaleza química, los mencionados anteriormente corresponden a procesos físicos, estos son los más utilizados en la industria.

### 2.3.2. Formado

Esta fase tiene la función de darle una forma definida al polvo procesado, según el uso que tendrá el material fabricado. Para realizar esta labor, se tienen dos opciones como procesos, los cuales corresponden a prensado y fundición (*casting*). Se debe señalar que para los dos procesos mencionados, se deben añadir una serie de aditivos para formar una especie de pasta.

Para realizar el formado mediante prensado, se deben añadir agentes aglutinantes y plastificantes, todo esto para facilitar los procesos de compactación y para que el sólido formado tenga cierta densidad. Existen diversas operaciones para realizar el prensado, dentro de las que destacan el prensado uniaxial y prensado isostático. Dependiendo de la geometría del producto que se quiere formar, se elige uno por sobre el otro, por ejemplo si se necesita fabricar un producto plano, se utiliza el prensado uniaxial.

Con relación a los procesos de fundición, se debe señalar que se debe añadir un solvente para así formar un fluido. Los solventes utilizados por lo general corresponden a compuestos orgánicos o agua. Además de esto se debe agregar un agente dispersante para poder controlar el grado de aglomeración del fluido producido. Estos procesos, al igual que el prensado, requieren de agentes aglutinantes y plastificantes[23]. Existen diversos tipos de procesos de fundición, donde los más utilizados corresponden al *slip casting* y *tape casting*.

El *slip casting* es un proceso en el cual el fluido formado anteriormente se deposita en un molde, luego se vacía el recipiente, quedando una parte del fluido adherido en los bordes de dicho recipiente. Luego se procede a secar el fluido para más tarde retirarlo del molde con una forma ya definida. En la figura 2.4 se puede observar como se realiza este procedimiento.

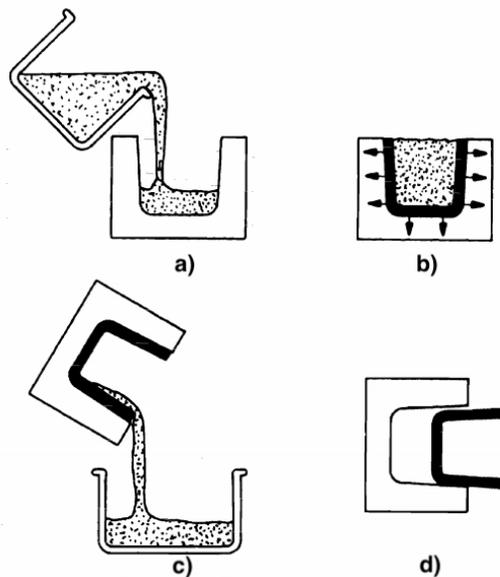


Figura 2.4: Esquema del proceso de *slip casting*: a) llenado del molde. b) molde completamente lleno. c) vaciado del contenido. d) retiro del molde.

Con relación al *tape casting*, es un proceso en el cual se fabrican delgadas láminas cerámicas. Todo esto se realiza usando una cinta transportadora y ajustando la salida del contenedor donde esta la pasta. Una vez que esta lamina es secada, se procede a extraerla de la cinta transportadora. Se debe mencionar que la altura de dicha salida del contenedor puede ser ajustada, todo esto dependiendo del espesor que se requiere que tenga la lámina. A continuación en la figura 2.5 se puede ver como se lleva a cabo este proceso.

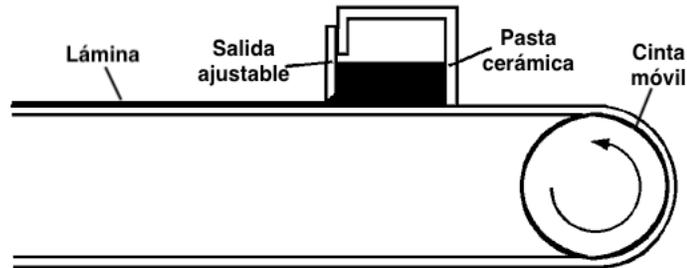


Figura 2.5: Diagrama del funcionamiento del proceso de *tape casting*.

Se debe indicar que en los procesos de fundición, una vez que se le da forma al producto, este se debe someter a una etapa de secado para poder eliminar los agentes agregados y así compactar la estructura.

### 2.3.3. Densificado

Esta etapa tiene por objetivo, compactar el producto obtenido en la etapa anterior. Esto se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico llamado sinterizado. Para llevar a cabo este procedimiento, se debe someter al material cerámico a altas temperaturas, levemente inferiores a su punto de fusión. Esto genera un reordenamiento en las moléculas, lo que trae consigo un aumento en el tamaño del grano cristalino y una disminución en la porosidad del material. Todo esto contribuye a que se compacte el producto.

Se debe mencionar que existen diversos tipos de sinterizado, donde el más empleado corresponde al sinterizado de estado sólido. Se debe señalar que este procedimiento requiere el uso de un horno de alta temperatura, capaz de alcanzar temperaturas sobre los  $1000^{\circ}\text{C}$ . Todos los aditivos que fueron agregados en las etapas anteriores son completamente eliminados en esta etapa ya que se evaporan debido a las altas temperaturas alcanzadas en el horno.

# Capítulo 3

## Estado del Arte

### 3.1. Ánodos de celdas de combustible de óxido sólido con contenido de cobre

Diferentes estudios se han realizado para observar el efecto del cobre al ser añadido en distintos ánodos de celdas de combustible de óxido sólido y cuantificar cómo afecta el desempeño de la celda. Se determinó que al dopar circonita ( $ZrO_2$ ) con óxido de cobre ( $CuO$ ), aumenta la conductividad iónica debido a la generación de vacancias de oxígeno debido a sustituciones de  $Cu^{2+}$  por  $Zr^{4+}$  en la red cristalina. El aumento en la conductividad se produce hasta concentraciones añadidas de óxido de cobre de 10 %mol; cuando se supera dicha concentración, no se observa mayor aumento en la conductividad. Por otro lado, se observó que la actividad catalítica con relación a la oxidación del metano, es mayor que cuando se utiliza circonita pura. Siguiendo esta misma línea de estudio, se determinó que añadir óxido de cobre en YSZ también aumenta la actividad catalítica[24].

Otras investigaciones muestran positivos resultados para ánodos de *cermets* de aleación níquel-cobre y matriz de ceria dopada con gadolinio (GDC)[25]. Se debe mencionar que el níquel es uno de los compuestos más utilizados como catalizador para la elaboración de ánodos de celdas de combustible de óxido sólido, esto debido principalmente a su gran actividad catalítica y al bajo costo que este presenta en comparación con otros compuestos, pero se tiene como gran inconveniente la desactivación del catalizador debido a la deposición de carbón[26]. Se determinó que utilizando biogás como combustible, los ánodos de Cu-Ni-GDC presentan mejor desempeño que los de Ni-GDC. Esto se puede ver en la disminución de su resistencia a la polarización. Por otro lado, se obtuvo que operando con hidrógeno como combustible, el ánodo de Ni-GDC presenta una menor resistencia a la polarización.

Estudios demuestran que utilizar ceria co-dopada con cobalto y cobre como catalizador en un ánodo de Ni-YSZ, trae consigo resultados alentadores con relación a sus parámetros eléctricos y estabilidad[27]. Estos experimentos fueron realizados en una celda de reformado interno<sup>1</sup>. Se obtuvo que incluir solamente cobalto en la estructura incrementaba la deposición de carbón, ya que este elemento cataliza esta reacción de manera más rápida que el cobre.

<sup>1</sup> En este tipo de celdas, el metano se transforma (reforma) en hidrógeno y monóxido de carbono en el interior de estas, los cuales luego son oxidados.

Debido a esto es que el desempeño de ánodos que solo poseen dopaje de cobalto, usando biogás como combustible, es menor que el desempeño de ánodos co-dopados o dopados solo con cobre. Por contraparte, se tiene que el cobalto limita el crecimiento de granos, lo que es positivo dado que granos pequeños poseen mayores áreas catalíticas activas para las reacciones de reformado. Debido a esto es que se tiene un *trade off*, donde se obtuvo que el mejor rendimiento se alcanzó con dopajes de 15% molar de cobalto y 5% molar de cobre.

Por otro lado, se ha demostrado como el grosor y el contenido de óxido de cobre, afecta el desempeño de una celda soportada en el ánodo, el cual es de óxido de cobre y GDC. Se reportó que el compuesto de composición 50%vol. de óxido de cobre presentó el mayor rendimiento, alcanzando una densidad de potencia de  $200 \text{ mWcm}^{-2}$  al operar a una temperatura de  $700^\circ\text{C}$ [28]. Por otro lado, se determinó que a medida que aumenta la razón entre el grosor del ánodo y electrolito, disminuye la resistencia ohmica. Esto debido a que el aumento en este radio tiene efectos positivos en el proceso de sinterizado, lo que trae como consecuencia final, una disminución en la resistencia ohmica.

Finalmente, estudios indican que debido a la baja temperatura de fusión del cobre ( $1.100^\circ\text{C}$ ), se complica la inclusión de este elemento en ánodos de Ni-YSZ, ya que estos necesitan ser sinterizados a temperaturas superiores a los  $1.200^\circ\text{C}$ [29]. Es por esto, que se ha optado por incluir cobre en ánodos de ceria (*cermet*), los cuales pueden ser sinterizados a temperaturas inferiores a los  $1.000^\circ\text{C}$ , donde además el cobre cumple el rol de colector de corriente, mientras que la ceria se encarga de catalizar las reacciones de oxidación. Además la ceria posee una mayor conductividad iónica a temperaturas intermedias ( $500^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$ ).

## 3.2. ACV en celdas de combustible de óxido sólido

El primer estudio de impacto ambiental en celdas de combustible de óxido sólido fue realizado en el año 1999[31], en el cual se determinó qué y cuantas emisiones se generaban en los procesos de manufactura de una celda de combustible de óxido sólido. Este estudio hizo un análisis *gate to gate* donde solo se consideraron las emisiones generadas en las operaciones unitarias de la manufactura del ánodo, cátodo y electrolito, los cuales eran de Ni-YSZ, LSM<sup>2</sup> y YSZ, respectivamente. Este trabajo usó como unidad funcional  $1 \text{ kWh/m}^2$ . Es importante mencionar que este trabajo comparó los diferentes procesos que se pueden usar en la etapa de formado de materiales cerámicos, obteniendo que el proceso que genera menor daño al medio ambiente corresponde al *tape casting*.

En el año 2001, se realiza el primer gran ACV reportado en la literatura, el cual ha sido la piedra angular en todos los estudios realizados posteriormente. Dicho estudio tuvo como objetivo comparar el impacto ambiental de celdas de diseño plano y tubular[32]. Para la celda plana se utilizó el diseño HEXIS de la empresa Sulzer, el cual correspondía a un sistema de pequeña escala que podía generar una potencia de 1 kW. Con relación a la tubular, esta fue elaborada en conjunto por las empresas Siemens y Westinghouse. Esta celda era capaz de producir una potencia de 100 kW. El estudio contempló un análisis '*cradle to gate*', donde se definió como unidad funcional 1 kWh de electricidad. Se debe mencionar que este estudio

<sup>2</sup> Corresponde al compuesto manganato de lantano dopado con estroncio.

contempló todos los componentes necesarios para producir esa cantidad de electricidad, tanto el PEN<sup>3</sup> como el BoP<sup>4</sup>. Además este estudio no considera la energía y materias utilizadas en el procesamiento del combustible utilizado. Es importante señalar que este trabajo no llevó a cabo todas las etapas asociadas a un ACV, solo consideró las primeras dos etapas de manera completa y parte del análisis de impacto, el cual fue traducido en las emisiones<sup>5</sup> totales generadas en el sistema global. De este análisis se obtuvo que tanto para el sistema plano como para el tubular, la etapa de extracción de materias es la que genera la mayor cantidad de emisiones.

A partir del estudio mencionado anteriormente, se han realizado trabajos que amplian la frontera de estudio mencionada anteriormente, realizando análisis *cradle to grave*. En uno de estos ACV llevados a cabo, se comparó el impacto ambiental de un sistema de celdas con cogeneración variando el combustible utilizado, teniendo como opciones la utilización de gas natural, amoniaco, metanol o hidrógeno[33]. Además se designó como unidad funcional 1 kWh de electricidad. Se debe señalar que dicho trabajo, consideró también el impacto asociado a la producción de cada uno de los combustibles señalados anteriormente, obteniendo que la alternativa que genera mayor impacto corresponde al amoniaco, mientras que la más amigable corresponde a la que utiliza gas natural. Esto se debe a que tanto el metanol, hidrógeno y amoniaco, se producen en mayor medida usando gas natural como materia prima. Dicho resultado cambia si se considera que el hidrógeno se produce mediante electrólisis del agua y que la electricidad ocupada en dicho proceso proviene de energía eólica. Al considerar esto, se tiene que el hidrógeno es el combustible que genera un menor impacto ambiental, solo en la categoría de agotamiento de agua su impacto es mayor que los otros combustibles.

Por otro lado, se han realizado estudios más específicos que evalúan el impacto ambiental en la fabricación de ánodos elaborados a partir de materiales alternativos al níquel. Uno de estos materiales estudiados fue el SYT<sup>6</sup>, el cual tiene una mayor tolerancia a la deposición de carbón y envenenamiento por sulfuro que el níquel, lo que lo hace una promisoría alternativa[34]. Se estudio el impacto ambiental que genera la producción de ánodos de SYT-YSZ, mediante *tape casting*, donde se comparó el impacto asociado a la utilización de solventes orgánicos y acuosos, tomando como unidad funcional, el área y grosor de un ánodo, los cuales correspondieron a 100 cm<sup>2</sup> y 0,05 cm, respectivamente. Este trabajo deja de manifiesto que el sinterizado corresponde al proceso que utiliza mayor cantidad de energía, por lo que es el que genera mayor impacto. Además, se determinó que utilizar agua como solvente, genera menores emisiones que los solventes orgánicos estudiados, los cuales correspondían a tolueno y etanol.

Finalmente, se debe mencionar que existen diferentes publicaciones y libros que detallan como se debe llevar a cabo un ACV en celdas de combustible de óxido sólido, los cuales

<sup>3</sup> Corresponde a las siglas de Positive-Electrolyte-Negative. Incluye a los componentes propios de la celda, como lo son el ánodo, cátodo, electrolito e interconexiones.

<sup>4</sup> Son las siglas de Balance of Plant. Considera todos los componentes que le dan soporte al sistema principal, que en este caso corresponde al PEN. En este se incluyen intercambiadores de calor, reformadores de combustible, desulfurizador, entre otros.

<sup>5</sup> Las emisiones reportadas corresponden a CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, material particulado, hidrocarburos, entre otros. Estos compuestos por lo general se repiten en todos los ACV realizados a celdas de combustible de óxido sólido.

<sup>6</sup> Corresponde al titanato de estroncio dopado con itria.

sugieren diversas consideraciones que se deben tener en cuenta al momento de realizar estos estudios[35]. Se tienen además, indicaciones relacionadas con las categorías de impacto que deben ser seleccionadas al momento de realizar un trabajo como este, dentro de las que destacan el potencial de calentamiento global, potencial de acidificación, eutrofización, agotamiento de recursos, entre otras. Estas categorías han sido las más utilizadas en los ACV realizados a celdas de combustible de este tipo. Con relación a la unidad funcional para estudios en celdas de combustible de este tipo, se recomienda la designación de unidad de energía tales como 1 kWh de electricidad.

# Capítulo 4

## Metodología de trabajo

### 4.1. Objetivo del estudio

El objetivo de este trabajo, corresponde a determinar la carga ambiental asociada a la producción de un ánodo del tipo *cermet* de óxido de cobre, ceria dopada con molibdeno (CMO) y YSZ, el cual tiene aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido. Además se evaluarán mejoras al proceso de fabricación con el fin de reducir el impacto al medio ambiente.

La principal razón para elaborar este estudio, radica en la necesidad de encontrar fuentes de energía que generen un menor impacto que las tradicionales. Por lo que realizando este trabajo, se podrá documentar el impacto ambiental de esta tecnología y se podrá comparar con otras similares.

### 4.2. Alcance del estudio

#### 4.2.1. Unidad funcional

Si bien se mencionó anteriormente que para la mayoría de los ACV realizados en celdas de combustible se considera una unidad de energía (i.e. 1 kWh) como unidad funcional, en el presente trabajo se utiliza como unidad funcional el área y grosor del ánodo a estudiar. Para esto se emplea la misma unidad funcional usada por (Zhao et al., 2012), la cual corresponde a un ánodo de 100 cm<sup>2</sup> de área y 0,05 cm grosor. Se designaron estas dimensiones ya que son las utilizadas en la fabricación de celdas de óxido sólido soportadas en el ánodo. De esta manera todo los flujos, tanto de materiales, energía y emisiones, estarán referidos a esta unidad. Es de vital importancia señalar que se eligió esta unidad funcional debido a que se desconoce la densidad de potencia de celdas que utilizan ánodos de CuO-CMO-YSZ. Es por esta razón que no se puede utilizar una unidad energética para realizar este trabajo. Además se debe mencionar que usar un ánodo como unidad funcional es análogo a emplear el área (cm<sup>2</sup>) como unidad de medida, donde basta dividir por la superficie del ánodo para pasar de una unidad a la otra.

## 4.2.2. Límites del sistema

En el presente estudio se realiza un análisis del tipo *cradle to gate*, lo que traducido al español significa 'de la cuna a la puerta'. En este tipo de estudio, los límites considerados van desde la extracción de las materias primas hasta la fabricación del producto, que en este caso corresponde a un ánodo de óxido de cobre, CMO y YSZ. Se designaron estos límites para el trabajo ya que como se desconoce el desempeño energético que poseen celdas de combustible de óxido sólido que utilizan ánodos de CuO-CMO-YSZ no se puede analizar el impacto asociado a la operación de la celda. Se debe mencionar que gran parte de las materias primas son importadas desde EE.UU. a Santiago de Chile, lugar donde se fabrica el ánodo. De esta manera, se esquematizan en la figura 4.1, los límites del sistema a estudiar.

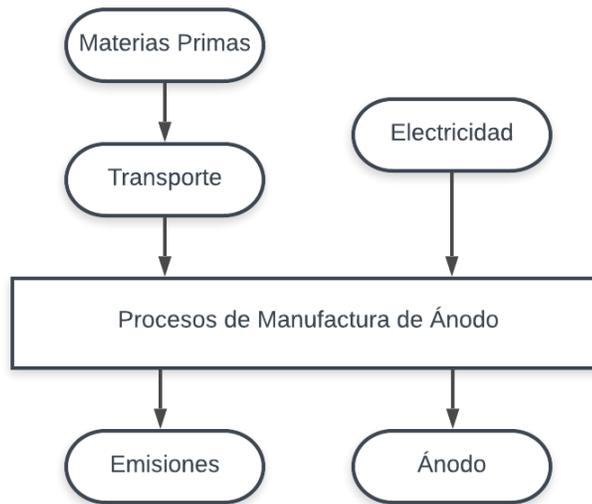


Figura 4.1: Límites del sistema.

Para la manufactura, como se vio anteriormente, se pueden utilizar una serie de procesos y/o rutas para la fabricación de materiales cerámicos. En particular se definió que para la etapa de procesamiento se utiliza un molino de bolas, en el cual se agregan los polvos cerámicos y aditivos para así formar una pasta o *slurry*. La etapa de formado se realiza mediante fundición, donde el proceso seleccionado corresponde a *tape casting*. Una vez realizado esto, se procede con la etapa de secado para eliminar los aditivos agregados. Finalmente, el densificado se realiza por medio de sinterizado de estado sólido utilizando un horno. En la figura 4.2 se resumen los procesos realizados para la producción del ánodo.

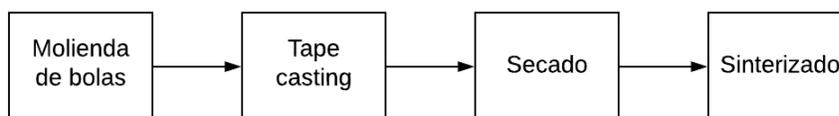


Figura 4.2: Procesos de manufactura del ánodo.

