

# Handbook T-II

## Ingeniería y Ciencias Aplicadas

SIERRA-GRAJEDA, Juan Manuel Tadeo

MANDUJANO-RAMÍREZ, Humberto Julián

ANGUEBES-FRANSESCHI, Francisco

**ABATAL, Mohamed**

*Coordinadores*

## **ECORFAN®**

### **Coordinadores**

SIERRA-GRAJEDA, Juan Manuel Tadeo. PhD  
MANDUJANO-RAMÍREZ, Humberto Julián. PhD  
ANGUEBES-FRANSESCHI, Francisco. PhD  
ABATAL, Mohamed. PhD

### **Editor en Jefe**

VARGAS-DELGADO, Oscar. PhD

### **Directora Ejecutiva**

RAMOS-ESCAMILLA, María. PhD

### **Director Editorial**

PERALTA-CASTRO, Enrique. MsC

### **Diseñador Web**

ESCAMILLA-BOUCHAN, Imelda. PhD

### **Diagramador Web**

LUNA-SOTO, Vladimir. PhD

### **Asistente Editorial**

SORIANO-VELASCO, Jesus. BsC

### **Traductor**

DÍAZ-OCAMPO, Javier. BsC

### **Filóloga**

RAMOS-ARANCIBIA, Alejandra. BsC

ISBN: 978-607-8695-68-3

Sello Editorial ECORFAN: 607-8695

Número de Control HCIM: 2021-013

Clasificación HCIM (2021): 311221-1013

## **©ECORFAN-México, S.C.**

Ninguna parte de este escrito amparado por la Ley Federal de Derechos de Autor, podrá ser reproducida, transmitida o utilizada en cualquier forma o medio, ya sea gráfico, electrónico o mecánico, incluyendo, pero sin limitarse a lo siguiente: Citas en artículos y comentarios bibliográficos de compilación de datos periodísticos radiofónicos o electrónicos. Para los efectos de los artículos 13, 162,163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169,209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal de Derechos de Autor. Violaciones: Ser obligado al procesamiento bajo ley de copyright mexicana. El uso de nombres descriptivos generales, de nombres registrados, de marcas registradas, en esta publicación no implican, uniformemente en ausencia de una declaración específica, que tales nombres son exentos del protector relevante en leyes y regulaciones de México y por lo tanto libre para el uso general de la comunidad científica internacional. HCIM es parte de los medios de ECORFAN ([www.ecorfan.org](http://www.ecorfan.org))

## **Handbooks**

### **Definición de Handbooks**

#### **Objetivos Científicos**

Apoyar a la Comunidad Científica Internacional en su producción escrita de Ciencia, Tecnología en Innovación en las Áreas de investigación CONACYT y PRODEP.

ECORFAN-Mexico S.C es una Empresa Científica y Tecnológica en aporte a la formación del Recurso Humano enfocado a la continuidad en el análisis crítico de Investigación Internacional y está adscrita al RENIECYT de CONACYT con número 1702902, su compromiso es difundir las investigaciones y aportaciones de la Comunidad Científica Internacional, de instituciones académicas, organismos y entidades de los sectores público y privado y contribuir a la vinculación de los investigadores que realizan actividades científicas, desarrollos tecnológicos y de formación de recursos humanos especializados con los gobiernos, empresas y organizaciones sociales.

Alentar la interlocución de la Comunidad Científica Internacional con otros centros de estudio de México y del exterior y promover una amplia incorporación de académicos, especialistas e investigadores a la publicación Seriada en Nichos de Ciencia de Universidades Autónomas - Universidades Públicas Estatales - IES Federales - Universidades Politécnicas - Universidades Tecnológicas - Institutos Tecnológicos Federales - Escuelas Normales - Institutos Tecnológicos Descentralizados - Universidades Interculturales - Consejos de CyT - Centros de Investigación CONACYT.

#### **Alcances, Cobertura y Audiencia**

Handbooks es un Producto editado por ECORFAN-Mexico S.C en su Holding con repositorio en México, es una publicación científica arbitrada e indizada. Admite una amplia gama de contenidos que son evaluados por pares académicos por el método de Doble-Ciego, en torno a temas relacionados con la teoría y práctica de las Área de investigación CONACYT y PRODEP respectivamente con enfoques y perspectivas diversos, que contribuyan a la difusión del desarrollo de la Ciencia la Tecnología e Innovación que permitan las argumentaciones relacionadas con la toma de decisiones e incidir en la formulación de las políticas internacionales en el Campo de las Ciencias. El horizonte editorial de ECORFAN-Mexico® se extiende más allá de la academia e integra otros segmentos de investigación y análisis ajenos a ese ámbito, siempre y cuando cumplan con los requisitos de rigor argumentativo y científico, además de abordar temas de interés general y actual de la Sociedad Científica Internacional.

## **Consejo Editorial**

ROCHA - RANGEL, Enrique. PhD  
Oak Ridge National Laboratory

CARBAJAL - DE LA TORRE, Georgina. PhD  
Université des Sciences et Technologies de Lille

GUZMÁN - ARENAS, Adolfo. PhD  
Institute of Technology

CASTILLO - TÉLLEZ, Beatriz. PhD  
University of La Rochelle

FERNANDEZ - ZAYAS, José Luis. PhD  
University of Bristol

DECTOR - ESPINOZA, Andrés. PhD  
Centro de Microelectrónica de Barcelona

TELOXA - REYES, Julio. PhD  
Advanced Technology Center

HERNÁNDEZ - PRIETO, María de Lourdes. PhD  
Universidad Gestalt

CENDEJAS - VALDEZ, José Luis. PhD  
Universidad Politécnica de Madrid

HERNANDEZ - ESCOBEDO, Quetzalcoatl Cruz. PhD  
Universidad Central del Ecuador

## **Comité Arbitral**

URBINA - NAJERA, Argelia Berenice. PhD  
Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla

PEREZ - ORNELAS, Felicitas. PhD  
Universidad Autónoma de Baja California

CASTRO - ENCISO, Salvador Fernando. PhD  
Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla

CASTAÑÓN - PUGA, Manuel. PhD  
Universidad Autónoma de Baja California

BAUTISTA - SANTOS, Horacio. PhD  
Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla

GONZÁLEZ - REYNA, Sheila Esmeralda. PhD  
Instituto Tecnológico Superior de Irapuato

RUELAS - SANTOYO, Edgar Augusto. PhD  
Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas

HERNÁNDEZ - GÓMEZ, Víctor Hugo. PhD  
Universidad Nacional Autónoma de México

OLVERA - MEJÍA, Yair Félix. PhD  
Instituto Politécnico Nacional

CUAYA - SIMBRO, German. PhD  
Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

## **Cesión de Derechos**

El envío de una Obra Científica a ECORFAN Handbooks emana el compromiso del autor de no someterlo de manera simultánea a la consideración de otras publicaciones científicas para ello deberá complementar el Formato de Originalidad para su Obra Científica.