Es importante señalar, que el óxido de cerio dopado con molibdeno es un compuesto que no existe en el mercado, por lo cual su síntesis debe ser incorporada en los procesos a evaluar. Para la producción de este compuesto, se utiliza el método de síntesis por combustión usado por (Díaz et al., 2019)[36], donde se deben utilizar como precursores nitrato de cerio, heptamolibdato de amonio y ácido cítrico. Estos compuestos deben pasar por una etapa de molienda de bolas y combustión en horno. Se debe mencionar que se utiliza como caso inicial, el dopaje que corresponde al 10% en peso de molibdeno, luego se realiza un análisis de sensibilidad variando el porcentaje de dopaje de molibdeno.

Por otro lado, para realizar una buena comparación, se realiza un ACV para un ánodo de GDC y óxido de cobre, siguiendo el mismo procedimiento que el realizado para el caso inicial de CMO.

### 4.2.3. Categorías de impacto y método de evaluación

Como se mencionó anteriormente, la mayoría de los análisis de ciclo de vida en celdas de combustible de óxido sólido, utilizan como categorías de impacto el cambio climático, la acidificación, eutrofización, entre otras. Se decide a evaluar el cambio climático como categoría de impacto, esto debido a que uno de los principales objetivos que busca el uso de celdas de combustible para la producción de electricidad está relacionado a disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> por concepto de generación de electricidad. Además de esto, esta categoría ha sido ampliamente utilizada en los diferentes ACV realizados a celdas de combustibles.

Se tiene que el calentamiento global se debe principalmente a las emisiones de gases de efecto invernadero. Estos gases tienen la característica de absorber gran parte de la energía emitida por el planeta, para luego volver a emitir dicha energía absorbida hacia la Tierra, lo que trae consigo un aumento en la temperatura de la superficie terrestre [37]. Para cuantificar esta categoría, se utiliza como indicador el Potencial de Calentamiento Global (PCG), el cual mide la cantidad de energía que puede ser absorbida por una tonelada de GEI, tomando el CO<sub>2</sub> como base comparativa, donde cada GEI tiene un factor de emisión característico asociado, que indica a cuántas toneladas de CO<sub>2</sub> equivale una tonelada del GEI emitido, todo esto en términos de cuantas veces dicho gas absorbe más energía que el CO<sub>2</sub>. Además, se debe señalar que este indicador toma 100 años como horizonte de evaluación. De esta manera, el PCG tiene como unidad de medición toneladas CO<sub>2</sub> eq (u otra unidad de masa). Los efectos finales de esta categoría de impacto, corresponden a derretimiento de glaciares, aumento del nivel oceánico, recurrentes eventos climáticos extremos<sup>1</sup>, los que como consecuencia final atentan contra la salud humana y los ecosistemas.

Por otro lado, referente al método de evaluación de impacto de ciclo de vida, se utiliza CML (baseline) debido a que es el más utilizado en ACV en celdas de combustible de óxido sólido[35]. Un método de evaluación corresponde a una colección de factores de impacto asociados a diferentes procesos. Según el método que se utiliza, varía la forma en la que se calculan estos factores. El método CML fue elaborado por el instituto de ciencias ambientales de la universidad de Leiden. La versión estándar de este método cuenta con 11 categorías de impacto, dentro de las cuales destaca el cambio climático, medido con el indicador de PCG.

<sup>1</sup> Desde sequías prolongadas a lluvias torrenciales, entre otros.

### 4.3. Análisis de inventario para caso base

En la presente sección, se presenta una recopilación de las diferentes entradas de materias y energía necesarias para la elaboración del ánodo estudiado, además de explicar cómo se cuantificaron cada una de estas variables. Como se mencionó anteriormente, en el caso base se utilizó CMO con un dopaje del 10% en peso de molibdeno. Se debe señalar que se utilizó la base de datos Ecoinvent 3.4 para la recopilación de información. Asimismo, los factores de emisión para cada fuente corresponden a datos de sistema (*System Process Data*), los cuales consideran todas las emisiones generadas aguas arriba de los procesos de producción para cada una de las entradas necesarias para la fabricación del ánodo estudiado.

#### 4.3.1. Requerimiento de sustrato para el ánodo

Para el cálculo de los compuestos estructurales del ánodo, lo primero que se debió realizar corresponde a determinar la densidad teórica promedio del sustrato CuO-CMO-YSZ. Para esto se empleó la siguiente expresión.

$$\rho_{theo} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n=3} \frac{c_i}{\rho_i}} \quad (4.1)$$

Donde  $\rho_{theo}$ ,  $c_i$  y  $\rho_i$  corresponden a la densidad teórica promedio del sustrato, composición másica de la especie  $i$  y densidad teórica de la especie  $i$ . Por otro lado, se utilizó la ecuación de porosidad para relacionar la densidad teórica y la densidad real del sustrato como se muestra a continuación.

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{theo}} \quad (4.2)$$

Donde  $\phi$  y  $\rho_{bulk}$  corresponden a la porosidad y densidad real del sustrato. Teniendo esto se prosiguió a calcular el requerimiento másico de sustrato y de cada una de las especies presentes en él. Para esto se usó las siguientes expresiones:

$$m_{sustrato} = V_{sustrato} \cdot \rho_{bulk} \quad (4.3)$$

$$m_i = c_i \cdot m_{sustrato} \quad (4.4)$$

Donde  $m_{sustrato}$  y  $V_{sustrato}$  corresponden a la masa y volumen del sustrato requerido para el ánodo, mientras que  $m_i$  se relaciona con la masa de la especie  $i$ . Para mayor detalles acerca de los cálculos realizados, ver Anexo A.1. De esta manera se obtuvieron las siguientes cantidades de CMO, YSZ y CuO, las cuales se pueden observar en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Requerimiento de materias para la producción del sustrato del ánodo.

Compuesto	Cantidad (gramos)
CMO	12,35
YSZ	13,73
CuO	1,37

### 4.3.2. Producción de CMO

La síntesis del polvo de CMO (ceria dopada con molibdeno) se realiza mediante el método de combustión en solución. Para dicho proceso, se requieren las siguientes materias:

- Nitrato de cerio hexahidratado ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), como precursor.
- Heptamolibdato de amonio tetrahidratado ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ), como precursor.
- Ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), como combustible.
- Agua desionizada, como solvente.

Además de las entradas mencionadas, se debe señalar que el método de combustión genera emisiones gaseosas, las cuales corresponden a vapor de agua, dióxido de carbono y nitrógeno gaseoso. En la figura 4.3 se presenta un diagrama de este proceso.

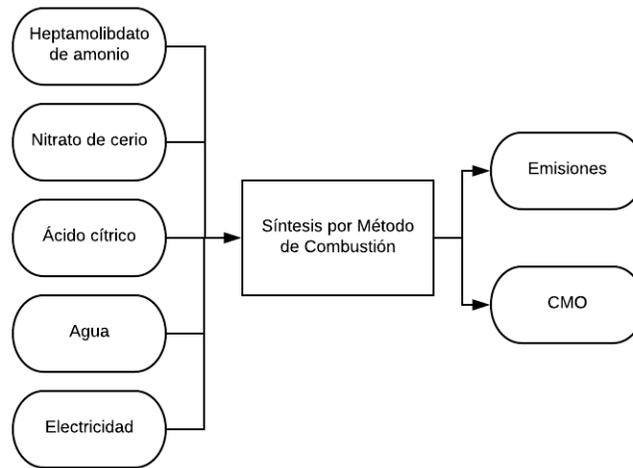
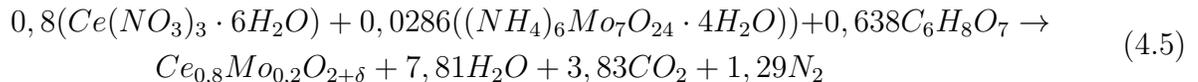


Figura 4.3: Entradas y salidas para la producción de CMO.

Para poder cuantificar las entradas y salidas de este proceso, se utilizaron las ecuaciones 2.3 y 2.4, para de esta forma obtener la reacción global de la síntesis de CMO, la que se puede observar a continuación.



Se procedió a calcular el requerimiento másico para cada uno de los compuestos. En primer lugar se determinaron los moles de CMO precisados y luego se siguió con el resto de los compuestos. Se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$n_{CMO} = \frac{m_{CMO}}{PM_{CMO}} \quad (4.6)$$

$$n_i = n_{CMO} \cdot \frac{\alpha_i}{\alpha_{CMO}} \quad (4.7)$$

Donde  $n_{CMO}$ ,  $m_{CMO}$  y  $PM_{CMO}$  corresponden al número de moles, masa y peso molecular del CMO, en tanto  $n_i$ ,  $\alpha_i$  y  $\alpha_{CMO}$  se relacionan con el número de moles de la especie  $i$ , coeficiente estequiométrico de la especie  $i$  de la reacción 4.5 y coeficiente estequiométrico del CMO. El cálculo detallado de las entradas y salidas de esta etapa, se puede observar en Anexo A.2. De esta manera, se obtuvieron las cantidades para cada uno de los flujos mencionados anteriormente, los cuales se resumen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Entradas de materiales y salidas de emisiones para la producción de CMO.

Compuesto	Tipo de Flujo	Cantidad (gramos)
Nitrato de cerio	Entrada	25,77
Heptamolibdato de amonio	Entrada	2,62
Ácido cítrico	Entrada	9,09
Agua desionizada	Entrada	200
Vapor de Agua	Salida	10,43
CO <sub>2</sub>	Salida	12,50
N <sub>2</sub>	Salida	2,67

Se debe mencionar que Ecoinvent no presenta datos relacionados con el heptamolibdato de amonio y el nitrato de cerio. Debido a esto se decide utilizar el trióxido de molibdeno como sustituto del heptamolibdato de amonio, esto ya que este compuesto se utiliza como precursor para la síntesis de heptamolibdato de amonio[38], además se agrega amoniaco ya que se requiere de este y del trióxido de molibdeno para la producción de heptamolibdato de amonio[39]. Con relación al cerio, se utiliza óxido de cerio como sustituto del nitrato de cerio, debido a que este puede ser producido utilizando nitrato de cerio como precursor[40]. Para calcular la equivalencia de moles entre los compuestos sustitutos se utilizaron las siguientes relaciones:

$$n_{MoO_3} = n_{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O} \cdot 7 \quad (4.8)$$

$$n_{NH_3} = n_{MoO_3} \cdot 1,2 \quad (4.9)$$

$$n_{CeO_2} = n_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \cdot 1 \quad (4.10)$$

Teniendo el número de moles de estos compuestos, se usó el peso molecular de estos para

así obtener el requerimiento másico de ellos. Para analizar el detalle de los cálculos, observar Anexo A.2. La tabla 4.3 resume los resultados obtenidos:

Tabla 4.3: Cantidad másica del compuesto sustituto.

Compuesto sustituto	Cantidad (gramos)
Óxido de cerio	10,20
Trióxido de molibdeno	2,14
Amoniaco	0,30

### 4.3.3. Producción de YSZ

Debido a la ausencia de este compuesto en la base de datos de Ecoinvent, se decidió incluir las materias primas para la síntesis de este y así poder cuantificar de manera más acertada el impacto que este produce. En particular, este compuesto corresponde a YSZ 8 %mol<sup>2</sup>. Dicho compuesto se sintetiza a través del método de combustión en solución[21], donde se utilizan las siguientes materias primas:

- Nitrato de zirconilo hexahidratado, como precursor
- Nitrato de itrio (III) hexahidratado, como precursor.
- Glicina, como combustible.
- Agua desionizada, como solvente.

Al igual que en la producción de CMO, este proceso genera emisiones de vapor de agua, dióxido de carbono y nitrógeno gaseoso. En la figura 4.4 se muestra un diagrama para la etapa de producción de YSZ.

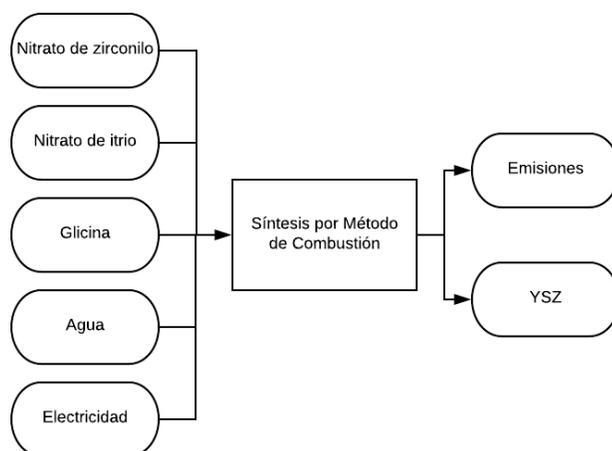
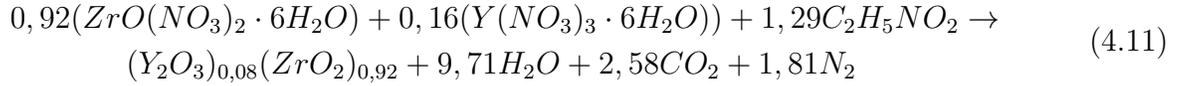


Figura 4.4: Entradas y salidas para la producción de YSZ.

<sup>2</sup> Esta designación tiene como significado que la matriz de óxido de zirconio posee un dopaje del 8 % de óxido de itrio, siendo su fórmula química  $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$ .

Utilizando las expresiones 2.3 y 2.4 se obtuvo la reacción global para la síntesis de YSZ.



Para determinar la masa requerida de cada una de los compuestos presentes en la reacción 4.11, se utilizaron las siguientes relaciones:

$$n_{YSZ} = \frac{m_{YSZ}}{PM_{YSZ}} \quad (4.12)$$

$$n_i = n_{YSZ} \cdot \frac{\alpha_i}{\alpha_{YSZ}} \quad (4.13)$$

Donde  $n_{YSZ}$ ,  $m_{YSZ}$  y  $PM_{YSZ}$  corresponden al número de moles, masa y peso molecular del YSZ, mientras que  $n_i$ ,  $\alpha_i$  y  $\alpha_{YSZ}$  se relacionan con el número de moles de la especie  $i$ , coeficiente estequiométrico de la especie  $i$  y coeficiente estequiométrico del YSZ, todo esto relacionado con la reacción 4.11. Para observar el desarrollo de estos cálculos, ver Anexo A.3. En la tabla 4.4 se resumen los distintos flujos del proceso.

Tabla 4.4: Entradas de materiales y salidas de emisiones para la producción de YSZ.

Compuesto	Tipo de Flujo	Cantidad (gramos)
Nitrato de zirconilo	Entrada	32,59
Nitrato de itrio (III)	Entrada	6,40
Glicina	Entrada	10,10
Agua desionizada	Entrada	335
Vapor de Agua	Salida	18,24
CO <sub>2</sub>	Salida	11,86
N <sub>2</sub>	Salida	5,28

Al igual que para el CMO, no se encuentran los precursores del YSZ en Ecoinvent, por lo que se utilizan como sustitutos el óxido de zirconio y el óxido de itrio, para esto se utilizan las siguientes expresiones:

$$n_{Y_2O_3} = n_{Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \cdot 0,5 \quad (4.14)$$

$$n_{ZrO_2} = n_{ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \cdot 1 \quad (4.15)$$

Luego de obtener estas cantidades, se prosiguió a calcular la masa de estos compuestos utilizando el peso molecular de ellos. Estos requerimientos se resumen en la tabla 4.5

Tabla 4.5: Cantidad másica del compuesto sustituto.

Compuesto sustituto	Cantidad (gramos)
Óxido de zirconio	11,83
Óxido de itrio	1,88

#### 4.3.4. Requerimientos de *tape casting*

Para poder cuantificar los diferentes insumos utilizados en esta etapa, se utilizaron como guía las materias primas usadas para la elaboración de un ánodo de GDC[41], exceptuando el alcohol polivinílico (PVA) ya que este no se encuentra en Ecoinvent. Debido a esto, se procedió a utilizar carboximetilcelulosa (CMC) como sustituto del PVA, ya que estudios indican que utilizar CMC en procesos de *casting* para la elaboración de materiales cerámicos mejora las propiedades mecánicas de estos[42]. Es así que se utilizan los siguientes compuestos:

- Agua desionizada, como solvente.
- Carboximetilcelulosa, como aglutinante.
- Ácido Acrílico, como dispersante.
- Etilenglicol, como plastificante.
- Glicerol, como plastificante.

De esta manera, se pueden ver los requerimientos en la tabla

Tabla 4.6: Requerimiento másico de insumos para *tape casting*.

Compuesto	% másico	Cantidad (gramos)
Sustrato cerámico	55	27,45
Agua desionizada	35	17,5
Carboximetilcelulosa	4,5	2,25
Ácido acrílico	1,5	0,75
Etilenglicol	2	1,0
Glicerol	2	1,0

#### 4.3.5. Requerimientos de electricidad en el proceso

Para el cálculo de la electricidad utilizada para la elaboración de este ánodo, se utilizaron estudios relacionados con el impacto ambiental de la producción de láminas cerámicas con aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido. De esta forma, los consumos eléctricos de las etapas de molienda, *tape casting* y sinterizado fueron calculados por catálogo. Referente

a la operación de secado, se realizó un balance de energía referido al calor necesario para evaporar el agua presente en el *slurry*. Para este cálculo se utilizó la siguiente expresión:

$$Q = m_{\text{agua}} \cdot C_{p_{\text{agua}}} \cdot \Delta T + m_{\text{agua}} \cdot \lambda \quad (4.16)$$

Donde  $m_{\text{agua}}$ ,  $C_{p_{\text{agua}}}$ ,  $\Delta T$  y  $\lambda$  corresponden a la masa de agua, calor específico del agua, diferencia entre temperatura ambiental y de ebullición y calor latente de vaporización. El desarrollo de estos cálculos se puede ver en Anexo A.4. De esta manera, se tiene que la producción del ánodo requiere la energía eléctrica mostrada en tabla 4.7.

Tabla 4.7: Energía eléctrica utilizada en la elaboración del ánodo.

Operación	Electricidad (MJ)
Molienda	0,0145
Tape-Casting	0,00185
Secado	0,0455
Sinterizado	0,3215

Por otro lado, se tiene que agregar la energía eléctrica consumida en la síntesis de CMO y YSZ, donde dicha electricidad se debe a la utilización de un molino para reducir la granulometría de los precursores y a un horno para llevar a cabo el método de combustión. Dichos consumos se pueden ver en la tabla 4.8:

Tabla 4.8: Energía eléctrica utilizada en la síntesis de CMO y YSZ.

Compuesto	Electricidad (MJ)
CMO	0,0413
YSZ	0,0948

### 4.3.6. Transporte de materias primas

La mayor parte de las materias primas son importadas desde EE.UU, exceptuando el óxido de cobre y agua desionizada, estas son adquiridas en Chile. La carga terrestre y marítima fueron calculadas mediante la siguiente expresión.

$$CT = \sum dt_i \cdot m_i \quad (4.17)$$

$$CM = \sum dm_i \cdot m_i \quad (4.18)$$

Donde  $CT$ ,  $CM$ ,  $dt_i$  y  $dm_i$  se relacionan con la carga terrestre total, carga marítima total, distancia terrestre recorrida por la especie  $i$  y distancia marítima recorrida por la especie  $i$ . Para mayor detalles de este desarrollo, ver Anexo A.5. A continuación, en la tabla 4.9, se puede ver la cantidad de carga, en toneladas por kilometro, que debe ser transportada, tanto vía marítima como terrestre.

Tabla 4.9: Transporte vía terrestre y marítima para las materias primas del proceso.

Transporte	Carga (km·ton)
Terrestre	0,012
Marítimo	0,477

### 4.3.7. Resumen de datos recopilados

A continuación se presenta un resumen de toda la información formulada y recopilada relacionada con las entradas y salidas del proceso estudiado. Estas se pueden ver en la tabla 4.10:

Tabla 4.10: Resumen de flujos de entrada y salida en el proceso de manufactura de ánodo.