Los autores firman el Formato de Autorización para que su Obra Científica se difunda por los medios que ECORFAN-México, S.C. en su Holding México considere pertinentes para divulgación y difusión de su Obra Científica cediendo sus Derechos de Obra Científica.

## **Declaración de Autoría**

Indicar el Nombre de 1 Autor y 3 Coautores como máximo en la participación de la Obra Científica y señalar en extenso la Afiliación Institucional indicando la Dependencia.

Identificar el Nombre de 1 Autor y 3 Coautores como máximo con el Número de CVU Becario-PNPC o SNI-CONACYT- Indicando el Nivel de Investigador y su Perfil de Google Scholar para verificar su nivel de Citación e índice H.

Identificar el Nombre de 1 Autor y 3 Coautores como máximo en los Perfiles de Ciencia y Tecnología ampliamente aceptados por la Comunidad Científica Internacional ORC ID - Researcher ID Thomson - arXiv Author ID - PubMed Author ID - Open ID respectivamente

Indicar el contacto para correspondencia al Autor (Correo y Teléfono) e indicar al Investigador que contribuye como primer Autor de la Obra Científica.

## **Detección de Plagio**

Todas las Obras Científicas serán testeadas por el software de plagio PLAGSCAN si se detecta un nivel de plagio Positivo no se mandará a arbitraje y se rescindirá de la recepción de la Obra Científica notificando a los Autores responsables, reivindicando que el plagio académico está tipificado como delito en el Código Penal.

## **Proceso de Arbitraje**

Todas las Obras Científicas se evaluarán por pares académicos por el método de Doble Ciego, el arbitraje Aprobatorio es un requisito para que el Consejo Editorial tome una decisión final que será inapelable en todos los casos. MARVID® es una Marca de derivada de ECORFAN® especializada en proveer a los expertos evaluadores todos ellos con grado de Doctorado y distinción de Investigadores Internacionales en los respectivos Consejos de Ciencia y Tecnología el homologo de CONACYT para los capítulos de America-Europa-Asia-Africa y Oceanía. La identificación de la autoría deberá aparecer únicamente en una primera página eliminable, con el objeto de asegurar que el proceso de Arbitraje sea anónimo y cubra las siguientes etapas: Identificación del ECORFAN Handbooks con su tasa de ocupamiento autoral - Identificación del Autores y Coautores- Detección de Plagio PLAGSCAN - Revisión de Formatos de Autorización y Originalidad-Asignación al Consejo Editorial- Asignación del par de Árbitros Expertos-Notificación de Dictamen-Declaratoria de Observaciones al Autor-Cotejo de la Obra Científica Modificado para Edición-Publicación.

# ECORFAN Ingeniería y Ciencias Aplicadas

---

## Volumen II

---

El Handbook ofrecerá los volúmenes de contribuciones seleccionadas de investigadores que contribuyan a la actividad de difusión científica de la Universidad Autónoma del Carmen en sus áreas de investigación en Ingeniería. Además de tener una evaluación total, en las manos de los directores de la Universidad Autónoma del Carmen se colabora con calidad y puntualidad en sus capítulos, cada contribución individual fue arbitrada a estándares internacionales (RESEARCH GATE, MENDELEY, GOOGLE SCHOLAR y REDIB), el Handbook propone así a la comunidad académica, los informes recientes sobre los nuevos progresos en las áreas más interesantes y prometedoras de investigación en Ingeniería.

Sierra-Grajeda, Juan Manuel Tadeo  
Mandujano-Ramírez, Humberto Julián  
Anguebes-Franseschi, Francisco  
Abatal, Mohamed

Coordinadores

# Ingeniería y Ciencias Aplicadas T-II

## *Handbooks*

Universidad Autónoma del Carmen – México.

Diciembre, 2021

**DOI:** 10.35429/H.2021.13.1.77



## Resumen

*Duran, Solís, Viguera y García*, reporta un análisis bibliográfico del efecto de la morfología, tamaño, así como la fase de sulfuro de cobre como fotocatalizador en la degradación de contaminantes, *Alarcón, Fuentes, Ángel y Gadea*, evaluaron el cambio de toxicidad del fármaco Trimetoprima/sulfametoxazol en solución acuosa (concentración de 200 mg/L), tras su exposición a un plasma no térmico a presión atmosférica ( $\approx 760$  Torr), *Martínez, Reyes, Viguera y García*, implementaron el análisis Raman para cuantificar el tamaño de cristal y la densidad de defectos del grafito recuperadas de pilas nuevas (GPN) y usadas (GPO) de Zn-C marca Panasonic®, *García, Santos y Rosas* que realizaron la síntesis de molienda mecánica de aleaciones nanoestructuradas Sn-Al-Cu y Zn-Al-Cu para la generación de Hidrógeno, *Lopez, Gamboa y Gamboa*, realizaron la búsqueda de procesos de biosíntesis de materiales que puedan ser fotocatalíticamente eficientes, como es el caso del Óxido de Titanio. La síntesis de  $\text{TiO}_2$  por química verde se llevó a cabo mediante la reducción de  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  y  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  como precursores, *Gamboa, Rodríguez, I. Durán y Martínez*, analizaron las vibraciones en un sistema rotodinámico conectado a un motor de inducción trifásico, que son causadas por el desequilibrio o desbalance de masas.

*Sierra-Grajeda, Juan Manuel Tadeo  
Mandujano-Ramírez, Humberto Julián  
Anguebes-Franseschi, Francisco  
Abatal, Mohamed*