Materia	Tipo de flujo	Unidad	Cantidad
Óxido de cerio	Entrada	Gramo	10,20
Trióxido de molibdeno	Entrada	Gramo	2,14
Amoniaco	Entrada	Gramo	0,30
Ácido cítrico	Entrada	Gramo	9,09
Óxido de zirconio	Entrada	Gramo	11,83
Óxido de itrio	Entrada	Gramo	1,88
Glicina	Entrada	Gramo	10,10
Óxido de cobre	Entrada	Gramo	1,37
Transporte Terrestre	Entrada	km·ton	0,012
Transporte Marítimo	Entrada	km·ton	0,477
Agua desionizada	Entrada	Gramo	552,5
Carboximetilcelulosa	Entrada	Gramo	2,25
Ácido acrílico	Entrada	Gramo	0,75
Etilenglicol	Entrada	Gramo	1,0
Glicerol	Entrada	Gramo	1,0
Electricidad	Entrada	MJ	0,519
Vapor de Agua	Salida	Gramo	28,67
CO <sub>2</sub>	Salida	Gramo	24,36
N <sub>2</sub>	Salida	Gramo	7,95

# Capítulo 5

## Resultados y Discusión

### 5.1. Caso Base

#### 5.1.1. Evaluación de Impacto Ambiental para el caso de CMO con dopaje de 10 % en peso de molibdeno

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de impacto ambiental relacionada con los datos recopilados en el análisis de inventario (tabla 4.10). Estos resultados fueron obtenidos mediante el software OpenLCA 1.10.3 y la base de datos Ecoinvent 3.4. En la tabla 5.1 se resumen las emisiones generadas en el proceso global.

Tabla 5.1: Potencial de Calentamiento Global para la producción del ánodo.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
Fabricación de materias primas	0,409	85,3 %
Transporte de materias primas	0,004	0,8 %
Electricidad de manufactura	0,067	13,9 %
<b>Total</b>	<b>0,480</b>	<b>100 %</b>

Como se puede observar en la tabla 5.1, la fabricación de las materias primas del ánodo y la electricidad utilizada en su manufactura corresponden a las fuentes que repercuten en mayor medida en el proceso global, es por esto que se procede a desglosar estos dos agentes. En las tabla 5.2 y 5.3 se presentan dichos desgloses para cada una de estas dos fuentes:

Tabla 5.2: Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de materias primas.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
CMO	0,226	55,2 %
YSZ	0,166	40,6 %
CuO	0,005	1,2 %
Carboximetilcelulosa	0,008	2,0 %
Etilenglicol	0,002	0,5 %
Ácido Acrílico	0,0015	0,3 %
Glicerol	0,001	0,2 %
Agua desionizada	0,00003	0,0 %
<b>Total</b>	<b>0,409</b>	<b>100 %</b>

Tabla 5.3: Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la electricidad consumida en las operaciones de manufactura del ánodo.

Operaciones de manufactura	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
Sinterizado	0,056	83,8 %
Secado	0,008	11,8 %
Molienda	0,0026	3,8 %
Tape Casting	0,0003	0,5 %
<b>Total</b>	<b>0,067</b>	<b>100 %</b>

Analizando la tabla 5.2 se puede ver que el CMO y YSZ son los compuestos que mayores emisiones de CO<sub>2</sub> aportan en la fabricación de materias primas, contribuyendo en el 95 % de dichas emisiones. Dado a que el estudio realizado consideró la síntesis de estos dos productos, debido a que estos no estaban presentes en Ecoinvent, se presenta en las tablas 5.4 y 5.5 el PCG asociado a las materias primas y energía eléctrica<sup>1</sup> utilizada en la fabricación de estos dos compuestos.

<sup>1</sup> La energía eléctrica utilizada en la producción de estos compuestos se relaciona con la utilización de un equipo de molienda y un horno para llevar a cabo el método de combustión. Debido a esto es que se hace una diferencia entre la electricidad consumida en la fabricación de estas dos materias primas y la consumida en la manufactura propiamente tal del ánodo.

Tabla 5.4: Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la síntesis de CMO.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
Trióxido de molibdeno	0,095	42,2 %
Óxido de cerio	0,074	32,7 %
Ácido cítrico	0,036	16,0 %
Emisiones de la reacción	0,0125	5,5 %
Electricidad	0,007	3,2 %
Amoníaco	0,0006	0,3 %
Agua desionizada	0,0004	0,2 %
<b>Total</b>	<b>0,226</b>	<b>100 %</b>

Tabla 5.5: Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la síntesis de YSZ.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
Óxido de zirconio	0,057	34,5 %
Glicina	0,050	30,2 %
Óxido de itrio	0,030	17,8 %
Electricidad	0,017	10,0 %
Emisiones de la reacción	0,012	7,1 %
Agua desionizada	0,0001	0,4 %
<b>Total</b>	<b>0,166</b>	<b>100 %</b>

A la luz de los resultados, se tiene que la mayor fuente de emisión en el proceso global radica en la fabricación de trióxido de molibdeno, comprendiendo aproximadamente el 20 % de las emisiones totales generadas en la producción del ánodo, a pesar de que este compuesto esta presente en una baja cantidad respecto al resto de los componentes del sustrato. Por otro lado, se tiene que la producción de óxido de cerio corresponde a la segunda mayor fuente de emisión, abarcando el 15 % de las emisiones generadas en el proceso global. Esto explica el hecho de que la fabricación de CMO sea la fuente que mayor cantidad de CO<sub>2</sub> genera en su elaboración, lo que se muestra en la tabla 5.2. Todo esto indica que para poder disminuir las emisiones totales del proceso, se debería contemplar una disminución en la cantidad de trióxido de molibdeno presente en el CMO, por lo que disminuir el nivel de dopaje del CMO ayudaría a la reducción de las emisiones totales generadas.

Con relación a las emisiones asociadas a la electricidad consumida en la manufactura, se tiene que el sinterizado es la operación que más emisiones genera en el proceso global, englobando cerca del 12 % de las emisiones totales. Es interesante observar que las emisiones relacionadas con la fabricación de óxido de cobre son muy bajas, estas corresponden al 1,2 % del CO<sub>2</sub> generado por la fabricación de materias primas y a un 1 % del CO<sub>2</sub> emitido en el proceso global de producción del ánodo. Esto abre la posibilidad de disminuir las emisiones

totales del proceso de producción del ánodo aumentando la cantidad de óxido de cobre considerado en el sustrato, ya que este contribuye en menor medida que el CMO y YSZ.

### 5.1.2. Evaluación de Impacto Ambiental para ánodo de CuO-GDC

En la presente sección se muestran los resultados de la evaluación de impacto ambiental para un ánodo de CuO-GDC, con el objetivo de comparar estos datos con los obtenidos en el caso base el cual corresponde al ánodo de CuO-CMO-YSZ con un dopaje de molibdeno del 10 % en peso. Los cálculos relacionados con el análisis de inventario para este ánodo se pueden observar en el Anexo B. En la tabla 5.6 se resumen los resultados de dicha evaluación:

Tabla 5.6: Potencial de Calentamiento Global para la producción del ánodo.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
Fabricación de materias primas	0,400	84,7 %
Transporte de materias primas	0,005	1,0 %
Electricidad manufactura	0,067	14,3 %
<b>Total</b>	<b>0,472</b>	<b>100 %</b>

Analizando la tabla 5.6, se observa que la única fuente de emisión que varía corresponde a la fabricación de materias primas. Debido a esto, en la tabla 5.7 se presenta un desglose de esta fuente para así poder entender el motivo de esta variación.

Tabla 5.7: Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de materias primas.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
GDC	0,380	95,0 %
CuO	0,006	1,5 %
Carboximetilcelulosa	0,009	2,3 %
Etilenglicol	0,0022	0,5 %
Ácido Acrílico	0,0017	0,4 %
Glicerol	0,0013	0,3 %
Agua desionizada	0,00003	0,0 %
<b>Total</b>	<b>0,400</b>	<b>100 %</b>

Observando la tabla 5.7 se puede extraer que la fabricación de GDC es significativamente la materia prima que posee el mayor impacto en el proceso de fabricación de materias primas, abarcando el 95 % de las emisiones de esta fuente. Es por esto que a continuación se presenta en la tabla 5.8 un desglose acerca de las diferentes fuentes que contribuyen en las emisiones producidas en la fabricación de GDC.

Tabla 5.8: Desglose de Potencial de Calentamiento Global para síntesis de GDC.

Fuente de emisión	Cantidad [Kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
Óxido de cerio	0,184	48,5 %
Ácido cítrico	0,105	27,5 %
Óxido de gadolinio	0,047	12,3 %
Emisiones de la reacción	0,036	9,5 %
Electricidad	0,007	1,9 %
Agua desionizada	0,0001	0,3 %
<b>Total</b>	<b>0,380</b>	<b>100 %</b>

De la información obtenida en las tablas anteriores, se puede desprender que la fabricación de óxido de cerio corresponde a la mayor fuente de emisión del proceso global, englobando cerca del 39 % de las emisiones totales. Se debe mencionar que este ánodo no requiere de la inclusión de YSZ en el sustrato debido a la buena conductividad iónica del GDC, es por esto que se requiere de una mayor cantidad de óxido de cerio y por consiguiente las emisiones asociadas a este compuesto son mayores. Siguiendo esta línea de análisis, se tiene que la fabricación de ácido cítrico genera la segunda mayor cantidad de emisiones en el proceso de producción del ánodo, aportando el 22 % de las emisiones totales. Esto se debe a que se requiere de una mayor cantidad de este combustible, en comparación con el caso base, ya que este es el único combustible empleado en el método de combustión para la síntesis de GDC.

Las emisiones generadas en la producción tanto por el ánodo de CuO-CMO-YSZ como el de CuO-GDC poseen valores muy similares, habiendo una diferencia porcentual cercana al 2 % de las emisiones totales del ánodo de CuO-GDC con respecto al de CuO-CMO-YSZ, donde el primero emite menor cantidad de CO<sub>2</sub> al ambiente, específicamente emite 8 gramos de CO<sub>2</sub> menos que el segundo. En la figura 5.1, se presenta una comparación de las emisiones generadas por estos dos casos.

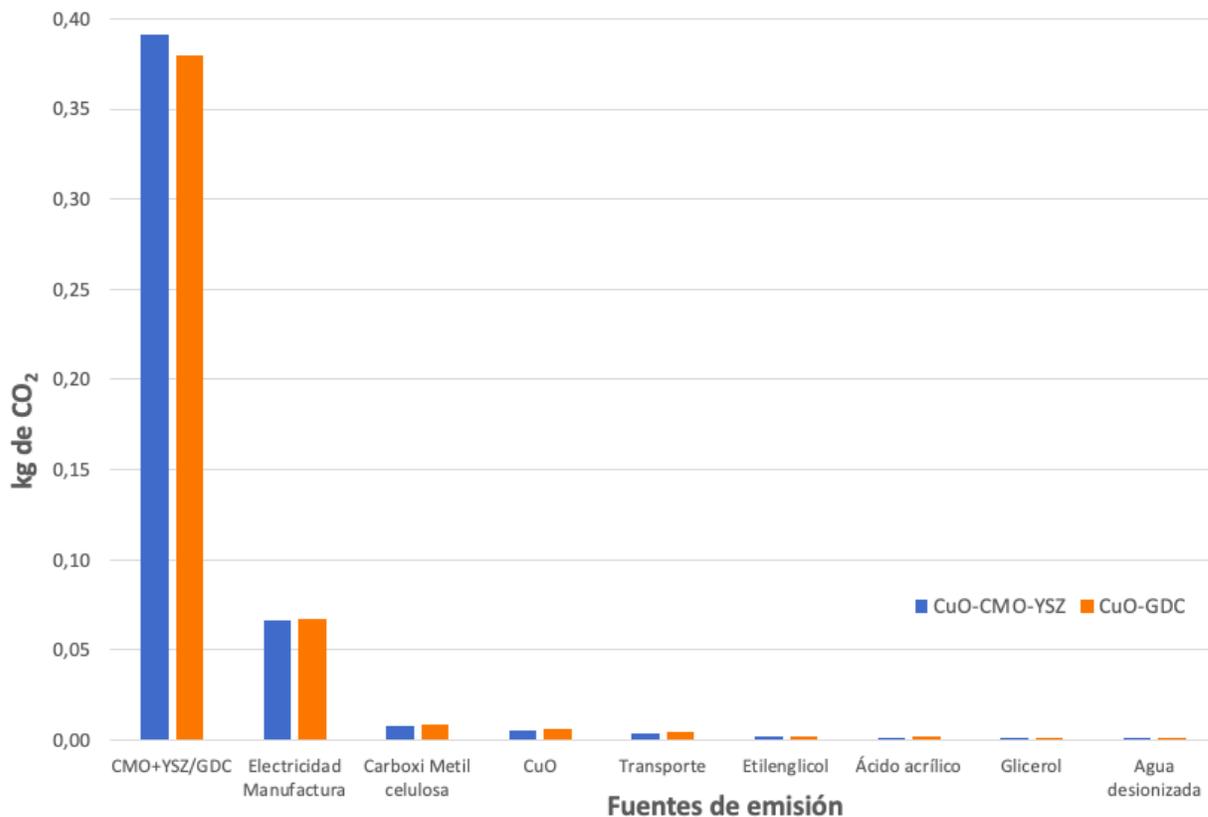


Figura 5.1: Comparación Potencial de Calentamiento Global entre ánodo de CMO y GDC.

Como se puede apreciar, se tiene que las emisiones relacionadas con la fabricación del sustrato CMO-YSZ generan cerca de 12 gramos más de CO<sub>2</sub> que la producción de GDC. Por otro lado, el sustrato de GDC posee una mayor densidad que el de CMO, por lo que se requiere una mayor cantidad de insumos para el *tape casting*. Esta diferencia repercute en cerca de 4 gramos de CO<sub>2</sub> más para la producción del ánodo de CuO-GDC. Esto finalmente se contrapone con las emisiones de la fabricación de GDC, alcanzando una diferencia de 8 gramos menos para el caso del GDC. Se debe mencionar que una de las fuentes críticas del proceso global de producción del ánodo de CuO-CMO-YSZ corresponde a la fabricación de trióxido de molibdeno, donde este se utiliza en baja cantidad si se compara con el óxido de cerio y óxido de circonio, estos dos compuestos están en mayor proporción en el sustrato CMO-YSZ, aún ocurriendo esto, se tiene que la producción de trióxido de molibdeno genera más emisiones que estos dos compuestos. Esto se debe a que el factor de emisión del trióxido de molibdeno es bastante alto, este es de 44,5 kilogramos de CO<sub>2</sub> eq por kilogramo, el cual es casi diez veces mayor que el de óxido de circonio (4,8 kg de CO<sub>2</sub> eq por kg) y seis veces mayor que el de óxido de cerio (7,2 kg de CO<sub>2</sub> eq por kg)<sup>2</sup>.

Extendiendo esta comparación con el ánodo de CuO-GDC, se tiene que el óxido de gadolinio posee un factor de emisión de 15,6 kg de CO<sub>2</sub> eq por kg. La síntesis de GDC utiliza solamente óxido de cerio y óxido de gadolinio, dos materias que poseen factores de emisión

<sup>2</sup> Estos factores de emisión fueron sacados de la base de datos de Ecoinvent.

considerablemente más bajos que el trióxido de molibdeno, por lo que la diferencia en las emisiones se debe principalmente a esta causa.

Por otro lado, es muy importante tener en cuenta que para los óxidos de tierras raras, como el cerio, itrio y gadolinio fueron designados como sustitutos debido a que los precursores originales, los cuales correspondían a nitratos, no estaban presentes en Ecoinvent. Utilizar estos sustitutos desvirtúa de cierta manera el análisis realizado debido a que estos compuestos requieren mayor nivel de procesamiento que los nitratos, en particular los óxidos de tierras raras se producen en las etapas finales de la cadena productiva de las tierras raras, las que corresponden a purificación y separación, a diferencia de los nitratos u otros compuestos (hidróxidos, cloruros, etc.) que se producen en las etapas de tratamiento químico[43]. De esta manera, se estaría sobreestimando la generación de emisiones referidas a estos compuestos.

Con relación al óxido de itrio, se tiene además que al no estar en Ecoinvent, fue considerado como una mezcla de óxidos de tierras raras intermedias. Haber considerado a este compuesto como un óxido de tierras raras intermedias no es del todo preciso, ya que este corresponde a la clasificación de tierra rara pesada. Estas últimas, al ser procesadas generan mayores emisiones de dióxido de carbono que las tierras raras intermedias[44]. Pero se debe recordar que como se consideró esta materia como óxido, en lugar de nitrato, se tiene un *trade off* debido a que los óxidos generan mayores emisiones que los nitratos, por lo que de esta forma se mitigó el efecto de haberla considerado una tierra rara intermedia, incluso pudiendo sobreestimar el impacto debido a que las operaciones de purificación impactan de mayor manera el proceso.

Un aspecto muy importante que debe ser tenido en cuenta radica en que la producción de compuestos relacionados al cobre y molibdeno es realizada en Chile. Este país es uno de los productores principales de cobre y molibdeno en el mundo. Esta arista no fue contemplada al momento de realizar el análisis de inventario, donde se utilizaron factores de emisión genéricos obtenidos de Ecoinvent, los cuales no indican la pertenencia geográfica de estos dos compuestos. Esto es clave ya que las emisiones indirectas asociadas a la fabricación de estos compuestos dependen del lugar en donde se producen estos, ya que las emisiones referidas a la electricidad consumida en el proceso dependen de la matriz energética del país donde se fabrican. El desconocimiento del lugar geográfico empleado para modelar estos procesos genera un alto grado de incertidumbre en el sistema, esto debido a que los factores de emisión por consumo de electricidad son altamente variables dependiendo el país, pudiendo estos procesos haber sido modelados en países que posean una matriz energética similar a la chilena, en cuanto a emisiones de CO<sub>2</sub> se refiere.

## 5.2. Análisis de sensibilidad

En el presente apartado, se muestran los resultados obtenidos del análisis de sensibilidad realizado, el cual tiene que ver con variar el porcentaje de dopaje de molibdeno y el combustible utilizado en la síntesis del material anódico. Se contemplaron los siguientes casos:

- Sustrato de CMO con dopaje de 7 % en peso de molibdeno.
- Sustrato de CMO con dopaje de 5 % en peso de molibdeno.

- Sustrato de CMO con 5 % en peso molibdeno utilizando glicina en vez de ácido cítrico en la etapa de combustión de la síntesis del material.

### 5.2.1. Evaluación de Impacto Ambiental para el caso de CMO con dopaje de 7 % en peso de molibdeno

Se muestran a continuación, los resultados obtenidos de la evaluación de impacto para el caso de ánodos de CuO-CMO-YSZ con dopaje de 7 % en peso de molibdeno. Para mayores detalles de las entradas y salidas de este proceso, ver Anexo C. En la tabla 5.9 se presentan los resultados para el proceso global.

Tabla 5.9: Potencial de Calentamiento Global para la producción del ánodo con dopaje de CMO del 7 % en peso de molibdeno.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
Fabricación de materias primas	0,386	84,6 %
Transporte de materias primas	0,005	0,8 %
Electricidad manufactura	0,067	14,6 %
<b>Total</b>	<b>0,457</b>	<b>100 %</b>

Observando la tabla 5.9 se tiene que las emisiones relacionadas a la fabricación de materias primas disminuyeron considerablemente en comparación con el caso base, es por esto que se procede a desglosar esta fuente para así entender a qué se debe esta variación. En la tabla 5.10 se presenta dicho desglose.

Tabla 5.10: Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de las materias primas.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
CMO	0,204	52,7 %
YSZ	0,165	42,8 %
CuO	0,005	1,4 %
Carboximetilcelulosa	0,008	2,0 %
Etilenglicol	0,002	0,5 %
Ácido acrílico	0,0015	0,4 %
Glicerol	0,001	0,3 %
Agua desionizada	0,0003	0,0 %
<b>Total</b>	<b>0,386</b>	<b>100 %</b>

Se puede ver que la principal diferencia en las emisiones asociadas a la fabricación de materias primas se debe a la producción de CMO, por esto se presenta en la tabla 5.11 el desglose de este compuesto para así comprender dicha disminución.

Tabla 5.11: Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de CMO con dopaje del 7% en peso de molibdeno.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
Óxido de cerio	0,078	38,4 %
Trióxido de molibdeno	0,065	32,0 %
Ácido cítrico	0,039	19,1 %
Emisiones de la reacción	0,013	6,6 %
Electricidad	0,007	3,4 %
Amoniaco	0,0005	0,3 %
Agua desionizada	0,0003	0,2 %
<b>Total</b>	<b>0,204</b>	<b>100 %</b>

### 5.2.2. Evaluación de Impacto Ambiental para el caso de CMO con dopaje de 5% en peso de molibdeno

Repitiendo lo realizado anteriormente (ver Anexo D), se presentan los resultados para el proceso global de producción del ánodo.

Tabla 5.12: Potencial de Calentamiento Global para la producción del ánodo con dopaje del 5% en peso de molibdeno.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
Fabricación de materias primas	0,372	84,0 %
Transporte de materias primas	0,004	0,9 %
Electricidad manufactura	0,067	15,1 %
<b>Total</b>	<b>0,442</b>	<b>100 %</b>

Al igual que para el caso anterior, existe una variación entre las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas por la fabricación de materias primas. A continuación se presenta el desglose de las emisiones generadas por esta fuente:

Tabla 5.13: Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de materias primas.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
CMO	0,189	50,9 %
YSZ	0,165	44,3 %
CuO	0,005	1,4 %
Carboximetilcelulosa	0,008	2,1 %
Etilenglicol	0,002	0,5 %
Ácido acrílico	0,0016	0,4 %
Glicerol	0,001	0,3 %
Agua desionizada	0,00003	0,0 %
<b>Total</b>	<b>0,372</b>	<b>100 %</b>

Nuevamente se puede desprender de la tabla 5.13 una disminución en las emisiones asociadas a la fabricación de CMO, por lo que se procede a desglosar esta fuente en la tabla 5.14.

Tabla 5.14: Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de CMO con dopaje del 5 % en peso de molibdeno.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
Óxido de cerio	0,081	42,6 %
Trióxido de molibdeno	0,046	24,4 %
Ácido cítrico	0,041	21,4 %
Emisiones de la reacción	0,014	7,4 %
Electricidad	0,007	3,8 %
Amoniaco	0,0003	0,2 %
Agua desionizada	0,0003	0,2 %
<b>Total</b>	<b>0,189</b>	<b>100 %</b>

Se tiene que las emisiones de CO<sub>2</sub> disminuyen a medida que disminuye la cantidad de molibdeno en el sustrato del ánodo, donde se tiene un potencial de cambio climático de 0,480 kg de CO<sub>2</sub> eq para el caso base, 0,457 kg de CO<sub>2</sub> eq para el ánodo con un dopaje de 7 % en peso de molibdeno y 0,442 kg de CO<sub>2</sub> eq para el ánodo con un dopaje de 5 % en peso de molibdeno, obteniendo así una reducción de un 8 % en las emisiones totales entre el caso base y el caso más favorable, el que corresponde a un nivel de dopaje del 5 %. La figura 5.2 presenta la comparación entre estos tres casos considerando cada fuente de emisión por separado.

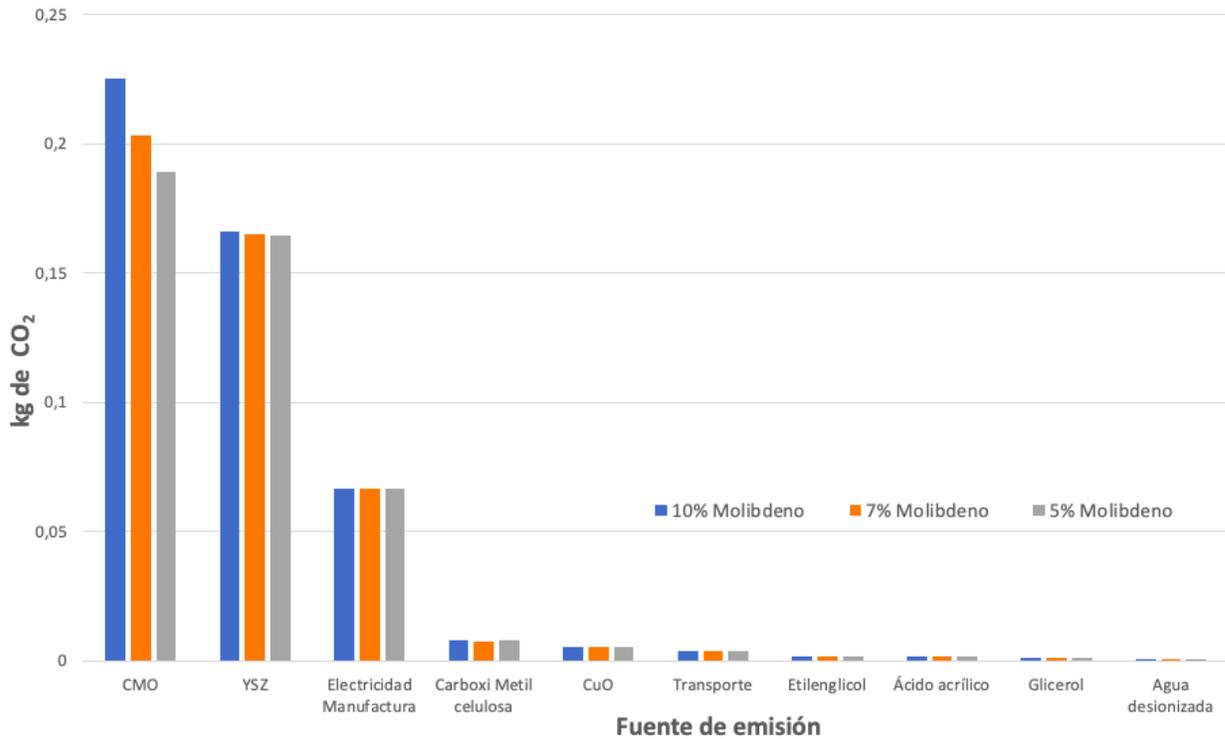


Figura 5.2: Comparación de Potencial de Calentamiento Global para ánodos de CuO-CMO-YSZ con diferentes dopajes de molibdeno.

Como se puede notar, se tiene que la diferencia de emisiones en cada uno de los casos se debe prácticamente en su totalidad a la fabricación de CMO. Se puede ver que para el YSZ hay una muy leve diferencia en las emisiones en los distintos casos, esta se explica sencillamente debido a la diferencia en la densidad del CMO para cada caso. Es por esto que para el caso base se tiene una mayor cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub>, ya que el CMO al 10% en peso de molibdeno posee una mayor densidad que para los otros casos.

Por otro lado, con relación a las emisiones generadas en la síntesis de CMO, en la figura 5.3 se presenta una comparación entre las emisiones generadas durante la fabricación de cada una de las materias primas en los casos analizados.

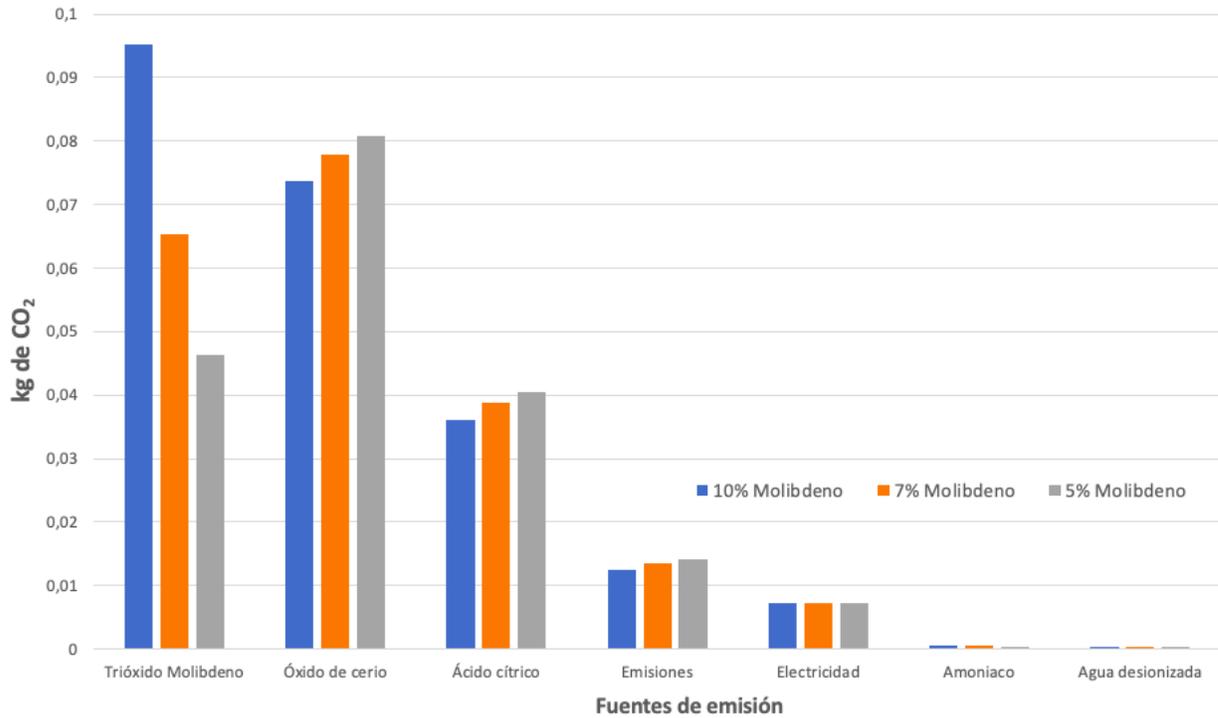


Figura 5.3: Comparación potencial de Calentamiento Global para síntesis de CMO según nivel de dopaje de molibdeno.

Observando la figura 5.3, se puede notar una pronunciada disminución en las emisiones ligadas a la fabricación de trióxido de molibdeno, lo cual se debe a que disminuye el nivel de dopaje, por lo que se requiere menor cantidad de este compuesto. Por otro lado, se puede ver que para la producción de óxido de cerio y ácido cítrico y para las emisiones generadas en la reacción de combustión, el CO<sub>2</sub> emitido aumenta a medida que disminuye el dopaje de molibdeno. Esto se debe básicamente a la estequiometría de la reacción para cada uno de los casos, las cuales corresponden a las reacciones A.18, C.7 y D.7, donde se puede ver que el requerimiento de óxido de cerio y ácido cítrico es mayor a medida que disminuye el porcentaje de dopaje, además de aumentar las emisiones propias de la reacción de combustión para cada uno de los casos. Finalmente, el incremento de emisiones debido a la estequiometría de las reacciones es menor a la disminución de las emisiones relacionadas al menor requerimiento de molibdeno para cada caso, obteniendo de esta manera disminuciones cercanas al 5% y 8% para el proceso global de producción del ánodo para los casos de dopaje de molibdeno de 7% en peso y 5% en peso, respectivamente. De esta manera, se tienen resultados favorables al disminuir el contenido de molibdeno para la fabricación del ánodo.

Con relación al impacto asociado al ánodo de CuO-GDC, se tiene que la fabricación de los ánodos de CuO-CMO-YSZ con 5% en peso y 7% en peso de molibdeno, emiten una menor cantidad de CO<sub>2</sub> que el ánodo de CuO-GDC, por lo que el punto de quiebre<sup>3</sup> entre el ánodo de CuO-CMO-YSZ y CuO-GDC, estaría en el tramo de dopaje del 7% en peso al 10% en peso.

<sup>3</sup> El punto de quiebre se relaciona con el instante en que el ánodo de CuO-CMO-YSZ genera las mismas emisiones que el de CuO-GDC.

Realizando una regresión lineal con los datos obtenidos para el 5%, 7% y 10% de dopaje y sus respectivas emisiones totales (ver Anexo E), se obtiene que dicho punto de quiebre se produce cuando se tiene un dopaje del 8,95%. Desde ese punto para abajo, se obtiene que la fabricación del ánodo de CuO-CMO-YSZ tiene en un menor impacto ambiental que la fabricación del ánodo de CuO-GDC.

### 5.2.3. Evaluación de Impacto Ambiental para caso de CMO con dopaje de 5% en peso de molibdeno y glicina como combustible

Se realizó un cambio en el combustible utilizado en la etapa de combustión de la fabricación de los ánodos de Cu-CMO para poder determinar cómo influye este compuesto en los resultados del proceso. Se designó el caso de dopaje de 5% en peso de molibdeno para incluir este cambio, esto debido a que este caso es el que presenta la menor cantidad de emisiones emitidas. Para mayor información del análisis de inventario para este caso, ver Anexo F. Se puede ver en la tabla 5.15 los resultados obtenidos:

Tabla 5.15: Potencial de Calentamiento Global para la producción del ánodo con dopaje de 5% en peso de molibdeno y glicina como combustible.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
Fabricación de materias primas	0,366	83,8 %
Transporte de materias primas	0,004	0,9 %
Electricidad manufactura	0,067	15,3 %
<b>Total</b>	<b>0,437</b>	<b>100 %</b>

Se puede observar que la única fuente que presenta un cambio en las emisiones, respecto a lo visto en el caso de dopaje del 5% en peso de molibdeno de la sección 5.2.2, corresponde a la fabricación de materias primas, es por esto que la tabla 5.16 presenta un desglose de las emisiones generadas por este agente.

Tabla 5.16: Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de materias primas.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
CMO	0,184	42,1 %
YSZ	0,165	37,7 %
CuO	0,005	1,2 %
Carboximetilcelulosa	0,008	1,8 %
Etilenglicol	0,002	0,5 %
Ácido acrílico	0,0016	0,4 %
Glicerol	0,001	0,3 %
Agua desionizada	0,00003	0,0 %
<b>Total</b>	<b>0,366</b>	<b>100 %</b>

Se puede ver como se mantiene la tendencia vista en los casos de las secciones 5.2.1 y 5.2.2, donde solo la fabricación de CMO varía en sus emisiones, es por esto que en la tabla 5.17 se procede a presentar el desglose de esta fuente.

Tabla 5.17: Desglose del Potencial de Calentamiento Global para la fabricación de CMO con dopaje del 5 % en peso de molibdeno y glicina como combustible.

Fuente de emisión	Cantidad [kg CO <sub>2</sub> eq]	Composición porcentual
Óxido de cerio	0,081	43,9 %
Trióxido de molibdeno	0,046	25,1 %
Glicina	0,040	21,6 %
Emisiones de la reacción	0,009	5,1 %
Electricidad	0,007	3,9 %
Amoniaco	0,0003	0,2 %
Agua desionizada	0,0004	0,2 %
<b>Total</b>	<b>0,184</b>	<b>100 %</b>

Se puede notar que para el caso de ánodos de CuO-CMO-YSZ con un dopaje de CMO de 5 % en peso de molibdeno, que al variar el combustible, utilizando glicina en vez de ácido cítrico, las emisiones globales del proceso disminuyen 5,5 gramos aproximadamente. Dicha diferencia se debe a la menor cantidad de emisiones que se generan en la reacción de síntesis de CMO. Por otro lado, se tiene que el resto de las emisiones debido a la fabricación del resto de las materias primas se mantienen constantes. A continuación se puede ver en la figura 5.4 una comparación entre las emisiones producidas en la producción de CMO con un dopaje de molibdeno de 5 % en peso empleando ácido cítrico y glicina como combustibles.

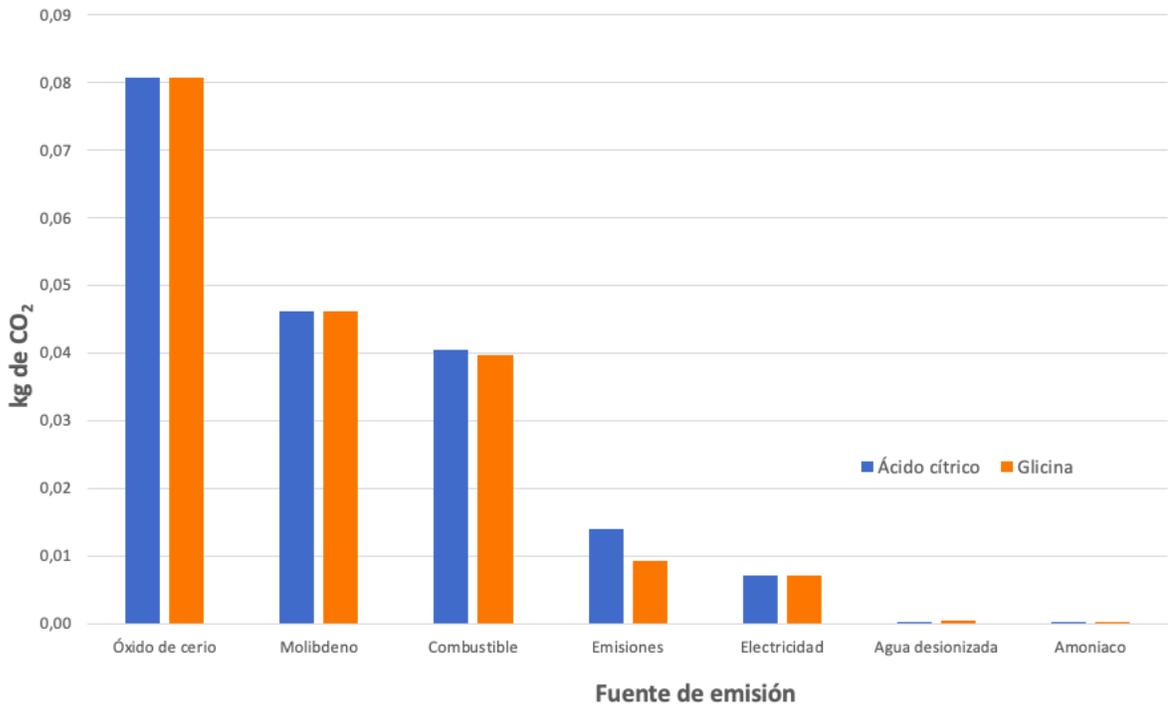


Figura 5.4: Comparación de Potencial de Calentamiento Global para síntesis de CMO variando el combustible.

Observando la comparación mostrada, se puede ver que la diferencia de emisiones generadas en la fabricación de CMO, se debe principalmente a las emisiones de la reacción de combustión, ya que dada la estequiometría de la reacción utilizando glicina, se generan menores emisiones de CO<sub>2</sub> que al utilizar ácido cítrico, esto se puede comprobar al comparar las reacciones D.7 y F.7. La explicación de esto se debe a que la glicina posee una menor cantidad de carbono en su estructura molecular que el ácido cítrico. Esta diferencia de emisiones generadas en la reacción es de 4,5 gramos aproximadamente.

Con relación a los combustibles, se tiene que la glicina posee un factor de emisión mayor que el del ácido cítrico. Este es de 4,97 kg de CO<sub>2</sub> por kg para la glicina y 3,96 kg de CO<sub>2</sub> por kg para el ácido cítrico. Pero debido a que se ocupa una menor cantidad de glicina (7,98 g) que de ácido cítrico (10,22 g) para la síntesis de CMO con 5 % en peso de molibdeno, se tiene que las emisiones asociadas a la fabricación de dichos combustibles son menores para el caso de la glicina. Dicha diferencia es de casi un gramo de CO<sub>2</sub> menos para la glicina.

Finalmente, se puede afirmar que utilizar glicina en lugar de ácido cítrico como combustible para la elaboración de un ánodo de CuO-CMO-YSZ con un 5 % en peso de dopaje de molibdeno, genera una disminución de un 1 % en las emisiones totales del proceso. Extendiendo esta comparación con el caso base, el cual corresponde a la elaboración de un ánodo de CuO-CMO-YSZ con un dopaje de un 10 % en peso de molibdeno, se tiene que el uso de glicina como combustible para la fabricación de un ánodo de CuO-CMO-YSZ con un 5 % de dopaje en peso de molibdeno, reduce las emisiones totales en un 9 %. De esta manera se obtiene un resultado positivo al utilizar glicina como combustible para la etapa de combustión.

### 5.3. Discusiones Finales

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, se debe mencionar que todo este análisis está anclado bajo el supuesto de que tanto los ánodos de CuO-CMO-YSZ y CuO-GDC poseen la misma densidad de potencia. Este supuesto sin lugar a dudas es clave al momento de realizar cualquier comparación entre los distintos casos estudiados. A pesar de tener dos casos en que los ánodos de CuO-CMO-YSZ (para los dopajes de 5 % y 7 % en peso de molibdeno) generan menores emisiones que el ánodo de CuO-GDC, se tiene que el GDC es un compuesto sumamente estudiado, lo que trae consigo la elaboración de ánodos con un mayor nivel de optimización. Debido a esto, se tiene que los ánodos que poseen GDC, generan mayores densidades energéticas que el reportado por (Díaz et al.,2019), donde incluso ya se tienen estudios acerca de un ánodo de GDC y óxido cobre que genera una densidad energética de  $225 \text{ mW cm}^{-2}$ [29], lo que corresponde al doble de la densidad energética del ánodo de CMO-YSZ.