*Coordinadores*

## Contenido

	<b>Página</b>
<b>1</b> <b>Influencia de morfología, fase y tamaño de sulfuro de cobre como catalizador en la fotodegradación de contaminantes</b> DURÁN-GARCÍA, Eder Isaac, SOLÍS CASADOS, Dora Alicia, VIGUERAS SANTIAGO, Enrique y GARCÍA-OROZCO, Iván	1-7
<b>2</b> <b>Efecto del plasma frío a presión atmosférica en el cambio de toxicidad del fármaco Trimetoprima/sulfametoxazol en solución acuosa</b> ALARCÓN-HERNÁNDEZ, Fidel Benjamín, FUENTES-ALBARRÁN, María del Carmen, ÁNGEL-ORTEGA, Sinaí y GADEA-PACHECO, José Luis	8-17
<b>3</b> <b>Determinación del tamaño de cristalito y densidad de defectos para grafito recuperado de pilas nuevas y usadas Zn-C</b> MARTINEZ-GONZALEZ, Joel, REYES-CONTRERAS, Delfino, VIGUERAS-SANTIAGO, Enrique y GARCÍA-OROZCO, Iván	18-27
<b>4</b> <b>Síntesis por molienda mecánica de aleaciones nanoestructuradas Sn-Al-Cu y Zn-Al-Cu para su evaluación en la generación de hidrógeno</b> GARCÍA-MARTÍNEZ, Judith Andrea, SANTOS-RAMOS, Ismael y ROSAS-TREJO, Gerardo Antonio	28-35
<b>5</b> <b>Propiedades estructurales y ópticas del TiO<sub>2</sub> usando extracto natural de Chamaecyparis Lawsoniana</b> LOPEZ-GONZALEZ, Karla Berenice, GAMBOA-SANCHEZ, Minerva y GAMBOA-SANCHEZ, Sergio Alberto	36-48
<b>6</b> <b>Análisis de vibraciones en un sistema rotodinámico</b> GAMBOA-MARTIN, Vianney A., RODRÍGUEZ-BLANCO, Marco A., DURÁN-MORALES, Iván y MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ, Gilberto	49-58

## Capítulo 1 Influencia de morfología, fase y tamaño de sulfuro de cobre como catalizador en la fotodegradación de contaminantes

### Chapter 1 Influence of morphology, phase, and size of copper sulfide as a catalyst in the photodegradation of contaminants

DURÁN-GARCÍA, Eder Isaac, SOLÍS CASADOS, Dora Alicia, VIGUERAS SANTIAGO, Enrique y GARCÍA-OROZCO, Iván\*†

*Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, 50120, Toluca CP 50120, México.*

*Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Carretera Toluca-Atacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, México, CP 50200, México.*

ID 1<sup>er</sup> Autor: *Eder Isaac, Durán-García* / **ORC ID:** 0000-0003-0643-3109, **CVU CONACYT ID:** 936186

ID 1<sup>er</sup> Coautor: *Dora Alicia, Solís-Casados* / **ORC ID:** 0000-0002-4950-1418, **CVU CONACYT ID:** 32195

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *Enrique, Viguera-Santiago* / **ORC ID:** 0000-0001-9403-8808, **CVU CONACYT ID:** 25387

ID 3<sup>er</sup> Coautor: *Iván, García-Orozco* / **ORC ID:** 0000-0003-0643-3109, **CVU CONACYT ID:** 37869

**DOI:** 10.35429/H.2021.13.1.7

E. Duran, D. Solís, E. Viguera e I. García

\*igarciao@uaemex.mx

J. Sierra, H. Mandujano, F. Anguebes y A. Mohamed (VV. AA.). Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Handbooks-TII-©ECORFAN-Mexico, 2021.

## Resumen

En el presente trabajo se reporta un análisis bibliográfico del efecto de la morfología, tamaño, así como la fase de sulfuro de cobre como fotocatalizador en la degradación de contaminantes. Para dicho análisis se propone la relación % degradación / tiempo como el parámetro de actividad, la cual tiene una relación lineal con la constante de rapidez de reacción. Utilizando el parámetro de actividad calculado en las reacciones reportadas en la literatura, se estudió su relación con parámetro que presentaron los fotocatalizadores de sulfuro de cobre: relación Cu/S, dimensionalidad y tamaño. En general se encontró que la actividad incrementa a menores de relaciones de Cu/S, a mayor dimensionalidad, y disminuye cuando se incrementa el tamaño de las nanopartículas. De lo anterior se concluye que el parámetro de actividad puede ser utilizado en lugar de la constante de rapidez de reacción, así también se concluye que la actividad fotocatalítica está influida por las características del fotocatalizador.

## Activity, Photocatalyst, Copper Sulfide, Nanoparticles, Pollutant

### Abstract

This work reports a bibliographic analyses of the morphology, size, and phase of copper sulfide as a photocatalyst in the degradation of contaminants. The degradation%/time ratio was proposed as a new variable, named activity, to evaluate the catalytic performance of CuS photocatalysts, instead of the reaction rate. The results showed that the activity has a linear relationship with the reaction rate. The activity parameter shows an increment when Cu/S ratio and dimensionality increase and decrease with big nanoparticle sizes. We conclude that the activity can be used instead of the reaction rate, among photocatalytic activity has influence of the photocatalyst features.

## Activity, Photocatalyst, Copper Sulfide, Nanoparticles, Pollutant

### 1. Introducción

En la actualidad, las diferentes actividades humanas tales como la industrialización, así como el aumento de la población generan residuos que tienen un impacto negativo en el medio ambiente, es por ello por lo que se requieren soluciones para eliminar el daño ocasionado, por ejemplo, la contaminación de cuerpos de agua debido a los desechos generados por la actividad humana, entre los que se encuentran los colorantes. (Mondal *et al.*, 2016) Una alternativa para eliminar agentes contaminantes que se encuentran disueltos en el agua es la degradación de estos, es mediante semiconductores que se activen con luz solar, entre los que se encuentra el sulfuro de cobre. (Ayodhya *et al.*, 2016)

El sulfuro de cobre existe en la naturaleza en compuestos estequiométricos y no estequiométricos tales como Covelita (CuS) (Ain *et al.*, 2020), Anilita (Cu<sub>1.75</sub>S) (Estrada *et al.*, 2016), Digenita (Cu<sub>1.8</sub>S) (Ajibade *et al.*, 2020) y Calcocita (Cu<sub>2</sub>S) (Chen *et al.*, 2020) además de tener diferentes valores de energía de banda prohibida. Además, se puede sintetizar a escala nanométrica en diferentes morfologías tales como tubos (Huang *et al.*, 2013), esferas (Cheng *et al.*, 2010), cristales (Estrada *et al.*, 2016), alambres (Chen *et al.*, 2020) y hojas (Masar *et al.*, 2019). Por lo tanto, las características del fotocatalizador (morfología, fase, tamaño, energía de banda prohibida) pueden tener un papel importante en su actividad fotocatalítica.

Sin embargo, hasta el momento se considera únicamente la velocidad de reacción como un parámetro de comparación entre este tipo de procesos, quedando en función de diferentes variables (concentraciones, tiempo, tipos de oxidantes, etc.) Con base a lo anterior, se propone el uso de la relación %degradación / tiempo, la que denominamos actividad, como un parámetro con el que se puede llevar a cabo comparaciones en el desempeño fotocatalítico de sulfuro de cobre en la degradación de contaminantes de aguas. Con ello se presenta el estudio de lo reportado en la literatura, considerando las relaciones de la actividad con parámetros tales como fase, tamaño y morfología de fotocatalizadores de Cu<sub>x</sub>S en reacciones de degradación de contaminantes acuosos.

## 2. Metodología

### 2.1 Revisión bibliográfica

Se realizó una revisión bibliográfica considerando únicamente como catalizador a sulfuro de cobre en la degradación fotocatalítica de agentes contaminantes (Azul de Metileno, Rodamina-B, Rojo del Congo, Eosina Y, Violeta de Metilo, Naranja de Metilo y Verde de Malaquita) además de las variables correspondientes a cada trabajo, las cuales fueron morfología, fase, tamaño, disolvente, concentración del catalizador, oxidante, temperatura, pH, energía de banda prohibida, concentración de contaminante, porcentaje de degradación y constante de rapidez de reacción. Posteriormente, la información obtenida se organizó en diferentes gráficos (constante de rapidez de reacción, tamaño, fase de sulfuro de cobre, etc.).

### 2.2 Organización y análisis de la información

Una vez compilados los reportes de degradación, se hizo una compilación de las condiciones y variables que se utilizaron en los procesos de degradación: % degradación, tiempo, constante de velocidad (k), así como las características del sulfuro de cobre usado como fotocatalizador (dimensionalidad, relación Cu/S y tamaño). Con dichos datos compilados en la Tabla 1, se calculó la relación % degradación / tiempo (actividad). Este parámetro se graficó en función de una sola variable (relación Cu/S, dimensionalidad y tamaño de nanopartícula) para determinar su influencia en la actividad del catalizador. Para poder homogeneizar la información, se utiliza la relación Cu/S para clasificar las diferentes fases de sulfuro de cobre (covelita 1.0, anilita 1.75, digenita 1.8, djurleita 1.97, calcocita 2.0 y mezcla equimolar CuS-Cu<sub>2</sub>S 1.5), se considera la dimensionalidad como 0D (todas las dimensiones entre 1-500 nm), 1D, 2D y 3D (respectivamente para una, dos o tres dimensiones mayores a los 1000 nm); y se toma la menor cantidad como tamaño.

## 3. Resultados

En la Tabla 1.1 se muestran los datos de compilados de la bibliografía. Este tipo de compuestos se han utilizado para degradar diferentes colorantes como: Azul de Metileno (AM), Rodamina B (RB), Rojo del Congo (RC), Eosina Y (EY), Violeta de Metilo (VM), Naranja de Metilo (NM) y Verde de Malaquita (VeM). En general se utiliza como oxidante agua oxigenada o aire (oxígeno) y todas las reacciones se llevan a cabo en medio acuoso. La concentración del contaminante se reporta en un rango muy amplio (3 a 2000 mg/L), aun que se observa que la moda anda alrededor de los 20 mg/L. Es importante desatacar que no todos reportan el pH desarrollado en la degradación, y pocos trabajos lo reportan como neutro (pH = 7).

**Tabla 1.1** Compilación bibliográfica de las reacciones de fotodegradación con sulfuro de cobre

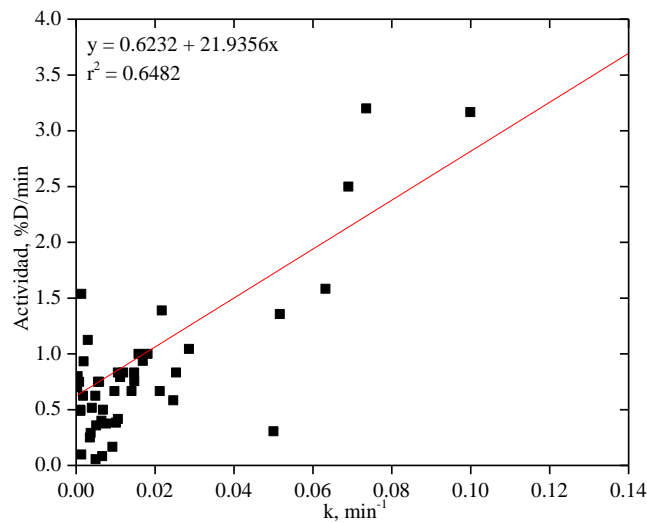
Fase	Cu / S	Dimensionalidad	Tamaño, nm	Contaminante	[Contaminante], mg/L	%D	t %D (min)	Actividad, %D/min	k, min <sup>-1</sup>	Referencia
CuS	1.00	0	14	RC	13.94	60	240	0.250	0.0035	(Ayodhya <i>et al.</i> , 2016)
CuS	1.00	0	14	RB	9.58	70	240	0.292	0.0037	(Ayodhya <i>et al.</i> , 2016)
CuS	1.00	0	14	AM	6.40	90	240	0.375	0.0076	(Ayodhya <i>et al.</i> , 2016)
CuS	1.00	0	14	EY	13.84	92	240	0.383	0.0101	(Ayodhya <i>et al.</i> , 2016)
CuS	1.00	3	291	RB	20.00	50	120	0.417	0.0106	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	2940	RB	10.00	88	180	0.489	0.0011	(Sreelekha <i>et al.</i> , 2016)
CuS	1.00	2	33	RB	20.00	60	120	0.500	0.0068	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3		RB	20.00	62	120	0.517	0.0040	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	900	RB	20.00	70	120	0.583	0.0246	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	111	RB	20.00	75	120	0.625	0.0018	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	414	RB	20.00	75	120	0.625	0.0049	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	33	RB	20.00	80	120	0.667	0.0097	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	2	161	RB	20.00	80	120	0.667	0.0212	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	46	RB	20.00	90	120	0.750	0.0058	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	319	RB	20.00	90	120	0.750	0.0055	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	2	549	RB	20.00	90	120	0.750	0.0008	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	740	RB	20.00	95	120	0.792	0.0111	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	100	RB	20.00	100	120	0.833	0.0119	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	110	RB	20.00	100	120	0.833	0.0106	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	3	138	RB	20.00	100	120	0.833	0.0253	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	0	370	RB	20.00	100	120	0.833	0.0147	(Li & Wang, 2019)
CuS	1.00	1	500	RB	10.00	95	70	1.357	0.0516	(Huang <i>et al.</i> , 2013)
CuS	1.00	2	100	VM	10.50	100	65	1.538	0.0013	(Masar <i>et al.</i> , 2019)
CuS	1.00	3	2100	RB	9.58	95	60	1.583	0.0632	(Cheng <i>et al.</i> , 2010)
CuS	1.00	2	35.39	RC	100.00	100	40	2.500	0.0690	(Ain <i>et al.</i> , 2020)
CuS	1.00	3	1000	AM	10.00	95	30	3.167	0.0999	(Cai <i>et al.</i> , 2015)