Se debe señalar que la fabricación de óxido de cobre genera una baja cantidad de emisiones en el sistema global, teniendo que tanto para los casos de producción de ánodos de CuO-CMO-YSZ con dopajes de 10 %, 7 % y 5 % en peso de molibdeno la fabricación de óxido de cobre abarca el 1 % de las emisiones de  $\text{CO}_2$  del proceso global. Este bajo aporte en las emisiones se debe a dos razones, la primera tiene relación con la baja cantidad de óxido de cobre que se añade en el sustrato, el cual corresponde al 5 % en peso de este para todos los casos estudiados. La segunda razón se relaciona con el bajo factor de emisión asociado a la fabricación de óxido de cobre en comparación con el resto de los componentes del sustrato. Este compuesto posee un factor de 3,9 kg de  $\text{CO}_2$  por kilogramo de óxido de cobre, el cual es 12 veces menor que el factor de emisión del trióxido de molibdeno, cerca de 2 veces menor que el del óxido de cerio y 1,2 veces menor que el del óxido de zirconio. Debido a esto se podría aumentar el porcentaje másico de óxido de cobre presente en el sustrato, disminuyendo el porcentaje de alguno de los otros compuestos del sustrato ya que esto disminuirá las emisiones totales del proceso. Además de ayudar en la disminución de emisiones, se tiene que el óxido de cobre ayuda tanto en las reacciones de reformado del metano como en la conductividad eléctrica del ánodo, la cual es de 100 veces mayor a la del CMO[30]. De esta manera, aumentar la cantidad de óxido de cobre presente en el ánodo traería efectos positivos tanto en el desempeño del ánodo como en las emisiones. No obstante se debe tener presente que aumentar la presencia de óxido de cobre podría afectar la estabilidad mecánica del ánodo, por lo que se deben hacer pruebas para determinar hasta que punto se puede aumentar la presencia de óxido de cobre en el sustrato sin impactar negativamente la estabilidad mecánica del ánodo. Por otro lado, como se mencionó anteriormente, una arista importante a tener en cuenta se relaciona con que Chile es un productor mundial de cobre y molibdeno. Esto no fue contemplado a la hora de realizar el análisis de inventario, donde se utilizaron factores de emisión que no indicaban procedencia geográfica. Este elemento es clave ya que las emisiones asociadas a la fabricación de estos compuestos estarán estrechamente relacionadas con el país de donde se contabilizó la extracción de estas materias y su respectiva matriz energética, pudiendo esta ser muy diferente a la matriz chilena, esto contribuiría a que las emisiones indirectas asociadas a la elaboración de estos compuestos puedan ser diferentes a las emisiones reales que se generan en Chile.

Otro aspecto que debe ser señalado, corresponde a que para determinar las emisiones generadas por el consumo eléctrico, se utilizó Ecoinvent. Esta base de datos tiene en su inventario información acerca de las emisiones generadas por el consumo eléctrico en Chile, dicho valor es de 0,62 kg de CO<sub>2 eq</sub> por kWh. Este valor es aproximadamente un 50 % mayor que el reportado por el Sistema Eléctrico Nacional (SEN), el cual es de 0,41 kg de CO<sub>2 eq</sub> por kWh[45]. Esto trae consigo que las emisiones relacionadas con el consumo eléctrico estén sobreestimadas. Este hecho no es menor ya que utilizando el factor de emisión del SEN en lugar del que fue obtenido en Ecoinvent, se tendrían 20 gramos de CO<sub>2 eq</sub> menos en el proceso global de producción del ánodo, lo cual corresponde al 5 % de las emisiones totales del caso base.

Con relación a análisis de ciclo de vida realizados en celdas de combustible de óxido sólido, resulta difícil poder establecer una comparación entre dichos estudios y lo realizado en este trabajo. Esta dificultad se debe a que la mayoría de estos estudios se realizan utilizando como unidad funcional la generación de electricidad, tomando por lo general, 1 kWh como unidad de medida. Al incluir una unidad de energía como referencia, se deben considerar todos los equipos necesarios para la generación de electricidad, equipos tales como reformador, desulfurizador, calentadores de aire, estanques de almacenamiento de combustible, además se incluyen todas las partes de la celda, incluyendo las interconexiones. Debido a todo esto, se tiene que las fronteras de estudios de estos trabajos son más amplias que las del presente. Realizando un paralelo con el estudio de (Karakoussis et al., 2001) y considerando solo las emisiones generadas en la manufactura del PEN<sup>4</sup>, se tiene un potencial de cambio climático de 0,550 kg de CO<sub>2</sub> por celda<sup>5</sup>. Este nivel de emisiones es mayor al generado en la fabricación del ánodo de CuO-CMO-YSZ, en los diferentes casos de dopaje de molibdeno estudiados en el presente trabajo, pero es importante mencionar que el estudio de Karakoussis incluye la elaboración de la celda completa, tanto ánodo como cátodo y electrolito. Realizando una comparativa con el estudio de (Zhao et al., 2012), se tiene que este utiliza la misma unidad funcional que el presente trabajo, la cual corresponde a 100 cm<sup>2</sup> de área y 0,05 cm de grosor, donde se estudió un ánodo de SYT-YSZ. Su fabricación genera una mayor cantidad de emisiones que lo obtenido para el ánodo de CuO-CMO-YSZ, para los diferentes casos de dopaje estudiados, produciendo cerca de 2 kg de CO<sub>2</sub> por ánodo.

Se debe recordar que los resultados obtenidos en este trabajo están sobreestimados, esto se debe a que se utilizaron datos (factores de emisión) relacionados a materias con un mayor grado de procesamiento en comparación con las que son utilizadas en la síntesis de los sustratos de los ánodos. Estas materias corresponden a los óxidos de tierras raras (itrio y cerio), donde las materias que se utilizan en la síntesis de CMO, corresponden a nitratos de itrio y cerio. Como se mencionó anteriormente, todos estos óxidos se obtienen en las etapas finales del procesamiento de minerales de tierras raras, minerales tales como la bastnasita, entre otros. Además, las etapas finales requieren de mayor energía que las iniciales y por ende generan más emisiones. De esta manera, el potencial de calentamiento global calculado es mayor al real.

<sup>4</sup> Corresponde a las siglas de Positive-Electrolyte-Negative. Este incluye el cátodo, ánodo y electrolito.

<sup>5</sup> El estudio de Karakoussis tiene como unidad funcional 1 kWh de electricidad. Para llegar al valor de 0,550 kg de CO<sub>2</sub>, se debe señalar que se descontaron las emisiones atribuidas a las interconexiones, además que la producción de 1 kWh requiere de 50 celdas.

Respecto al análisis de sensibilidad realizado, se obtuvo que las emisiones generadas son sensibles a la variación de molibdeno, llegando a disminuir en un 8 % las emisiones totales cuando el nivel de dopaje de molibdeno presente en el CMO, disminuye de un 10 % a un 5 %. Es así que disminuir el nivel de dopaje afecta positivamente la generación de emisiones, siempre y cuando esta variación en el dopaje no afecte de manera negativa la densidad energética generada en la celda. Por otro lado, con relación al combustible utilizado, se obtuvo que cambiar el ácido cítrico por la glicina afecta positivamente, esta disminución corresponde a un 1 % de las emisiones totales producidas cuando se utiliza ácido cítrico como combustible. De esta manera se obtuvo que las emisiones pueden ser disminuidas un 9 % cuando se utiliza un dopaje del 5 % de molibdeno para el CMO y glicina como combustible.

Referente a las emisiones generadas por la fabricación de las otras materias del proceso, se puede ver que los compuestos utilizados en el *tape casting*, no generan emisiones significativas, siendo estas inferiores al 5 % de las emisiones totales del proceso global. La carboximetilcelulosa es el compuesto del *tape casting* que mayores emisiones abarca, no superando el 2 % de las emisiones totales en ninguno de los casos analizados. Es por esto que no se requiere de realizar cambios en la elección de los insumos utilizados en el *tape casting*.

Se debe recordar que las recomendaciones corresponden a la última etapa de un ACV, la que se realiza una vez que se interpretan los resultados obtenidos. Se puede vislumbrar que los ánodos de CuO-CMO-YSZ son una promisoría alternativa a los de CuO-GDC en cuanto a emisiones se trata. Sobre todo ya que a composiciones porcentuales de molibdeno, menores a 8,95 % en peso, se generan menores emisiones de CO<sub>2</sub> que en un ánodo de CuO-GDC, por lo que se sugiere utilizar dopajes inferiores a este. Con relación a los insumos utilizados en *tape casting*, se puede ver que estos no contribuyen a un mayor impacto, por lo que se sugiere no realizar cambios en la designación de estos.

Como se mencionó anteriormente en la presente sección, debido al bajo factor de emisión del óxido de cobre, se recomienda aumentar el porcentaje que se tiene de este compuesto en el sustrato, teniendo cuidado con no alterar la estabilidad mecánica del ánodo. Realizar esto disminuirá el PCG del ánodo estudiado.

En lo que respecta a las operaciones de manufactura del proceso, las que corresponden a la molienda, *tape casting*, secado y sinterizado, se vislumbra que no es posible disminuir las emisiones referidas a estas, ya que estas son fundamentales para la elaboración de materiales cerámicos, donde se tiene que la etapa que mayor emisiones genera corresponde al sinterizado, siendo esta fundamental en la densificación del material, propiciando la contracción del material para así obtener la porosidad requerida por el ánodo (30 %).

Finalmente, como recomendación final, se sugiere realizar pruebas de desempeño energético en ánodos de Cu-CMO-YSZ, ya que no se tiene información acerca de estos y que en estas pruebas la celda este soportada en el ánodo, ya que el estudio que se hizo en este trabajo contempló que el soporte de la celda lo brinda el ánodo. Todo esto con el fin de asegurar que es una alternativa competente para el ánodo de CuO-GDC. Una vez que se garantice que estos poseen densidades de potencia similares, se podrá afirmar de manera concluyente que un ánodo de CuO-CMO-YSZ es más amigable al medio ambiente, en cuanto a potencial de calentamiento global, que el ánodo de CuO-GDC.

# Capítulo 6

## Conclusiones

La producción energética mundial en los últimos 50 años ha experimentado un crecimiento sostenido. Esto ha traído consigo un aumento en el consumo de combustibles fósiles. Debido a esto, se ha llegado a un punto en el cual el medio ambiente se ha visto afectado por las emisiones generadas por estos energéticos. Acuerdos como el protocolo de Kioto y París apuntan hacia la reducción de las emisiones y a la búsqueda de nuevas tecnologías más amigables con los ecosistemas. Por lo mencionado anteriormente, es que las celdas de combustibles se insertan como un alternativa viable para conseguir estas metas.

En consideración con lo señalado, este trabajo estudio el impacto ambiental asociado a la fabricación de una celda de combustible de óxido sólido. En particular, se estudio el impacto ambiental de la fabricación de un ánodo de CuO-CMO-YSZ. Se utilizó la herramienta análisis de ciclo de vida, realizando un análisis *cradle to gate*, utilizando el cambio climático como categoría de impacto.

Se definieron las etapas unitarias del proceso y las materias primas, las cuales son importadas desde EE.UU. De esta forma, se obtuvo que el ánodo fabricado genera un Potencial de Calentamiento Global (PCG) de 0,480 kg de CO<sub>2</sub> eq. Materias tales como el CMO y el YSZ son críticas en el proceso, contribuyendo en más del 80 % de las emisiones totales. En particular, el trióxido de molibdeno es la materia prima cuya manufactura tiene asociado el mayor nivel de emisiones, alcanzando el 19,8 % de las emisiones totales. Al realizar el análisis de sensibilidad, se pudo corroborar la dependencia que tienen las emisiones generadas, con el nivel de dopaje de molibdeno, siendo esta dependencia una relación lineal.

Por otro lado, se debe mencionar que los resultados obtenidos están sobreestimados, es por esto que se requiere de la utilización de datos que se ajusten mejor al sistema investigado, datos tales como el factor de emisión de los nitratos de tierras raras, en vez de los que fueron utilizados, los que corresponden a óxidos de tierras raras. Esto contribuirá al cálculo de un PCG más ajustado a la realidad y que presumiblemente será menor al calculado. Además se sugiere tener en cuenta la pertenencia geográfica de materias tales como el óxido de cobre y el trióxido de molibdeno, ya que no se consideró el hecho de que Chile es uno de los principales productores de cobre y molibdeno, por lo que los factores de emisión utilizados pueden ser muy diferentes a las emisiones que se generan en Chile por concepto de fabricación.

A modo de recomendaciones finales, no se proponen cambios en la elección de materias

primas ni operaciones unitarias, pero se plantea la reducción del nivel de dopaje de molibdeno a niveles inferiores al 9% en peso y aumentar la cantidad de óxido de cobre en el sustrato. Incluyendo la primera sugerencia se podría reducir las emisiones totales en un 9% cuando se utiliza un dopaje del 5% en peso de molibdeno y glicina como combustible. Con relación al incremento de la presencia de óxido de cobre en el sustrato, se debe tener cuidado con no afectar la estabilidad mecánica del ánodo, por lo que se recomienda realizar pruebas para establecer hasta que porcentaje de óxido de cobre el ánodo es estable en términos mecánicos. Finalmente, se sugiere realizar mayores pruebas relacionadas con el desempeño energético del ánodo ya que este parámetro es clave para decidir si este ánodo es viable o no, además dicho parámetro es necesario para poder concluir de manera definitiva que esta tecnología genera menores impactos que su competencia directa.

# Bibliografía

- [1] THE MILLENNIUM PROJECT. 15 Global Challenges. [en línea] <<http://www.millennium-project.org/projects/challenges/>> [Consulta: 9 de diciembre 2019].
- [2] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. 2019. Key World Energy Statistics 2019.
- [3] BANCO MUNDIAL. Población Total. 2019. [en línea] <<https://datos.bancomundial.org/indicador/sp.pop.totl>> [Consulta: 10 de diciembre 2019].
- [4] UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. ¿Qué es el Protocolo de Kioto?. [en línea] [https://unfccc.int/es/kyoto\\_protocol](https://unfccc.int/es/kyoto_protocol) [Consulta: 12 de agosto 2020].
- [5] EUROSTAT. Greenhouse gas emission statistics-emission inventories. [en línea] <<https://ec.europa.eu/eurostat/home?>> [Consulta: 12 de agosto 2020]
- [6] WORLD BANK. GDP (current US\$). [en línea] <<https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.MKTP.CD>> [Consulta: 13 de agosto 2020]
- [7] H. RITCHIE AND M. ROSER. 2017. CO2 and Greenhouse Gas Emissions. Our World in Data. [en línea] <<https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>> [Consulta: 14 de agosto 2020].
- [8] UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. What is the Paris Agreement?. [en línea] <<https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/what-is-the-paris-agreement>> [Consulta: 17 de agosto 2020].
- [9] RICHARD G. NEWELL, DANIEL RAIMI, AND GLORIA ALDANA. 2019. Global Energy Outlook 2019: The Next Generation of Energy. Resources for the Future. [en línea] <[www.rff.org/geo](http://www.rff.org/geo)> [Consulta: 11 de diciembre 2019]
- [10] W. COLELLA R. O'HAYRE, S. CHA AND F. PRINZ. 2016. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, 3rd Edition. ISBN 9781119113805.
- [11] J. LARMINIE AND A. DICKS. 2003. *Fuel cell systems explained*. John Wiley & Sons, 2nd Edition. ISBN 0-470-84857-X.
- [12] A. CHOUDHURY, H. CHANDRA, AND A. ARORA. 2013. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 20. pp.430-442. ISSN 13640321. 10.1016/j.rser.2012.11.031
- [13] L. LAURIN. 2017. Overview of LCA - History, Concept, and Methodology. In *Encyclopedia of Sustainable Technologies*. pp.217-222. ISBN 9780128046777. 10.1016/B978-0-12-409548-9.10058-2
- [14] M.A. CURRAN. 2016. Life-Cycle Assessment. In *Encyclopedia of Ecology*. 4. pp.359-366.

ISBN 9780444641304. 10.1016/B978-0-12-409548-9.09700-1

- [15] J. GUINÉE. 2012. Life cycle assessment: past, present and future. International Symposium on Life Cycle Assessment and Construction. Nantes, Francia.
- [16] H. CHEN, Y. YANG, Y. YANG, W. JIANG AND J. ZHOU. 2014. A bibliometric investigation of life cycle assessment research in the web of science databases. The International Journal of Life Cycle Assessment. 19. pp.1674-1685. ISSN 16147502. 10.1007/s11367-014-0777-3
- [17] M. HAUSCHILD, R. ROSENBAUM AND S. OLSEN. 2018. Life Cycle Assessment: Theory and Practice. ISBN 9783319564753. 10.1007/978-3-319-56475-3
- [18] EUROPEAN COMMISSION - JOINT RESEARCH CENTER - INSTITUTE FOR ENVIRONMENT AND SUSTAINABILITY. 2010. International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for Life Cycle Assessment-Detailed guidance. ISBN 978-92-79-19092-6. 10.2788/38479.
- [19] A. VARMA, A. MUKASYAN, A. ROGACHEV AND K. MANUKYAN. 2016. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. Chemicals Reviews, 116(23). pp.14493–14586. 10.1021/ACS.CHEMREV.6B00279
- [20] S. JAIN, K. ADIGA AND V. PAI. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures. 1981. Combustion and Flame. 40. pp.71-79. ISSN 00102180. 10.1016/0010-2180(81)90111-5
- [21] A. RINGUEDÉ, J. LAMBRINCHA AND J. FRADE. 2001. A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes. Solid State Ionics. 141-142. pp.549-557. ISSN 01672738. 10.1016/S0167-2738(01)00744-5
- [22] D. RICHERSON. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*. 1992. ISBN 9780824786342.
- [23] D. HOTZA AND P. GREIL. 1995. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. Material Science and Engineering A. 202. pp.206-217. ISSN 09215093. 10.1016/0921-5093(95)09785-6
- [24] M. K. DONGARE, A. M. DONGARE, V. B. TARE, AND E. KEMNITZ. 2002 Synthesis and characterization of copper-stabilized zirconia as an anode material for SOFC. Solid State Ionics, 152-153. pp.455-462. ISSN 01672738. 10.1016/S0167-2738(02)00371-5
- [25] F. LOUREIRO, G. SOUZA, V. GRAÇA, A. ARAÚJO, J. GRILO, D. MACEDO, AND D. FAGG. 2019 Nickel-copper based anodes for solid oxide fuel cells running on hydrogen and biogas: Study using ceria-based electrolytes with electronic short-circuiting correction. Journal of Power Sources, 438. ISSN 03787753. 10.1016/j.jpowsour.2019.227041
- [26] J. XIAO, Y. XIE, J. LIU, AND M. LIU. D. 2014. Deactivation of nickel-based anode in solid oxide fuel cells operated on carbon-containing fuels. Journal of Power Sources, 268. pp.508-516. ISSN 03787753. 10.1016/j.jpowsour.2014.06.082
- [27] B. BOCHENTYN, M. CHLIPALA, M. GAZDA, S. WANG, AND P. JASIŃSKI. 2019. Copper and cobalt co-doped ceria as an anode catalyst for DIR-SOFCs fueled by biogas. Solid State Ionics, 330. pp.47-53. ISSN 01672738. 10.1016/j.ssi.2018.12.007
- [28] V. DE MARCO, A. IANNACI, S. RASHID, V. SGLAVO. 2017. Effect of anode thick-