Fase	Cu / S	Dimensionalidad	Tamaño, nm	Contaminante	[Contaminante], mg/L	%D	t %D (min)	Actividad, %D/min	k, min <sup>-1</sup>	Referencia
CuS	1.00	3	144	NM	10.00	80	25	3.200	0.0735	(Iqbal <i>et al.</i> , 2020)
CuS	1.00	0	22	RB	1.44	99	12	8.250	0.5000	Srinivas <i>et al.</i> , 2015)
CuS	1.00	0	36	AM	2000.00	78			0.0347	(Solomane & Ajibade, 2021)
CuS	1.00	0	36	NM	2000.00	54			0.1351	(Solomane & Ajibade, 2021)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	0	30	NM	32.70	9	160	0.056	0.0049	(Shamraiz <i>et al.</i> , 2017)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	3	1600	NM	3.78	5	60	0.083	0.0066	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	3	490	NM	3.78	10	60	0.167	0.0092	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	0	30	RB	47.90	75	245	0.306	0.0500	(Shamraiz <i>et al.</i> , 2017)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	0	30	AM	31.90	60	150	0.400	0.0064	(Shamraiz <i>et al.</i> , 2017)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	0	30	VM	39.40	90	180	0.500	0.0011	(Shamraiz <i>et al.</i> , 2017)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	3	150	NM	3.78	70	100	0.700	0.0003	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	3	150	NM	3.78	80	100	0.800	0.0004	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	3	150	NM	3.78	80	80	1.000	0.0158	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	3	1750	NM	3.78	80	80	1.000	0.0181	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	0	30	VeM	36.50	90	80	1.125	0.0030	(Shamraiz <i>et al.</i> , 2017)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	3	150	NM	3.78	100	60	1.667		(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
CuS-Cu <sub>2</sub> S	1.50	3	4320	NM	3.78	100	20	5.000	0.0079	(Fodor <i>et al.</i> , 2020)
Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub>	1.75	0	11	RB	20.00	94	90	1.044	0.0286	(Estrada <i>et al.</i> , 2016)
Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub>	1.80	0	15.5	AM	10.00	43	120	0.358	0.0051	(Ajibade <i>et al.</i> , 2020)
Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub>	1.80	0	42	RB	20.00	84	90	0.933	0.0019	(Estrada <i>et al.</i> , 2016)
Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub>	1.80	0	50	AM	19.84	75	80	0.938	0.0169	(Mondal <i>et al.</i> , 2016)
Cu <sub>1.97</sub> S	1.97	0	17	RC	34.85	68	90	0.756	0.0147	(Mondal <i>et al.</i> , 2016)
Cu <sub>2</sub> S	2.00	1	50	RB	2.40	47	480	0.098	0.0013	(Chen <i>et al.</i> , 2020)
Cu <sub>2</sub> S	2.00	0	6	RC	34.85	80	120	0.667	0.0141	(Mondal <i>et al.</i> , 2014)
Cu <sub>2</sub> S	2.00	2	4800	NM	10.00	50	36	1.389	0.0217	(Iqbal <i>et al.</i> , 2020)
Cu <sub>2</sub> S	2.00	0	50	AM	25.00	90	7	12.857	0.2680	(Farhadi & Siadatnasab, 2016)

Nota: Azul de Metileno (AM), Rodamina B (RB), Rojo del Congo (RC), Eosin Y (EY), Violeta de Metilo (VM), Naranja de Metilo (NM) y Verde de Malaquita (VeM).

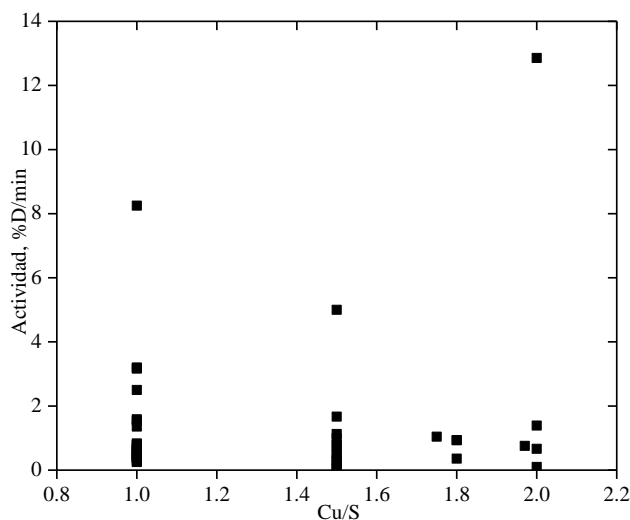
La relación % degradación / tiempo (%D / t %D) la denominamos como actividad. Solo en dos casos no pudo calcularse dicho parámetro, debido a que no reportan el tiempo en el que se llevó a cabo la degradación (Solomane & Ajibade, 2021). En el Gráfico 1.1 se compara la variación de la actividad en función de la constante de rapidez de reacción, así como los parámetros del ajuste lineal. El ajuste por mínimos cuadrados muestra un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) ligeramente mayor a 0.60. Aun cuando es una correlación apenas aceptable, la actividad podría ser usada como una variable de comparación para el desempeño fotocatalítico, en lugar de la constante de rapidez de reacción.

**Gráfico 1.1** Actividad vs Constante de rapidez de reacción



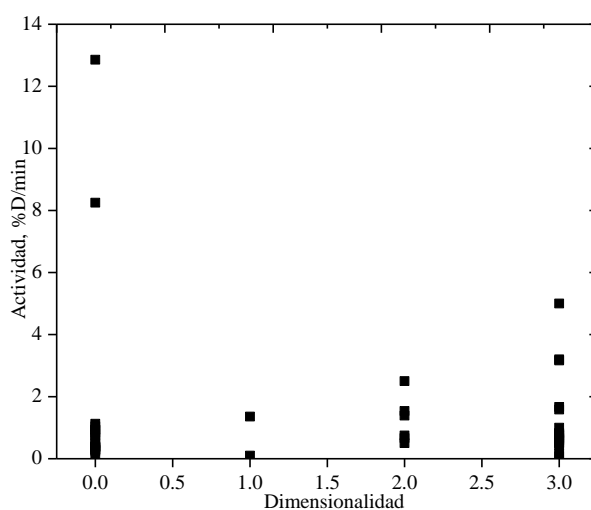
Fuente: Elaboración Propia

Dado que existen diferentes fases de sulfuro de cobre en la naturaleza, el análisis de la actividad en función de la relación de Cu/S (fase) del fotocatalizador se muestra en el Gráfico 1.2. De forma general se observa que al incrementar la relación de Cu/S, la actividad disminuye. Comparando entre las diferentes fases de sulfuro de cobre se observa que la actividad tiene la siguiente tendencia: CuS > Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> > Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub> > Cu<sub>2</sub>S. A mayores relaciones Cu/S como en la fase Covelita (CuS) se observa una mayor actividad fotocatalítica, y al disminuir la relación Cu/S (Calcocita Cu<sub>2</sub>S) disminuye la actividad en la degradación de contaminantes. Es importante destacar que a un valor de Cu/S dado, existe dispersión de los datos de actividad, lo cual nos hace pensar que existen otros parámetros que influyen en la actividad a una relación fija Cu/S.

**Gráfico 1.2** Actividad vs Relación de Cu/S.

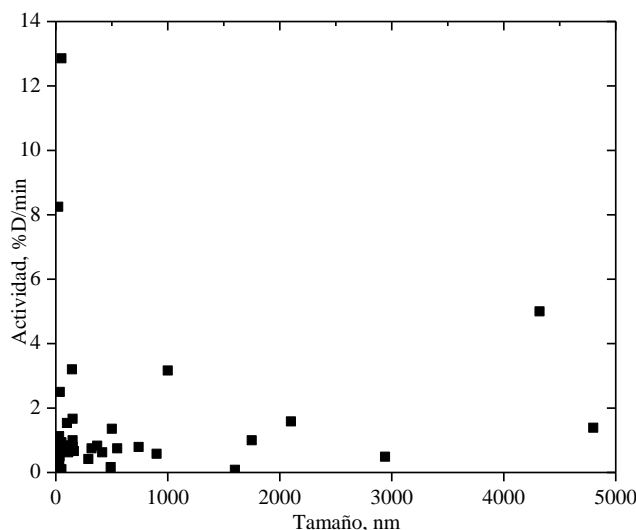
*Fuente: Elaboración Propia*

Al comparar la dimensionalidad del fotocatalizador con su actividad (Gráfico 1.3) se observa que a menores dimensiones (OD) la actividad es mayor comparado con dimensiones más grandes. Lo anterior indica que las partículas que presentan mayor actividad son nanocubos o nanocilindros, mientras que partículas bidimensionales (nanodiscos y nanohojas), monodimensionales (nanoalambres), o tridimensionales (nanoesferas), desarrollan menor actividad. De nueva cuenta, existe dispersión en la actividad a valores constantes de dimensionalidad, lo cual confirma la sospecha de que además de este parámetro, existe influencia simultánea de otros factores, entre los que se puede considerar la fase (relación Cu/S).

**Gráfico 1.3** Actividad vs Dimensionalidad.

*Fuente: Elaboración Propia*

El comportamiento del tamaño es diferente a lo observado con la fase y la dimensionalidad. En el Gráfico 1.4 se observa que la actividad disminuye abruptamente al incrementar el tamaño de partícula, de forma parecida a un decaimiento exponencial, principalmente en el intervalo de 0 a 3000 nm, mientras que a tamaños mayores de 3000 nm los datos tienen un comportamiento errático. Sin embargo, al tratar de visualizar con mayor detalle el comportamiento de las muestras, se puede llegar a pensar que el tamaño tiene poca influencia en la actividad a diferencia de la fase y la dimensionalidad.

**Gráfico 1.4** Actividad vs Tamaño.

Fuente: *Elaboración Propia*

#### 4. Conclusiones

La actividad (relación % degradación / tiempo) puede considerarse como una variable adecuada para comparar el desempeño catalítico de fotocatalizadores de sulfuro de cobre en la degradación de colorante. La fase (relación Cu/S) y dimensionalidad tiene una influencia definida en la actividad fotocatalítica del sulfuro de cobre, a diferencia del tamaño. La actividad tiene influencia simultánea de todas ellas (fase, dimensionalidad y tamaño) por lo que se hace necesario un análisis de la relación de dos o más variables en el desempeño del fotocatalizador. Se puede por lo tanto apoyar lo reportado anteriormente de que la actividad fotocatalítica es un fenómeno multivariable.

#### 5. Agradecimientos

Al CONACYT por la beca económica con número de CVU 936186 para estudios de Doctorado en Ciencia de Materiales.

#### 6. Referencias

- Ain, N. ul, Zia-ur-Rehman, Aamir, A., Khan, Y., Rehman, M. ur, & Lin, D. J. (2020). Catalytic and photocatalytic efficacy of hexagonal CuS nanoplates derived from copper(II) dithiocarbamate. 122408.
- Ajibade, P. A., Sikakane, B. M., Botha, N. L., Oluwalana, A. E., & Omondi, B. (2020). Synthesis and crystal structures of bis(dibenzyl dithiocarbamate)Cu(II) and Ag(I) complexes: Precursors for Cu<sub>1.8</sub>S and Ag<sub>2</sub>S nano-photocatalysts. 128791.
- Ayodhya, D., Venkatesham, M., Santoshi kumari, A., Reddy, G. B., Ramakrishna, D., & Veerabhadram, G. (2016). Photocatalytic degradation of dye pollutants under solar, visible and UV lights using green synthesised CuS nanoparticles. 418–432.
- Cai, L., Sun, Y., Li, W., Zhang, W., Liu, X., Ding, D., & Xu, N. (2015). CuS hierarchical hollow microcubes with improved visible-light photocatalytic performance. 98136–98143.
- Chen, C. Y., Jiang, J. R., Chuang, W. S., Liu, M. S., & Lee, S. W. (2020). Development of crystalline Cu<sub>2</sub>S nanowires via a direct synthesis process and its potential applications. 2–11.
- Cheng, Z., Wang, S., Wang, Q., & Geng, B. (2010). A facile solution chemical route to self-assembly of CuS ball-flowers and their application as an efficient photocatalyst. 144–149.
- Estrada, A. C., Silva, F. M., Soares, S. F., Coutinho, J. A. P., & Trindade, T. (2016). An ionic liquid route to prepare copper sulphide nanocrystals aiming at photocatalytic applications. 6(41), 34521–34528.