- ness and Cu content on consolidation and performance of planar copper-based anode-supported SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(17). pp.12543-12550. ISSN 03603199. 10.1016/j.ijhydene.2017.03.221
- [29] F. ZURLO, A. IANNACI, V. SGLAVO AND E. DI BARTOLOMEO. 2019. Copper-based electrodes for IT-SOFC. *Journal of the European Ceramic Society*. 39(1). pp.17-20. ISSN 1873619X. 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.029
- [30] V. SAMSONOV. 1973. *The Handbook Oxide*. IFI/Plenum. pp.272. ISBN 978-1-4615-9599-1.
- [31] N. HART, N. BRANDON AND J. SHEMILT. 1999. The enviromental impact of solid oxide fuel cell manufacturing. *Fuel Cell Bulletin*, 2(15). pp.4-7. ISSN 14642859. 10.1016/S1464-2859(99)80001-7
- [32] V. KARAKOUSSIS, N. BRANDON, M. LEACH AND R. VAN DER VORST. 2001. The enviromental impact of manufacturing planar and tubular solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 101(1). pp.10-26. ISSN 03787753. 10.1016/S0378-7753(01)00482-7
- [33] Y. BICER AND F. KHALID. 2020. Life cycle environmental impact comparison of solid oxide fuel cells fueled by natural gas, hydrogen, ammonia and methanol for combined heat and power generation. *Journal of Hydrogen Energy*, 45(5). pp.3670-3685. ISSN 03603199. 10.1016/j.ijhydene.2018.11.122
- [34] L. ZHAO AND J. BROUWER. 2012 Life Cycle Analysis of Ceramic Anode-Supported SOFC System Manufacturing Processes. *ECS Trans*, 42(1). pp.247-263. ISSN 1938-6737. 10.1149/1.4705501
- [35] A. MEHMETI, S. MCPHAIL, D. PUMIGLIA AND M. CARLINI. 2016. Life cycle sustainability of solid oxide fuel cells: From methodological aspects to system implications. *Journal of Power Sources*, 325. pp.772-785. ISSN 03787753. 10.1016/j.jpowsour.2016.06.078
- [36] I. DÍAZ, F. GRACIA AND M. COLET. 2019. Mo-doped CeO<sub>2</sub> Synthesized by the Combustion Method for Carbon-Air Solid Oxide Fuel Cell (CA-SOFC) Applications. *Fuel Cells*, 19(2). pp.147-159. ISSN 1615-6846. 10.1002/fuce.201800160
- [37] UNITED STATES ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. *Understanding Global Warming Potential*. <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>
- [38] INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION. Molybdenum processing <<https://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum-processing.php>> [Consulta: 5 de octubre 2020]
- [39] R. RONZIO, P. DAVIS AND R. ZIEGLER. 1978. Process for producing ammonium heptamolybdate and/or ammonium dimolybdate. EE.UU. Patent Application Publication. N° 4,079,116.
- [40] K. SAKTHIRAJ AND B. KARTHIKEYAN. 2020. Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles using different solvents for electrochemical applications. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 126, 52. ISSN 14320630. 10.1007/s00339-019-3227-z
- [41] C. FU, S. CHAN, Q. LIU, X. GE AND G. PASCIAK. 2010. Fabrication and evaluation

- of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Hydrogen Energy*, 35(1). pp.301-307. ISSN 03603199. 10.1016/j.ijhydene.2009.09.101
- [42] P. RACHTANAPUN, S. EITSSAYEAM AND K. PENGPAT. 2010. Study of Carboxymethyl Cellulose from Papaya Peels as Binder in Ceramics. *Advanced Materials Research*, 93-94. pp.17-21. ISSN 10226680. 10.4028/www.scientific.net/AMR.93-94.17
- [43] J. NAVARRO AND F. ZHAO. 2014. Life-cycle assessment of the production of rare-earth elements for energy applications: a review. *Frontiers in Energy Research*, 2(45). ISSN 2296598X. 10.3389/fenrg.2014.00045
- [44] G. ZAIMES, B. HUBLER, S. WANG, AND V. KHANNA. 2015. Environmental Life Cycle Perspective on Rare Earth Oxide Production. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3(2). pp.237-244. ISSN 21680485. 10.1021/sc500573b
- [45] MINISTERIO DE ENERGÍA DE CHILE. Energía Abierta: Factor de Emisión-Promedio Anual. [en línea] <<http://datos.energiaabierta.cl/dataviews/255509/factor-de-emision-promedio-anual/>> [Consulta: 30 de noviembre 2020].
- [46] K. RAJESWARI, M. SURESH, U. HAREESH, Y. RAO, D. DAS AND R. JOHNSON. 2011. Studies on ionic conductivity of stabilized zirconia ceramics (8YSZ) densified through conventional and non-conventional sintering methodologies. *Ceramics International*, 37(8). pp.3557-3564. ISSN 02728842. 10.1016/j.ceramint.2011.05.151
- [47] US RESEARCH NANOMATERIALS, INC. Copper Oxide Powder (CuO, 99,5 %). [en línea] <<https://www.us-nano.com/inc/sdetail/29152>> [Consulta: 21 de septiembre 2020].
- [48] G. KAUR. 2016. Solid Oxide Fuel Cell Components: Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. Springer. ISBN 9783319255989. 10.1007/978-3-319-25598-9
- [49] R. BATISTA AND E. MUCCILLO. 2016. Dilatometry analysis of the sintering process of nanostructured gadolinia-doped ceria. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(3). pp.1007-1013. ISSN 15882926. 10.1007/s10973-016-5674-5
- [50] M. HAJIZADEH-OGHAZ, R. RAZAVI, M. BAREKAT, M. NADERI, S. MALEKZADEH AND M. REZAZADEH. 2016. Synthesis and characterization of Y2O3 nanoparticles by sol-gel process for transparent ceramics applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 78(3). pp.682-691. ISSN 15734846. 10.1007/s10971-016-3986-3
- [51] I. DOBROSZ-GÓMEZ, M. GÓMEZ-GARCIA, J. BOJARSKA, M. KOZANECKI AND J. RYNKOWSKI. 2015. Combustion synthesis and properties of nanocrystalline zirconium oxide. *Comptes Rendus Chimie*, 18(10). pp.1094-1105. ISSN 16310748. 10.1016/j.crci.2015.02.007
- [52] N. HART , N. BRANDON AND J. SHEMILT. 2000. Environmental Evaluation of Thick Film Ceramic Fabrication Techniques for Solid Oxide Fuel Cells. *Materials and Manufacturing Processes*, 15(1). pp.47-64. ISSN 10426914. 10.1080/10426910008912972
- [53] A. ZARKOV, A. STANULIS, J. SAKALIUNIENE, S. BUTKUTE, B. ABAKEVICIENE, T. SALKUS, S. TAUTKUS, A. ORLIUKAS, S. TAMULEVICIUS AND A. KAREIVA. 2015. On the synthesis of yttria-stabilized zirconia: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 76(2). pp.309-319. ISSN 09280707. 10.1007/s10971-015-3778-1

- [54] BARKER INDUSTRIES. [en línea] <<https://barkerind.com/>> [Consulta: 10 de octubre de 2020]
- [55] EDGE-TECH INDUSTRIES. *Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>)*. [en línea] <<https://www.edgetechind.com/Products/Rare-Earth-Elements/Cerium/Cerium-Oxide-702-1.html>> [Consulta: 10 de octubre de 2020]
- [56] COATING SOLUTIONS SAINT-GOBAIN. *Equipment and Materials*. [en línea] <<https://www.coatingsolutions.saint-gobain.com/>> [Consulta: 12 de octubre de 2020]
- [57] GJ CHEMICALS. [en línea] <<https://gjchemical.com/>> [Consulta: 12 de octubre de 2020]
- [58] B. STEELE AND A. HEINZEL. 2001. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414. pp.345-352. ISSN 1476-4687. 10.1038/35104620
- [59] A. ARABACI AND M. ÖKSÜZÖMER. 2012. Preparation and characterization of 10 mol % Gd doped CeO<sub>2</sub> (GDC) electrolyte for SOFC applications. *Ceramics International*, 38(8). pp.6509-6515. ISSN 02728842. 10.1016/j.ceramint.2012.05.030

# Anexo A

## Análisis de inventario para el caso base de ánodos de CuO-CMO-YSZ con dopaje de 10 % en peso de molibdeno

### A.1. Cálculo de requerimiento de sustrato para ánodo

Para la cuantificación de las materias primas, se tiene que las densidades teóricas de estas corresponden a lo mostrado en la tabla A.1.

Tabla A.1: Densidad a teórica de las materias primas del ánodo.

Compuesto	Densidad teórica ( $gr/cm^3$ )
CMO	7,46[36]
YSZ	5,9[46]
Óxido de cobre	6,3[47]

Con relación a la densidad teórica del CMO, se utiliza el dato obtenido por (Diaz et al., 2019) el cual corresponde al CMO con un contenido de 10 % de molibdeno. Por otro lado, el sustrato posee la siguiente composición másica mostrada en la tabla A.2.

Tabla A.2: Composición másica para el sustrato del ánodo.

Compuesto	% másico
CMO	45
YSZ	50
Óxido de cobre	5

De esta manera, empleando la ecuación 4.1, se procede a calcular la densidad teórica

promedio del sustrato.

$$\rho_{theo} = \frac{1}{\frac{0,45}{7,46[gr/cm^3]} + \frac{0,50}{5,9[gr/cm^3]} + \frac{0,05}{6,3[gr/cm^3]}} \quad (A.1)$$

$$\rho_{theo} = 6,54[gr/cm^3] \quad (A.2)$$

Una de las etapas necesarias para la elaboración del ánodo corresponde al sinterizado, en dicha etapa el sustrato se contrae, pero dicha contracción no compacta al 100 % de la lamina, por lo que no alcanza la densidad teórica. La lamina es compactada hasta alcanzar una determinada porosidad( $\phi$ ), la cual es aproximadamente un 30 %[48]. Utilizando la ecuación 4.2, se determina la densidad real del sustrato.

$$\rho_{bulk} = (1 - 0,3) \cdot 6,54[gr/cm^3] \quad (A.3)$$

$$\rho_{bulk} = 4,58[gr/cm^3] \quad (A.4)$$

Se tiene además que el ánodo fabricado posee 100 cm<sup>2</sup> de área y 0,05 cm de grosor, por lo que su volumen es de 5 cm<sup>3</sup>. Se debe mencionar que se agrega un margen de seguridad del 20 %, por lo que se tendrá que el volumen será de 6 cm<sup>3</sup>. De esta manera, empleando la expresión 4.3, se tiene que para la elaboración del ánodo se requiere la siguiente masa:

$$m_{sustrato} = 4,58[gr/cm^3] \cdot 6[cm^3] \quad (A.5)$$

$$m_{sustrato} = 27,45[gr] \quad (A.6)$$

Finalmente, teniendo la composición másica del sustrato y usando la ecuación 4.4, se tiene lo siguiente:

$$m_{CMO} = 27,45[gr] \cdot 0,45 = 12,35[gr] \quad (A.7)$$

$$m_{YSZ} = 27,45[gr] \cdot 0,50 = 13,73[gr] \quad (A.8)$$

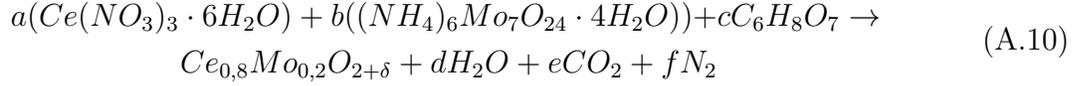
$$m_{CuO} = 27,45[gr] \cdot 0,05 = 1,37[gr] \quad (A.9)$$

## A.2. Cálculo para la producción de CMO con dopaje de 10 % en peso de molibdeno

Para la síntesis de las partículas de óxido de cerio dopado con molibdeno, se debe mencionar que este compuesto posee la fórmula química  $Ce_{0,8}Mo_{0,2}O_{2+\delta}$ <sup>1</sup>. Este se produce mediante

<sup>1</sup> Este compuesto fue sintetizado por (Diaz, et al., 2019) y corresponde al que tiene una composición del 10 % peso de molibdeno.

el método de combustión en solución, utilizando como precursores el nitrato de cerio hexahidratado y el heptamolibdato de amonio tetrahidratado, además se utiliza ácido cítrico como combustible y agua desionizada como solvente. Para poder plantear la reacción global, lo primero que se realiza consiste en balancear el requerimiento de precursores, de esta forma se tiene lo siguiente:



$$a = 0,8 \quad (A.11)$$

$$b = 0,0286 \quad (A.12)$$

Para determinar la cantidad de combustible a utilizar, se debe cumplir que la sumatoria de valencia equivalente debe ser igual a cero (ecuación 2.4). De esta manera se tiene lo siguiente:

$$VE_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} = 3 + 0 - 2 \cdot 9 + 1 \cdot 12 - 2 \cdot 6 = -15 \quad (A.13)$$

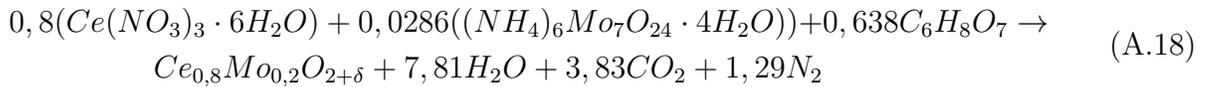
$$VE_{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O} = 0 + 1 \cdot 24 + 6 \cdot 7 - 2 \cdot 24 + 1 \cdot 8 - 2 \cdot 4 = 18 \quad (A.14)$$

$$VE_{C_6H_8O_7} = 4 \cdot 6 + 1 \cdot 8 - 2 \cdot 7 = 18 \quad (A.15)$$

$$0,8 \cdot (-15) + 0,0286 \cdot (18) + c \cdot (18) = 0 \quad (A.16)$$

$$c = 0,638 \quad (A.17)$$

Teniendo esto, se prosigue a balancear el resto de los componentes de la reacción, obteniendo lo siguiente:



Se debe mencionar que el  $Ce_{0,8}Mo_{0,2}O_{2+\delta}$  posee un peso molecular de 166,5 gr/mol, por lo que se tendrá el siguiente requerimiento molar de este compuesto:

$$n_{CMO} = \frac{12,35[gr]}{166,5[gr/mol]} \quad (A.19)$$

$$n_{CMO} = 0,074[mol] \quad (A.20)$$

Usando la reacción A.18, la ecuación 4.7 y los pesos moleculares de cada una de las especies, se tiene el siguiente requerimiento, el cual se resume en las tablas A.3 y A.4.

Tabla A.3: Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de CMO.

Compuesto	Peso molecular (gr/mol)	Cantidad (gr)
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434,11	25,77
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	1.235,65	2,62
$C_6H_8O_7$	192	9,09

Tabla A.4: Emisiones de la síntesis de CMO.

Compuesto	Peso molecular (gr/mol)	Cantidad (gr)
$H_2O$	18	10,43
$CO_2$	44	12,50
$N_2$	28	2,67

Para la cuantificación de la cantidad de agua desionizada a utilizar para las soluciones de precursores y combustible, se siguen las mismas concentraciones molares utilizadas por (Diaz, et al., 2019), las que corresponden a 0,89 M, 0,03 M y 0,70 M para los compuestos de nitrato de cerio, heptamolibdato de amonio y ácido cítrico, respectivamente, obteniendo lo mostrado en tabla A.5.

Tabla A.5: Requerimiento de agua desionizada para cada solución.

Solución	Cantidad (mL)
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	67
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	66
$C_6H_8O_7$	67

Dada la ausencia del nitrato de cerio y el heptamolibdato de amonio en la base de datos Ecoinvent, se decide incluir los precursores de este compuesto para tener un buen estimado del impacto ambiental de este. Para la producción de heptamolibdato de amonio, se utiliza el trióxido de molibdeno ( $MoO_3$ )[38]. Este reacciona en solución con amoníaco, con una proporción molar de 1,2 moles de amoníaco ( $NH_3$ ) por mol de trióxido de molibdeno[39]<sup>2</sup>. Para poder calcular la cantidad de trióxido de molibdeno requerido para la producción de heptamolibdato de amonio, se debe calcular la cantidad de molibdeno presente en el heptamolibdato de amonio utilizado en la producción de sustrato, donde se tiene que los moles de heptamolibdato de amonio son calculados gracias a la reacción A.18.

$$n_{Mo} = n_{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O} \cdot 7 \quad (A.21)$$

$$n_{Mo} = 0,074[mol] \cdot 0,0286 \cdot 7 \quad (A.22)$$

$$n_{Mo} = 0,0148[mol] \quad (A.23)$$

<sup>2</sup> El proceso es más complejo que esto, a modo de simplificación solo se considera la reacción con amoníaco.

$$n_{MoO_3} = n_{Mo} \cdot 1 \quad (A.24)$$

$$n_{MoO_3} = 0,0148[mol] \quad (A.25)$$

Estos moles de molibdeno, corresponden también a los moles  $MoO_3$  requeridos (por estequiometría). De esta manera se tendrán los siguientes moles de amoniaco:

$$n_{NH_3} = 1,2 \cdot n_{MoO_3} \quad (A.26)$$

$$n_{NH_3} = 0,0177[mol] \quad (A.27)$$

De esta manera, usando los pesos moleculares de estos compuestos, se puede observar en la tabla A.6 el requerimiento másico de estos compuestos:

Tabla A.6: Requerimiento másico de precursores de heptamolibdato de amonio.

Compuesto	Cantidad (gr)
$MoO_3$	2,14
$NH_3$	0,30

Para el nitrato de cerio, se utiliza como sustituto el óxido de cerio ( $CeO_2$ ). Se realiza esto ya que este compuesto es producido utilizando nitrato de cerio, por lo que están relacionados[40], de esta manera se tiene lo siguiente:

$$n_{CeO_2} = n_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \cdot 1 \quad (A.28)$$

$$n_{CeO_2} = 0,074[mol] \cdot 0,8 \cdot 1 \quad (A.29)$$

$$n_{CeO_2} = 0,059[mol] \quad (A.30)$$

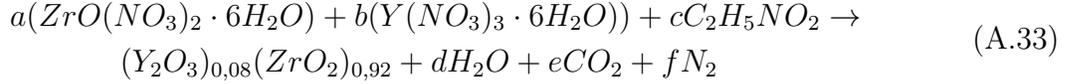
$$m_{CeO_2} = 0,059[mol] \cdot 172,11[gr/mol] \quad (A.31)$$

$$m_{CeO_2} = 10,2[gr] \quad (A.32)$$

### A.3. Cálculo para la producción de YSZ

Debido a la ausencia de este compuesto en Ecoinvent, se optó por incluir la síntesis de este para así tener una buena aproximación de su impacto ambiental. Su producción se realiza mediante el método de combustión, utilizando como precursores el nitrato de zirconilo hexahidratado y el nitrato de itrio hexahidratado, como combustible se utiliza la glicina y

agua desionizada como solvente[21]. Se tiene la siguiente reacción global:



Al igual que para el caso del CMO, lo primero que se balancea son los precursores, teniendo lo siguiente:

$$a = 0,92 \quad (A.34)$$

$$b = 0,16 \quad (A.35)$$

Para cuantificar la glicina, se utiliza la sumatoria de valencia equivalente, teniendo lo siguiente:

$$VE_{(ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)} = 4 - 2 + 0 - 2 \cdot 6 + 1 \cdot 12 - 2 \cdot 6 = -10 \quad (A.36)$$

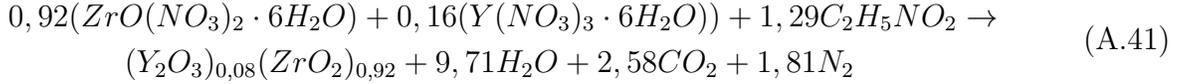
$$VE_{(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)} = 3 + 0 - 2 \cdot 9 + 1 \cdot 12 - 2 \cdot 6 = -15 \quad (A.37)$$

$$VE_{C_2H_5NO_2} = 4 \cdot 2 + 1 \cdot 5 + 0 - 2 \cdot 2 = 9 \quad (A.38)$$

$$0,92 \cdot (-10) + 0,16 \cdot (-15) + c \cdot (6) = 0 \quad (A.39)$$

$$c = 1,29 \quad (A.40)$$

Habiendo calculado esto, se prosigue a balancear el resto de los componentes, obteniendo la siguiente reacción global:



El peso molecular del YSZ es de 131,4 gr/mol, por lo que se requiere la siguiente cantidad de moles de este compuesto en el sustrato del ánodo:

$$n_{YSZ} = \frac{13,73[gr]}{131,4[gr/mol]} \quad (A.42)$$

$$n_{YSZ} = 0,104[mol] \quad (A.43)$$

Teniendo esto y utilizando la reacción A.41 con los respectivos pesos moleculares de los compuestos, se tienen los resultados de los balances en las tablas A.7 y A.8.

Tabla A.7: Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de YSZ.