- Farhadi, S., & Siadatnasab, F. (2016). Copper(I) sulfide (Cu<sub>2</sub>S) nanoparticles from Cu(II) diethyldithiocarbamate: Synthesis, characterization and its application in ultrasound-assisted catalytic degradation of organic dye pollutants.,345–353.
- Fodor, S., Baia, L., Hernádi, K., & Pap, Z. (2020). Controlled synthesis of visible light active Cu<sub>x</sub>S photocatalyst: The effect of heat treatment on their adsorption capacity and photoactivity. *13*(17).
- Huang, J., Wang, Y., Gu, C., & Zhai, M. (2013). Large scale synthesis of uniform CuS nanotubes by a sacrificial templating method and their application as an efficient photocatalyst. 31–34.
- Iqbal, S., Bahadur, A., Anwer, S., Ali, S., Saeed, A., Muhammad Irfan, R., Li, H., Javed, M., Raheel, M., & Shoaib, M. (2020). Shape and phase-controlled synthesis of specially designed 2D morphologies of L-cysteine surface capped covellite (CuS) and chalcocite (Cu<sub>2</sub>S) with excellent photocatalytic properties in the visible spectrum. 146691.
- Li, Y. H., & Wang, Z. (2019). Green synthesis of multifunctional copper sulfide for efficient adsorption and photocatalysis. 2297–2308.
- Masar, M., Urbanek, M., Urbanek, P., Machovska, Z., Maslik, J., Yadav, R. S., Skoda, D., Machovsky, M., & Kuritka, I. (2019). Synthesis, characterization and examination of photocatalytic performance of hexagonal covellite CuS nanoplates. 121823.
- Mondal, G., Santra, A., Bera, P., Acharjya, M., Jana, S., Chattopadhyay, D., Mondal, A., Seok, S. Il, & Bera, P. (2016). A pyrazolyl-based thiolato single-source precursor for the selective synthesis of isotropic copper-deficient copper(I) sulfide nanocrystals: synthesis, optical and photocatalytic activity. *18*(10).
- Mondal, G., Santra, A., Jana, S., Mandal, T. N., Mondal, A., Seok, S. Il, Bera, P., & Bera, P. (2014). Precursor-driven selective synthesis of hexagonal chalcocite (Cu<sub>2</sub>S) nanocrystals: Structural, optical, electrical and photocatalytic properties. 4774–4782.
- Shamraiz, U., Badshah, A., Hussain, R. A., Nadeem, M. A., & Saba, S. (2017). Surfactant free fabrication of copper sulphide (CuS–Cu<sub>2</sub>S) nanoparticles from single source precursor for photocatalytic applications. 390–398.
- Solomane, N., & Ajibade, P. A. (2021). Synthesis and crystal structure of bis(thiomorpholinyl)dithiocarbamate)Cu(II) complex and its use as precursor for CuS nanoparticles photocatalyst for the degradation of organic dyes. 167–179.
- Sreelekha, N., Subramanyam, K., Amaranatha Reddy, D., Murali, G., Rahul Varma, K., & Vijayalakshmi, R. P. (2016). Efficient photocatalytic degradation of rhodamine-B by Fe doped CuS diluted magnetic semiconductor nanoparticles under the simulated sunlight irradiation. 71–81.
- Srinivas, B., Kumar, B. G., & Muralidharan, K. (2015). Stabilizer free copper sulphide nanostructures for rapid photocatalytic decomposition of rhodamine B. 8–18.

## Capítulo 2 Efecto del plasma frío a presión atmosférica en el cambio de toxicidad del fármaco Trimetoprima/sulfametoxazol en solución acuosa

### Chapter 2 Effect of cold plasma at atmospheric pressure on the toxicity change of the drug Trimethoprim / sulfamethoxazole in aqueous solution

ALARCÓN-HERNÁNDEZ, Fidel Benjamín†\*, FUENTES-ALBARRÁN, María del Carmen, ÁNGEL-ORTEGA, Sinaí y GADEA-PACHECO, José Luis

*Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc.*

ID 1<sup>er</sup> Autor: *Fidel Benjamín, Alarcón-Hernández* / **ORC ID:** 0000-0002-2465-0898, **CVU CONACYT ID:** 131028

ID 1<sup>er</sup> Coautor: *María del Carmen, Fuentes-Albarrán* / **ORC ID:** 0000-0003-1308-1332, **CVU CONACYT ID:** 171814

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *Sinaí, Ángel-Ortega* / **ORC ID:** 0000-0002-0250-9965, **CVU CONACYT ID:** 820641

ID 3<sup>er</sup> Coautor: *José Luis, Gadea-Pacheco* / **ORC ID:** 0000-0001-9341-9289, **CVU CONACYT ID:** 160429

**DOI:** 10.35429/H.2021.13.8.17

F. Alarcón, M. Fuentes, S. Ángel y J. Gadea

honorato@uaem.mx

J. Sierra, H. Mandujano, F. Anguebes y A. Mohamed (VV. AA.). Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Handbooks-TII-©ECORFAN-Mexico, 2021.

## Abstract

The toxicity change of the drug Trimethoprim / sulfamethoxazole in aqueous solution (concentration of 200 mg / L) was evaluated, after its exposure to a non-thermal plasma at atmospheric pressure ( $\approx 760$  Torr). The exposure time of the solution of interest to the plasma was 150 minutes, evaluating samples every 15 minutes. Two different conditions of exposure to the plasma treatment were considered (at rest and in constant agitation) and in both treatments the plasma generation parameters were 3000 V at 30 mA. The toxicity change of the solution was determined by bioassays using lettuce seeds (*Lactuca sativa*), concentration change and considering the change in Chemical Oxygen Demand (COD). In general, the toxicity of the solution decreased according to the germination percentage and concentration results. For the treatment without agitation, the maximum percentage of germination (90%) was reached at minute 150 of exposure to plasma, which corresponds to 9.08 mg / L concentration. For the treatment exposed to constant agitation, the maximum value reached was 75% at minute 45 and corresponds to the concentration value of 13.40 mg / L. Regarding the chemical oxygen demand, the treated solution (constant agitation and at rest) showed an approximate percentage increase of 50% and 60% respectively. It was observed that the difference between treatments generates specific changes in the solution.

## Toxicity, Non-thermal plasma, Trimethoprim / Sulfamethoxazole, Water treatment

### Resumen

Se evaluó el cambio de toxicidad del fármaco Trimetoprima/sulfametoxazol en solución acuosa (concentración de 200 mg/L), tras su exposición a un plasma no térmico a presión atmosférica ( $\approx 760$  Torr). El tiempo de exposición de la solución de interés al plasma fue de 150 minutos, tomándose muestras cada 15 minutos. Se consideraron dos condiciones diferentes de exposición al tratamiento por plasma (en reposo y en agitación constante) y en ambos tratamientos los parámetros de generación del plasma fueron de 3000 V a 30 mA. El cambio de toxicidad de la solución se determinó mediante bioensayos con semillas de lechuga (*Lactuca sativa*), cambio de concentración y considerando el cambio de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). En general, la toxicidad de la solución disminuyó de acuerdo con los resultados de porcentaje de germinación y de concentración. Para el tratamiento sin agitación el porcentaje máximo de germinación (90 %) se alcanzó al minuto 150 de exposición al plasma, lo que corresponde a 9.08 mg/L de concentración. Para el tratamiento con agitación, el máximo valor alcanzado fue de 75 % al minuto 45 y corresponde a un valor de concentración de 13.40 mg/L. Respecto de la demanda química de oxígeno, la solución tratada (con agitación y sin agitación) mostró un aumento porcentual aproximado del 50 % y 60% respectivamente. Se observó que la diferencia entre tratamientos genera resultados diferentes.