Compuesto	Peso molecular (gr/mol)	Cantidad (gr)
$ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	339,2	32,59
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	382,9	6,40
$C_2H_5NO_2$	75	10,10

Tabla A.8: Emisiones de la síntesis de YSZ.

Compuesto	Peso molecular (gr/mol)	Cantidad (gr)
$H_2O$	18	18,24
$CO_2$	44	11,86
$N_2$	28	5,28

Para determinar el consumo de agua desionizada utilizada para las soluciones de precursores y combustible, se utilizan las concentraciones de 0,9 M, 0,15 M y 1,15 M para el nitrato de zirconilo, nitrato de itrio y glicina respectivamente. En la tabla A.9 se resume la cantidad requerida de agua.

Tabla A.9: Requerimiento de agua desionizada para cada solución.

Solución	Cantidad (mL)
$ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	110
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	110
$C_2H_5NO_2$	115

Debido a la ausencia del nitrato de itrio en la base de datos de Ecoinvent, se decide utilizar el óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ). Este compuesto se elabora a partir del nitrato de itrio, por lo cual es un buen sustituto de esta materia[50]. De esta manera, utilizando la reacción A.41 se tiene:

$$n_{Y_2O_3} = n_{Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \cdot 0,5 \quad (A.44)$$

$$n_{Y_2O_3} = 0,104[mol] \cdot 0,16 \cdot 0,5 \quad (A.45)$$

$$n_{Y_2O_3} = 0,0083[mol] \quad (A.46)$$

$$m_{Y_2O_3} = 0,0083[mol] \cdot 225,8[gr/mol] \quad (A.47)$$

$$m_{Y_2O_3} = 1,88[gr] \quad (A.48)$$

Es de vital importancia señalar que el óxido de itrio no se encuentra tampoco en la base de datos, por lo que se utiliza una mezcla de óxidos de tierras raras intermedias como sustituto

y en la misma cantidad másica. Por otro lado, se tiene la misma situación para el nitrato de zirconilo, por lo que se decide utilizar óxido de zirconio. Este se sintetiza a partir del nitrato de zirconilo, por lo que califica como un buen sustituto de este[51]. Usando la reacción A.41, se tiene lo siguiente:

$$n_{ZrO_2} = n_{ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \cdot 1 \quad (A.49)$$

$$n_{ZrO_2} = 0,104[mol] \cdot 0,92 \cdot 1 \quad (A.50)$$

$$n_{ZrO_2} = 0,096[mol] \quad (A.51)$$

$$m_{ZrO_2} = 0,096[mol] \cdot 123,2[gr/mol] \quad (A.52)$$

$$m_{ZrO_2} = 11,83[gr] \quad (A.53)$$

## A.4. Cálculo de electricidad utilizada en el proceso

Para la cuantificación de la energía eléctrica utilizada para la producción del ánodo, se utilizaron los datos presentados en las investigaciones de (Karakoussis et al., 2001) y (Hart et al., 2000)[52], en las cuales se tiene un inventario de la electricidad utilizada en cada operación unitaria del proceso. En particular, el consumo de las etapas de molienda, *tape casting* y sinterizado fue calculado utilizando estas referencias. En la tabla A.10 se presenta la energía eléctrica calculada en el trabajo de Karakoussis<sup>3</sup>, en el de Hart<sup>4</sup> y del promedio de estas, el cual fue utilizado como consumo para cada una de estas etapas en este trabajo:

Tabla A.10: Energía eléctrica consumida por operación unitaria en estudios de Karakoussis, Hart y promedio.

Operación	Electricidad Karakoussis (MJ/celda)	Electricidad Hart (MJ/celda)	Electricidad promedio (MJ/celda)
Molienda	0,019	0,010	0,0145
Tape Casting	0,0014	0,0023	0,00185
Sinterizado	0,211	0,432	0,3215

Para el cálculo de la energía utilizada en la etapa de secado, se debe realizar un balance del calor necesario para calentar y evaporar el *slurry* de sustrato y agua desionizada utilizada en la etapa de *tape casting*. Como supuesto se tiene que se desprecia el calor requerido para calentar la cantidad de sólidos de esta mezcla, de esta manera se tiene:

$$Q = m_{agua} \cdot Cp_{agua} \cdot \Delta T + m_{agua} \cdot \lambda \quad (A.54)$$

<sup>3</sup> Se debe mencionar que la electricidad calculada por Karakoussis, utiliza como unidad funcional 1 kWh de energía eléctrica producida, la cual es generada por una pila (*stack*) de 50 celdas, por lo que el valor reportado por este investigador se divide en ese número para obtener el consumo eléctrico por celda. Además se debe mencionar que cada celda posee un área de 100 cm<sup>2</sup>, la misma que en este trabajo.

<sup>4</sup> La energía eléctrica calculada por Hart tiene unidades de kWhm<sup>-2</sup>, por lo que se deben transformar a MJ y que el ánodo tiene un área de 100 cm<sup>2</sup>, lo que corresponde a 0,01 m<sup>2</sup>.

Donde se tiene que  $m_{agua}$ ,  $Cp_{agua}$ ,  $\Delta T$  y  $\lambda$  corresponden a la masa de agua agregada en el *tape casting*, al calor específico del agua, a la diferencia de la temperatura ambiente inicial (20°C) y la temperatura de ebullición del agua (100°C) y al calor latente de vaporización del agua respectivamente. De esta manera se tiene lo siguiente:

$$Q = 17,5[gr] \cdot 4,18[J/(gr \cdot K)] \cdot 80[K] + 17,5[gr] \cdot 2.264[J/gr] \quad (A.55)$$

$$Q = 45.500[J] = 0,0455[MJ] \quad (A.56)$$

Con relación a la energía utilizada para la síntesis de CMO y YSZ por medio del método de combustión, se utilizó el promedio del sinterizado calculado con los estudios de (Hart et al.,2000) y (Karakoussis et al. 2001)<sup>5</sup>. Se hizo esto debido a que el método de combustión utiliza hornos de alta temperatura, al igual que el sinterizado. Se tiene además que el tiempo que dura este proceso para el CMO es de 2 horas[36] y para el YSZ es de 6 horas[53]. Además, antes de llevar a cabo la combustión, se realiza una molienda. Así se tiene lo siguiente:

$$E_{CMO} = 0,321[MJ] \cdot \frac{2[h]}{24[h]} + 0,0145[MJ] \quad (A.57)$$

$$E_{CMO} = 0,0413[MJ] \quad (A.58)$$

$$E_{YSZ} = 0,321[MJ] \cdot \frac{6[h]}{24[h]} + 0,0145[MJ] \quad (A.59)$$

$$E_{YSZ} = 0,0948[MJ] \quad (A.60)$$

## A.5. Cálculo de transporte de materias

Se tiene que la mayoría de las materias<sup>6</sup> son importadas de Estados Unidos, vía terrestre y marítima, esto debido a que Estados Unidos es un productor de estas materias. De esta manera, se tiene lo siguiente:

- Trióxido de molibdeno y ácido cítrico de la empresa Barker Industries[54]. Se importan desde Charlotte (NC), se van vía terrestre hasta Charleston (SC), vía marítima hasta San Antonio y vía terrestre hasta Santiago.
- Óxido de cerio de la empresa Edge Tech Industries[55]. Se importa desde Miramar (FL), se va vía terrestre hasta Port Everglades, vía marítima hasta San Antonio y vía terrestre hasta Santiago.
- Óxido de zirconio, óxido de itrio y glicina de la empresa Saint-Gobain[56]. Se importan

<sup>5</sup> En estos estudios, el sinterizado dura 24 horas, por lo que se debe ajustar ese valor al tiempo que dura el método de combustión.

<sup>6</sup> El óxido de cobre y el agua desionizada se produce en Chile

desde Worcester (MA), se van hasta Boston vía terrestre, vía marítima hasta San Antonio y vía terrestre hasta Santiago.

- Ácido acrílico, carboximetilcelulosa, glicerol y etilenglicol de la empresa G.J. Chemical[57]. Se importan desde Somerset (NJ), se van hasta Nueva York vía terrestre, vía marítima hasta San Antonio y vía terrestre hasta Santiago.

En la tabla A.11 se muestran las distancias para cada tramo<sup>7</sup>.

Tabla A.11: Distancias recorridas para los diferentes tramos.

Tramo	Distancia (km)
Charlotte - Charleston	340
Charleston - San Antonio	8.916
Miramar - Port Everglades	15
Port Everglades - San Antonio	8.028
Worcester - Boston	80
Boston - San Antonio	10.200
Somerset - Nueva York	45
Nueva York - San Antonio	9.912
San Antonio - Santiago	115

Se debe mencionar que el transporte se mide en kilómetros por toneladas, por lo que para cada materia se debe multiplicar su masa por la distancia recorrida. Finalmente, utilizando las expresiones 4.17 y 4.18 se calculan la carga terrestre y marítima transportada, obteniendo una carga terrestre de 0,012 [km·ton] y una carga marítima de 0,477 [km·ton].

<sup>7</sup> Las distancias fueron obtenidas de [es.distance.to](http://es.distance.to), para los tramos marítimos se agrega un margen del 20% ya que solo se tiene la distancia lineal.

# Anexo B

## Análisis de inventario para el caso de ánodos de CuO-GDC

### B.1. Cálculo de requerimiento de sustrato para ánodo

Para el cálculo del sustrato necesario para la elaboración de un ánodo de GDC y óxido de cobre, se tiene que los cálculos son análogos a los realizados en Anexo A.1. Se debe mencionar que ya no se requiere de la presencia de YSZ, esto debido a que el GDC posee una mejor conductividad iónica que el YSZ a temperaturas intermedias[58]. Con relación a su densidad teórica, esta es de  $7,2 \text{ gr/cm}^3$ [59]. Para este caso, el sustrato tiene composiciones másicas del 5 % y 95 % para el CuO y GDC, respectivamente.

Teniendo esto, se calcula la densidad a teórica promedio del sustrato:

$$\rho_{theo} = \frac{1}{\frac{0,95}{7,2[\text{gr/cm}^3]} + \frac{0,05}{6,3[\text{gr/cm}^3]}} \quad (\text{B.1})$$

$$\rho_{theo} = 7,15[\text{gr/cm}^3] \quad (\text{B.2})$$

Recordar que para el caso base se usó una porosidad del 30 %, esto se repite para este ánodo, teniendo la siguiente densidad bulk:

$$\rho_{bulk} = (1 - 0,3) \cdot 7,15[\text{gr/cm}^3] \quad (\text{B.3})$$

$$\rho_{bulk} = 5,00[\text{gr/cm}^3] \quad (\text{B.4})$$

Teniendo esto, se procede a calcular el requerimiento másico de sustrato y de cada uno de sus componentes:

$$m_{sustrato} = 5,00[\text{gr/cm}^3] \cdot 6[\text{cm}^3] \quad (\text{B.5})$$

$$m_{sustrato} = 30,00[\text{gr}] \quad (\text{B.6})$$

$$m_{GDC} = 30,00[\text{gr}] \cdot 0,95 \quad (\text{B.7})$$

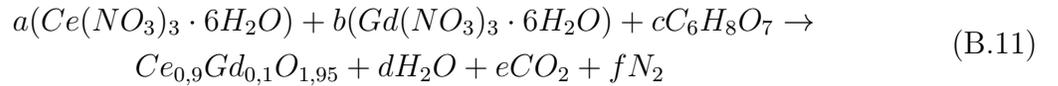
$$m_{GDC} = 28,50[gr] \quad (B.8)$$

$$m_{CuO} = 30,00[gr] \cdot 0,05 \quad (B.9)$$

$$m_{CuO} = 1,50[gr] \quad (B.10)$$

## B.2. Cálculo para la producción de GDC

Es importante mencionar que el porcentaje de dopaje de gadolinio que se utilizó corresponde al 10 % en base molar, por lo que el compuesto posee la fórmula química  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ . Este compuesto fue sintetizado de la misma forma que el CMO, a través del método de combustión en solución, donde se utilizó como precursores el nitrato de cerio hexahidratado y el nitrato de gadolinio hexahidratado. Además, se utilizó ácido cítrico como combustible y agua desionizada como solvente. De esta manera, se tiene la siguiente reacción:



$$a = 0,9 \quad (B.12)$$

$$b = 0,1 \quad (B.13)$$

Para cuantificar la cantidad de ácido cítrico que se necesita, se utiliza la sumatoria de valencia equivalente para el nitrato de cerio, nitrato de gadolinio y ácido cítrico:

$$VE_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} = 3 + 0 - 2 \cdot 9 + 1 \cdot 12 - 2 \cdot 6 = -15 \quad (B.14)$$

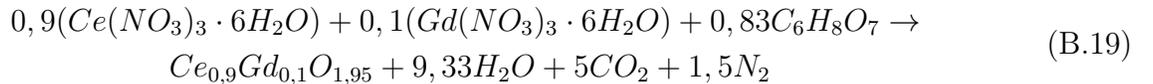
$$VE_{Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} = 3 + 0 - 2 \cdot 9 + 1 \cdot 12 - 2 \cdot 6 = -15 \quad (B.15)$$

$$VE_{C_6H_8O_7} = 4 \cdot 6 + 1 \cdot 8 - 2 \cdot 7 = 18 \quad (B.16)$$

$$0,9 \cdot (-15) + 0,1 \cdot (-15) + c \cdot (18) = 0 \quad (B.17)$$

$$c = 0,83 \quad (B.18)$$

Teniendo esto se procede a balancear el resto de los compuestos, obteniendo lo siguiente:



El peso molecular del GDC es de 173 gr/mol, por lo que se tiene un requerimiento de la

siguiente cantidad de moles para el sustrato:

$$n_{GDC} = \frac{28,50[gr]}{173[gr/mol]} \quad (B.20)$$

$$n_{GDC} = 0,165[mol] \quad (B.21)$$

De esta manera y usando la reacción B.19, se calcula el requerimiento másico de precursores y combustible, además de las emisiones generadas. Los resultados se resumen en las tablas B.1 y B.2:

Tabla B.1: Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de GDC.

Compuesto	Peso molecular (gr/mol)	Cantidad (gr)
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434,11	64,41
$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	451,25	7,44
$C_6H_8O_7$	192	26,37

Tabla B.2: Emisiones de la síntesis de GDC.

Compuesto	Peso molecular (gr/mol)	Cantidad (gr)
$H_2O$	18	27,69
$CO_2$	44	36,25
$N_2$	28	6,92

Para determinar la cantidad de agua desionizada utilizada para realizar las soluciones de precursores y combustibles, se consideraron concentraciones de 0,89 M, 0,1 M y 0,7 M, para el nitrato de cerio, nitrato de gadolinio y ácido cítrico. En la tabla B.3 se puede ver la cantidad necesaria para cada materia.

Tabla B.3: Requerimiento de agua desionizada para cada solución.

Solución	Cantidad (mL)
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	167
$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	165
$C_6H_8O_7$	195

Se debe mencionar que el nitrato de gadolinio no se encuentra en la base de datos de Ecoinvent, por lo que se opta por utilizar óxido de gadolinio. En particular se utiliza una

mezcla de tierras raras intermedias como sustituto, esto debido a que el óxido de gadolinio<sup>1</sup> corresponde a este tipo de tierras raras. Recordar también, que esto se repite para el nitrato de cerio. De esta manera se tiene lo siguiente:

$$n_{Gd_2O_3} = n_{Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \cdot 0,5 \quad (B.22)$$

$$n_{Gd_2O_3} = 0,165[mol] \cdot 0,1 \cdot 0,5 \quad (B.23)$$

$$n_{Gd_2O_3} = 0,00825[mol] \quad (B.24)$$

$$m_{Gd_2O_3} = 0,00825[mol] \cdot 362,5[gr/mol] \quad (B.25)$$

$$m_{Gd_2O_3} = 2,99[gr] \quad (B.26)$$

$$n_{CeO_2} = n_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \quad (B.27)$$

$$n_{CeO_2} = 0,165[mol] \cdot 0,9 \quad (B.28)$$

$$n_{CeO_2} = 0,1485[mol] \quad (B.29)$$

$$m_{CeO_2} = 0,1485[mol] \cdot 172,11[gr/mol] \quad (B.30)$$

$$m_{CeO_2} = 25,53[gr] \quad (B.31)$$

### B.3. Cálculo de requerimiento de Tape Casting

Se utilizan las mismas proporciones másicas utilizadas en el caso base, en la tabla B.4 se presentan las cantidades necesitadas:

Tabla B.4: Requerimiento másico de materias para el Tape-Casting.

Compuesto	% másico	Cantidad (gr)
Sustrato cerámico	55	30,03
Agua desionizada	35	19,1
Carboximetilcelulosa	4,5	2,5
Ácido acrílico	1,5	0,8
Etilenglicol	2	1,1
Glicerol	2	1,1

### B.4. Cálculo de electricidad utilizada en el proceso

Al igual que para el caso base, se utilizan los trabajos de (Karakoussis et al., 2001) y (Hart et al., 2000), obteniendo el mismo consumo energético para las operaciones de molienda, *tape*

<sup>1</sup> Se multiplica por 0,5 ya que esa es la equivalencia en moles entre el nitrato de gadolinio y óxido de gadolinio.

*casting* y sinterizado. Este se muestra en la tabla B.5:

Tabla B.5: Energía eléctrica consumida en operaciones unitarias de manufactura del ánodo de GDC.

Operación	Electricidad (MJ)
Molienda	0,0145
Tape Casting	0,00185
Sinterizado	0,321

Se debe calcular la energía necesaria para la etapa de secado. Para esto se realiza lo mismo que se hizo en el caso base, teniendo lo siguiente:

$$Q = 19,1[gr] \cdot 4,18[J/(gr \cdot K)] \cdot 80[K] + 19,1[gr] \cdot 2264[J/gr] \quad (B.32)$$

$$Q = 49.600[J] = 0,0496[MJ] \quad (B.33)$$

Finalmente, con respecto a la energía utilizada para la síntesis de GDC, se sigue el mismo procedimiento que el caso base, por lo que se utiliza el dato relacionado con la energía utilizada en el sinterizado, el tiempo que dura este método es de 2 horas. Además se agrega una etapa de molienda. De esta forma se tiene el siguiente consumo energético para la síntesis de GDC:

$$E_{GDC} = 0,321[MJ] \cdot \frac{2[h]}{24[h]} + 0,0145[MJ] \quad (B.34)$$

$$E_{GDC} = 0,0413 \quad (B.35)$$

## B.5. Cálculo de transporte de materias

Para este caso, se tiene que el óxido de gadolinio se importa del mismo lugar que el trióxido de molibdeno (Charlotte), además ya no se debe importar las materias para el YSZ, por lo que se eliminan los tramos Worcester-Boston y Boston-San Antonio. De esta manera se tiene que la carga terrestre transportada corresponde a 0,017 [km·ton], mientras que la carga marítima es de 0,521 [km·ton].

## B.6. Resumen datos recopilados

A continuación se presenta en tabla B.6, un resumen acerca de las entradas y salidas existentes en el proceso de producción del ánodo de GDC.

Tabla B.6: Resumen de flujos de entrada y salida en el proceso de manufactura de ánodo.

Materia	Tipo de flujo	Unidad	Cantidad
Óxido de cerio	Entrada	Gramo	25,53
Óxido de gadolinio	Entrada	Gramo	2,99
Ácido cítrico	Entrada	Gramo	26,37
Óxido de cobre	Entrada	Gramo	1,50
Transporte Terrestre	Entrada	km·ton	0,017
Transporte Marítimo	Entrada	km·ton	0,521
Agua desionizada	Entrada	Gramo	546
Carboximetilcelulosa	Entrada	Gramo	2,5
Ácido acrílico	Entrada	Gramo	0,8
Etilenglicol	Entrada	Gramo	1,1
Glicerol	Entrada	Gramo	1,1
Electricidad	Entrada	MJ	0,428
Vapor de Agua	Salida	Gramo	27,69
CO <sub>2</sub>	Salida	Gramo	36,25
N <sub>2</sub>	Salida	Gramo	6,92

## Anexo C

# Análisis de inventario para el caso de ánodos de CuO-CMO-YSZ con dopaje de 7 % en peso de molibdeno

### C.1. Cálculo de requerimiento de sustrato para ánodo

Se repite lo realizado en Anexo A.1, donde lo único que varía corresponde a la densidad teórica del CMO (7% en peso de molibdeno), la cual es de 7,37 gr/cm<sup>3</sup>. Se debe mencionar que se utiliza la misma porosidad que para el caso base (30%), además se debe recordar que el ánodo posee un volumen de 6 cm<sup>3</sup>. De esta manera se tiene la siguiente densidad teórica y bulk para el sustrato:

$$\rho_{theo} = 6,50[gr/cm^3] \quad (C.1)$$

$$\rho_{bulk} = 4,55[gr/cm^3] \quad (C.2)$$

Teniendo esto, la masa requerida de sustrato y de cada uno de los compuestos presentes en este es la siguiente:

$$m_{sustrato} = 27,31[gr] \quad (C.3)$$

$$m_{CMO} = 12,29[gr] \quad (C.4)$$

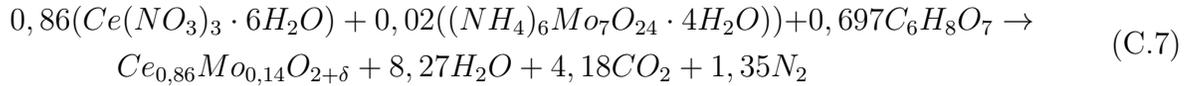
$$m_{YSZ} = 13,66[gr] \quad (C.5)$$

$$m_{CuO} = 1,37[gr] \quad (C.6)$$

### C.2. Cálculo para la producción de CMO con dopaje de 7 % en peso de molibdeno

Se realizó lo mismo que en el anexo A.2, con la diferencia de que la estequiometría de la reacción de combustión es diferente ya que el nivel de dopaje es distinto. Se tiene que

para este caso, la fase creada corresponde a  $Ce_{0,86}Mo_{0,14}O_{2+\delta}$ . Realizando el procedimiento de sumatoria de valencia equivalente, se tiene que la reacción de combustión corresponde a:



Con relación a los moles de  $Ce_{0,86}Mo_{0,14}O_{2+\delta}$  requeridos, se tiene que el peso molecular corresponde a 168,2 gr/mol, así se tiene:

$$n_{CMO} = \frac{12,29[gr]}{168,2[gr/mol]} \quad (C.8)$$

$$n_{CMO} = 0,073[mol] \quad (C.9)$$

Teniendo esto y utilizando la reacción C.7 se tienen las cantidades másicas presentadas en las tablas C.1, C.2 y C.3<sup>1</sup>.

Tabla C.1: Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de CMO con dopaje de 7% en peso de molibdeno.

Compuesto	Cantidad (gr)
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	27,28
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	1,81
$C_6H_8O_7$	9,77

Tabla C.2: Emisiones de la síntesis de CMO con dopaje de 7% en peso de molibdeno.

Compuesto	Cantidad (gr)
$H_2O$	10,87
$CO_2$	13,44
$N_2$	2,76

Tabla C.3: Requerimiento de agua desionizada para cada solución.

Solución	Cantidad (mL)
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	66
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	66
$C_6H_8O_7$	58

<sup>1</sup> Se consideraron concentraciones de 0,96 M, 0,02 M y 0,88 M para la elaboración de las soluciones de nitrato de cerio, heptamolibdato de amonio y ácido cítrico respectivamente.

Finalmente se realiza el cambio por los compuestos sustitutos, obteniendo lo mostrado en tabla C.4.

Tabla C.4: Requerimiento másico de compuestos sustitutos para síntesis de CMO.

Compuesto	Cantidad (gr)
$CeO_2$	10,82
$MoO_3$	1,47
$NH_3$	0,21

### C.3. Cálculo para la producción de YSZ

Se tiene lo mismo que en Anexo A.3 con la única diferencia que se necesita una menor cantidad de masa debido a la disminución en la densidad del sustrato del ánodo. De esta manera se tienen los siguientes moles:

$$n_{YSZ} = \frac{13,66[gr]}{131,4[gr/mol]} \quad (C.10)$$

$$n_{YSZ} = 0,104[mol] \quad (C.11)$$

Utilizando esta cantidad y la reacción A.41 se obtienen los resultados presentados en las tablas C.5, C.6, C.7 y C.8:

Tabla C.5: Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de YSZ.

Compuesto	Cantidad (gr)
$ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	32,43
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	6,37
$C_2H_5NO_2$	10,05

Tabla C.6: Emisiones de la síntesis de YSZ.

Compuesto	Cantidad (gr)
$H_2O$	18,15
$CO_2$	11,80
$N_2$	5,25

Tabla C.7: Requerimiento de agua desionizada para cada solución.

Solución	Cantidad (mL)
$ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	110
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	110
$C_2H_5NO_2$	115

Tabla C.8: Requerimiento másico de compuestos sustitutos para síntesis de YSZ.

Compuesto	Cantidad (gr)
$ZrO_2$	11,78
$Y_2O_3$	1,87

## C.4. Cálculo de requerimientos de *tape casting*

Se utilizan las mismas proporciones que en el caso base, obteniendo lo mostrado en la tabla C.9.

Tabla C.9: Requerimiento másico de materias para el *tape casting*.

Compuesto	% másico	Cantidad (gr)
Sustrato cerámico	55	27,31
Agua desionizada	35	17,4
Carboximetilcelulosa	4,5	2,23
Ácido acrílico	1,5	0,74
Etilenglicol	2	0,99
Glicerol	2	0,99

## C.5. Cálculo de electricidad utilizada en el proceso

Debido a que se utiliza prácticamente la misma cantidad de masa que en el caso base, se tiene el mismo consumo energético para todas las etapas, donde se tiene lo mostrado en la tabla C.10

Tabla C.10: Energía eléctrica utilizada en el proceso global.

Operación	Electricidad (MJ)
Molienda	0,0145
<i>Tape casting</i>	0,00185
Secado	0,0455
Sinterizado	0,3215
Electricidad CMO	0,0413
Electricidad YSZ	0,0948

## C.6. Cálculo de transporte de materias

Se realiza lo mismo que para el caso base, donde se tienen las mismas materias y lugares de donde se importan. Hay una pequeña variación en la cantidad de materia transportada, por lo que se tiene una carga terrestre transportada de 0,012[km·ton] y una carga marítima de 0,479 [km·ton].

## Anexo D

# Análisis de inventario para el caso de ánodos de CuO-CMO-YSZ con dopaje de 5 % en peso de molibdeno

### D.1. Cálculo de requerimiento de sustrato para ánodo

Nuevamente se repite lo realizado en Anexo A.1, donde lo único que varía corresponde a la densidad teórica del CMO (5 %), la cual es de  $7,29 \text{ gr/cm}^3$ . Se utiliza la misma porosidad (30 %) y volumen ( $6 \text{ cm}^3$ ) que para el caso base. De esta manera se tiene la siguiente densidad teórica y bulk para el sustrato:

$$\rho_{theo} = 6,48[\text{gr/cm}^3] \quad (\text{D.1})$$

$$\rho_{bulk} = 4,54[\text{gr/cm}^3] \quad (\text{D.2})$$

Teniendo esto, la masa requerida de sustrato y de cada uno de los compuestos presentes en este es la siguiente:

$$m_{sustrato} = 27,22[\text{gr}] \quad (\text{D.3})$$

$$m_{CMO} = 12,25[\text{gr}] \quad (\text{D.4})$$

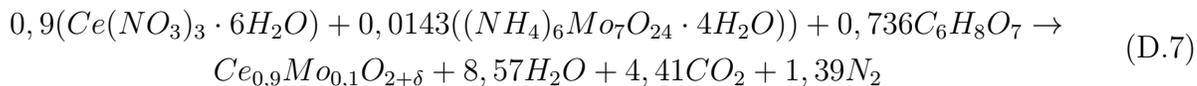
$$m_{YSZ} = 13,61[\text{gr}] \quad (\text{D.5})$$

$$m_{CuO} = 1,36[\text{gr}] \quad (\text{D.6})$$

### D.2. Cálculo para la producción de CMO con dopaje de 5 % en peso de molibdeno

Se realizó lo mismo que en anexo A.2, con la diferencia que la reacción de combustión es diferente ya que el nivel de dopaje es distinto. Se tiene que para este caso, la fase creada

corresponde a  $Ce_{0,9}Mo_{0,1}O_{2+\delta}$ . Realizando el procedimiento de sumatoria de valencia equivalente, se tiene:



Con relación a los moles de  $Ce_{0,9}Mo_{0,1}O_{2+\delta}$  requeridos, se tiene que el peso molecular corresponde a 169,3 gr/mol, así se tiene:

$$n_{CMO} = \frac{12,25[gr]}{169,3[gr/mol]} \quad (D.8)$$

$$n_{CMO} = 0,072[mol] \quad (D.9)$$

Teniendo esto y utilizando la reacción D.7 se tienen las siguientes cantidades másicas que se muestran en las tablas D.1, D.2 y D.3<sup>1</sup>.

Tabla D.1: Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de CMO con dopaje de 5% en peso de molibdeno.

Compuesto	Cantidad (gr)
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	28,26
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	1,28
$C_6H_8O_7$	10,22

Tabla D.2: Emisiones de la síntesis de CMO con dopaje de 5% en peso de molibdeno.

Compuesto	Cantidad (gr)
$H_2O$	11,16
$CO_2$	14,04
$N_2$	2,82

Tabla D.3: Requerimiento de agua desionizada para cada solución.

Solución	Cantidad (mL)
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	65
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	65
$C_6H_8O_7$	53

<sup>1</sup> Se consideraron concentraciones de 1 M, 0,016 M y 1 M para las soluciones de nitrato de cerio, heptamolibdato de amonio y ácido cítrico respectivamente.

Finalmente se realiza el cambio por los compuestos sustitutos, obteniendo lo mostrado en tabla D.4:

Tabla D.4: Requerimiento másico de compuestos sustitutos para síntesis de CMO.

Compuesto	Cantidad (gr)
$CeO_2$	11,21
$MoO_3$	1,04
$NH_3$	0,15

### D.3. Cálculo para la producción de YSZ

Se tiene lo mismo que en Anexo A.3 con la única diferencia que se necesita una menor cantidad de masa. De esta manera se tienen los siguientes moles:

$$n_{YSZ} = \frac{13,61[gr]}{131,4[gr/mol]} \quad (D.10)$$

$$n_{YSZ} = 0,104[mol] \quad (D.11)$$

Utilizando esta cantidad y la reacción A.41 se tiene lo siguiente para cada materia:

Tabla D.5: Requerimiento másico de precursores y combustible para la síntesis de YSZ.

Compuesto	Cantidad (gr)
$ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	32,31
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	6,34
$C_2H_5NO_2$	10,02

Tabla D.6: Emisiones de la síntesis de YSZ.

Compuesto	Cantidad (gr)
$H_2O$	18,09
$CO_2$	11,75
$N_2$	5,23

Tabla D.7: Requerimiento de agua desionizada para cada solución.

Solución	Cantidad (mL)
$ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	106
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	110
$C_2H_5NO_2$	115

Tabla D.8: Requerimiento másico de compuestos sustitutos para síntesis de YSZ.

Compuesto	Cantidad (gr)
$ZrO_2$	11,74
$Y_2O_3$	1,87

## D.4. Cálculo de requerimientos de Tape Casting

Se utilizan las mismas proporciones que en el caso base, obteniendo lo mostrado en la tabla D.9:

Tabla D.9: Requerimiento másico de materias para el Tape-Casting.

Compuesto	% másico	Cantidad (gr)
Sustrato cerámico	55	27,22
Agua desionizada	35	17,32
Carboximetilcelulosa	4,5	2,23
Ácido acrílico	1,5	0,74
Etilenglicol	2	0,99
Glicerol	2	0,99

## D.5. Cálculo de electricidad utilizada en el proceso

Debido a que se utiliza prácticamente la misma cantidad de masa que en el caso base, se tiene el mismo consumo energético para todas las etapas, donde se tiene lo mostrado en la tabla

Tabla D.10: Energía eléctrica utilizada en el proceso global.

Operación	Electricidad (MJ)
Molienda	0,0145
Tape Casting	0,00185
Secado	0,0455
Sinterizado	0,3215
Electricidad CMO	0,0413
Electricidad YSZ	0,0948

## D.6. Cálculo de transporte de materias

Se realiza lo mismo que para el caso base, donde se tienen las mismas materias y lugares de donde se importan. Hay una pequeña variación en la cantidad de materia transportada, por lo que se tiene una carga terrestre de 0,012 [km·ton] y una carga marítima de 0,482 [km·ton].

# Anexo E

## Relación entre la cantidad de molibdeno y las emisiones generadas

### E.1. Regresión lineal

En esta sección, se presenta la regresión lineal realizada para poder establecer la relación entre el nivel de dopaje y las emisiones totales generadas en cada uno de los casos analizados, donde el porcentaje de dopaje corresponde a la variable independiente (x), mientras que las emisiones totales corresponde a la variable dependiente (y). Se debe mencionar que la relación entre estas dos variables, se asume que es una función lineal de la siguiente forma:

$$y = a \cdot x + b \quad (\text{E.1})$$

Para poder obtener esta relación se utiliza el método de mínimos cuadrados. Lo primero que se debe realizar, corresponde al cálculo de las medias de las variables x e y. De esta forma se tiene lo siguiente:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n=3} x_i \quad (\text{E.2})$$

$$\bar{x} = \frac{0,05 + 0,07 + 0,10}{3} \quad (\text{E.3})$$

$$\bar{x} = 0,073 \quad (\text{E.4})$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n=3} y_i \quad (\text{E.5})$$

$$\bar{y} = \frac{0,442 + 0,457 + 0,480}{3} \quad (\text{E.6})$$

$$\bar{y} = 0,460 \quad (\text{E.7})$$

Teniendo los promedios de estas variables, se procede a calcular la desviación estándar de

la variable independiente, donde se tiene:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=3} (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (\text{E.8})$$

$$s_x = \sqrt{\frac{(0,05 - 0,073)^2 + (0,07 - 0,073)^2 + (0,10 - 0,073)^2}{3}} \quad (\text{E.9})$$

$$s_x = 0,0206 \quad (\text{E.10})$$

Por otro lado, se calcula la covarianza entre las dos variables, teniendo de esta manera, lo que se muestra a continuación:

$$s_{xy} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n=3} (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y}) \quad (\text{E.11})$$

$$s_{xy} = \frac{(0,05 - 0,073)(0,442 - 0,46) + (0,07 - 0,073)(0,457 - 0,46) + (0,10 - 0,073)(0,48 - 0,46)}{3} \quad (\text{E.12})$$

$$s_{xy} = 0,00032 \quad (\text{E.13})$$

Habiendo calculado todas estas magnitudes, se procede a calcular los coeficientes de la función estimada, los cuales se calculan de la siguiente forma:

$$\hat{a} = \frac{s_{xy}}{s_x^2} \quad (\text{E.14})$$

$$\hat{a} = \frac{0,00032}{(0,0206)^2} \quad (\text{E.15})$$

$$\hat{a} = 0,76 \quad (\text{E.16})$$

$$\hat{b} = \bar{y} - \hat{a} \cdot \bar{x} \quad (\text{E.17})$$

$$\hat{b} = 0,460 - 0,76 \cdot 0,073 \quad (\text{E.18})$$

$$\hat{b} = 0,404 \quad (\text{E.19})$$

Obteniendo de esta manera, la siguiente función estimada:

$$\hat{y} = 0,76 \cdot x + 0,404 \quad (\text{E.20})$$

Para poder determinar el grado de dependencia entre las variables, se calcula el coeficiente

de correlación entre ellas, teniendo lo siguiente:

$$r = \frac{s_{xy}}{s_x \cdot s_y} \quad (\text{E.21})$$

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=3} (y_i - \bar{y})^2}{n}} \quad (\text{E.22})$$

$$s_y = \sqrt{\frac{(0,442 - 0,460)^2 + (0,457 - 0,460)^2 + (0,480 - 0,460)^2}{3}} \quad (\text{E.23})$$

$$s_y = 0,0156 \quad (\text{E.24})$$

$$r = \frac{0,00032}{0,0206 \cdot 0,0156} \quad (\text{E.25})$$

$$r = 0,996 \quad (\text{E.26})$$

Finalmente, se tiene que el nivel de dopaje y las emisiones totales están estrechamente relacionadas de manera lineal, teniendo una correlación muy cercana a 1.

## E.2. Cálculo del punto de quiebre

Para poder calcular el punto de quiebre entre el ánodo de CuO-CMO-YSZ y CuO-GDC, se utiliza la ecuación E.20 para poder determinar el porcentaje de dopaje que se requiere para emitir la misma cantidad de CO<sub>2</sub> que el ánodo de CuO-GDC. Es así que se tiene:

$$0,472 = 76 \cdot x + 0,404 \quad (\text{E.27})$$

$$x = 0,0895 \quad (\text{E.28})$$

De esta forma se tiene que el punto de quiebre se encuentra a un nivel de dopaje de 8,95 % de molibdeno. Porcentajes menores a este, aseguran emisiones totales menores que las del ánodo de CuO-GDC.

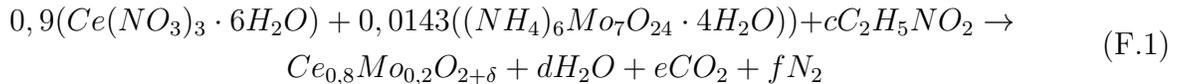
# Anexo F

## Análisis de inventario para el caso de ánodos de CuO-CMO-YSZ con dopaje de 5 % en peso de molibdeno y glicina como combustible

Se debe mencionar de que para este caso, lo único que cambia corresponde al cálculo para la producción de CMO, esto debido a que la estequiometría de la reacción de combustión es diferente ya que se utiliza glicina como combustible en lugar de ácido cítrico.

### F.1. Cálculo para la producción de CMO con dopaje del 5 % en peso de molibdeno y glicina como combustible

A continuación se presenta la reacción de combustión de CMO utilizando glicina:



Para determinar la cantidad de glicina utilizada, se sigue que la sumatoria equivalente debe ser igual a cero. De esta manera se tiene lo siguiente:

$$VE_{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} = 3 + 0 - 2 \cdot 9 + 1 \cdot 12 - 2 \cdot 6 = -15 \quad (F.2)$$

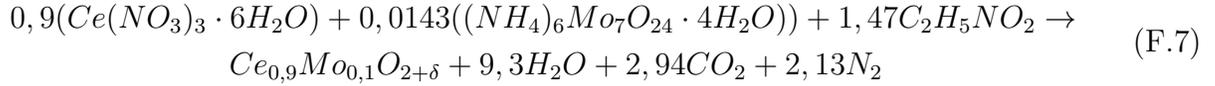
$$VE_{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O} = 0 + 1 \cdot 24 + 6 \cdot 7 - 2 \cdot 24 + 1 \cdot 8 - 2 \cdot 4 = 18 \quad (F.3)$$

$$VE_{C_2H_5NO_2} = 4 \cdot 2 + 1 \cdot 5 - 2 \cdot 2 = 9 \quad (F.4)$$

$$0,9 \cdot (-15) + 0,0143 \cdot (18) + c \cdot (9) = 0 \quad (F.5)$$

$$c = 1,47 \quad (F.6)$$

Teniendo esto, se prosigue a balancear el resto de los componentes de la reacción, obteniendo lo siguiente:



Se debe recordar que la cantidad de masa de CMO (5 % en peso de molibdeno) requerida para la producción del sustrato fue calculada en Anexo D, esta es de 12,25 gramos. Esta masa corresponde a 0,072[mol]. Teniendo esto y usando la ecuación F.7, se tiene el siguiente requerimiento:

$$n_{C_2H_5NO_2} = 0,072[mol] \cdot 1,47 \quad (F.8)$$

$$n_{C_2H_5NO_2} = 0106[mol] \quad (F.9)$$

$$m_{C_2H_5NO_2} = 0,106[mol] \cdot 75[gr/mol] \quad (F.10)$$

$$m_{C_2H_5NO_2} = 7,98[gr] \quad (F.11)$$

Se debe mencionar que esta cantidad de glicina, se disuelve en 105 mL de agua desionizada. Con relación a las emisiones generadas en la reacción de combustión, estas se muestran en la tabla F.1.

Tabla F.1: Emisiones de la síntesis de CMO utilizando glicina como combustible.

Compuesto	Cantidad (gr)
$H_2O$	12,11
$CO_2$	9,36
$N_2$	4,31