## Toxicidad, Plasma no térmico, Trimetoprima/Sulfametoxazol, Tratamiento de aguas

### 1. Introducción

El agua es un recurso natural vital, indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente. El desarrollo humano y económico, así como el uso inadecuado que se ha hecho de este recurso como medio de eliminación, ha provocado severos efectos ambientales (Orta, 2002, IMTA 2011). Entre los numerosos contaminantes que afectan la calidad de las aguas, los contaminantes emergentes (o microcontaminantes) han cobrado especial interés. Estos compuestos son de diverso origen y naturaleza química, cuya presencia y consecuencias en el medio ambiente han pasado inadvertidas. Están presentes en aguas en bajas concentraciones de  $\text{ngL}^{-1}$  a  $\mu\text{gL}^{-1}$ , y son considerados muy perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente, ya que pueden causar diversos efectos en los organismos, tales como toxicidad crónica, disrupción endocrina y bioacumulación.

Los contaminantes emergentes se pueden clasificar en seis grupos; retardantes de llama bromados, parafinas cloradas, pesticidas polares, compuestos perfluorados, productos de higiene personal, drogas y fármacos (Patiño *et al.*, 2014). Los desechos de productos farmacéuticos son contaminantes emergentes que merecen especial atención. A pesar de que es difícil identificar las características de los efluentes provenientes de las industrias farmacéuticas, se infiere que las aguas residuales, originadas en plantas de síntesis orgánica presentan una alta concentración de demanda química de oxígeno (DQO) y salinidad (Jaimes y Vera, 2020).

Hay diferentes mecanismos de incorporación de los productos farmacéuticos en los cuerpos de agua, como los procesos de eliminación de animales y humanos, los vertidos de la industria farmacéutica, los residuos hospitalarios, la disposición inadecuada de fármacos vencidos o no utilizados, y los vertidos de instituciones de investigación y desarrollo de fármacos, entre otros (Jiménez, 2011). Las plantas de tratamiento de aguas residuales han sido diseñadas para la eliminación de materia orgánica y ciertos tipos de contaminantes, especialmente los que se especifican en la Norma Oficial Mexicana (NOM-003-SEMARNAT-1997), que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas. Sin embargo, los desechos de productos farmacéuticos requieren de tratamientos avanzados para una segura incorporación de las aguas residuales al medio ambiente. Existen diferentes tipos de tratamiento para estos contaminantes como los tratamientos físicoquímicos y biológicos (Gil *et al.*, 2012) sin embargo, en muchos casos no se genera una remoción significativa de estos contaminantes (García *et al.*, 2011).

La tecnología de plasma es una alternativa para tratar este tipo de contaminantes. El plasma es un gas ionizado parcial o complemente, que consiste en electrones, radicales libres, iones y neutrones, Puede ser producido por una variedad de descargas eléctricas. Los sistemas de plasma se clasifican en dos categorías, los llamados plasmas térmicos y los plasmas no térmicos en términos de densidad electrónica o temperatura. Los plasmas térmicos (comúnmente descargas de arco, antorchas o radiofrecuencia), están asociados con suficiente energía, para permitir a los constituyentes del plasma estar en equilibrio térmico. Mientras que el plasma no térmico se obtiene usando menos energía (por ejemplo; descarga corona, descarga dieléctrica) (Jiang *et al.*, 2014). Este se genera mediante la aplicación de un campo eléctrico o electromagnético a un gas, en el que los electrones libres toman la energía del campo, lo que produce su aceleración hasta que sus energías se elevan lo suficiente para ionizar los átomos o las moléculas del gas con las que colisionan, liberando más electrones que provocan a su vez nuevas ionizaciones. Los electrones liberados en dicho proceso producen disociación molecular, formándose átomos y radicales libres, siendo capaces de excitar átomos y moléculas a niveles superiores de energía que, al retornar al estado más estable, emiten el exceso de energía en forma de radiaciones electromagnéticas de amplio espectro, incluyendo radiaciones en el rango ultravioleta (Solen, 2015).

Un plasma no térmico, ofrece alta selectividad y eficiencia energética en reacciones químicas. La aplicación del plasma eléctrico a presión atmosférica ofrece características que son atractivas para aplicaciones en química y disciplinas relacionadas. Esta tecnología, emerge como una oportunidad para el tratamiento de aguas, ya que permiten una intensificación significativa de los procesos químicos tradicionales, incrementos esenciales de su eficiencia, y a menudo la estimulación exitosa de reacciones químicas imposibles en la química convencional (Fridman, 2008; Jiang *et al.*, 2014). En este contexto, los antibióticos son fármacos de amplio uso en el mundo; su efecto contra microorganismos patógenos en animales y humanos, así como su uso para la preservación de alimentos, ha incrementado su producción y consumo, permitiendo grandes descargas sobre los cuerpos de agua con manifestaciones de resistencia microbiana en las zonas de estudio (Jiménez, 2011). Debido a su limitada biodegradabilidad y propiedades de adsorción, antibióticos como sulfametoxazol y trimetropina presentan baja remoción en plantas de tratamientos de aguas residuales convencionales (Correia y Marcano, 2015).

Desde tal perspectiva, en el presente estudio se considera al fármaco Soltrim (Trimetoprima/sulfametoxazol) como agente contaminante. Este fármaco está siendo investigado junto con varios más, respecto de la mejor forma de degradar en solución acuosa. En particular, en este trabajo se estudió el efecto en el cambio de toxicidad del fármaco Soltrim (Trimetoprima/sulfametoxazol) en solución acuosa, al ser expuesto a un plasma frío a presión atmosférica. El propósito de esta investigación es el de examinar experimentalmente como se reduce el grado de toxicidad con las características propias de cada tratamiento por plasma utilizado. Conseguir la disminución gradual del porcentaje de toxicidad en la solución de interés, permitirá conocer una metodología para el tratamiento mediante el uso de plasmas fríos de aguas residuales, con estas características. Las técnicas utilizadas para la degradación del fármaco o para específicamente generar el cambio de toxicidad en la solución de estudio, se detallan en la sección de metodología. Así mismo se presenta un esquema del dispositivo experimental implementado y las partes que lo conforman. La sección de resultados muestra mediante gráficos de bioensayos de toxicidad realizados con semillas de lechuga (*Lactuca sativa*) los porcentajes obtenidos del cambio generado. Estos cambios se expresan en términos de porcentaje de germinación, curvas de degradación, cambio de concentración y DQO. Finalmente en la sección de conclusiones se presentan las observaciones más relevantes pero no únicas de lo obtenido mediante cada estudio.

## 2. Metodología Experimental.

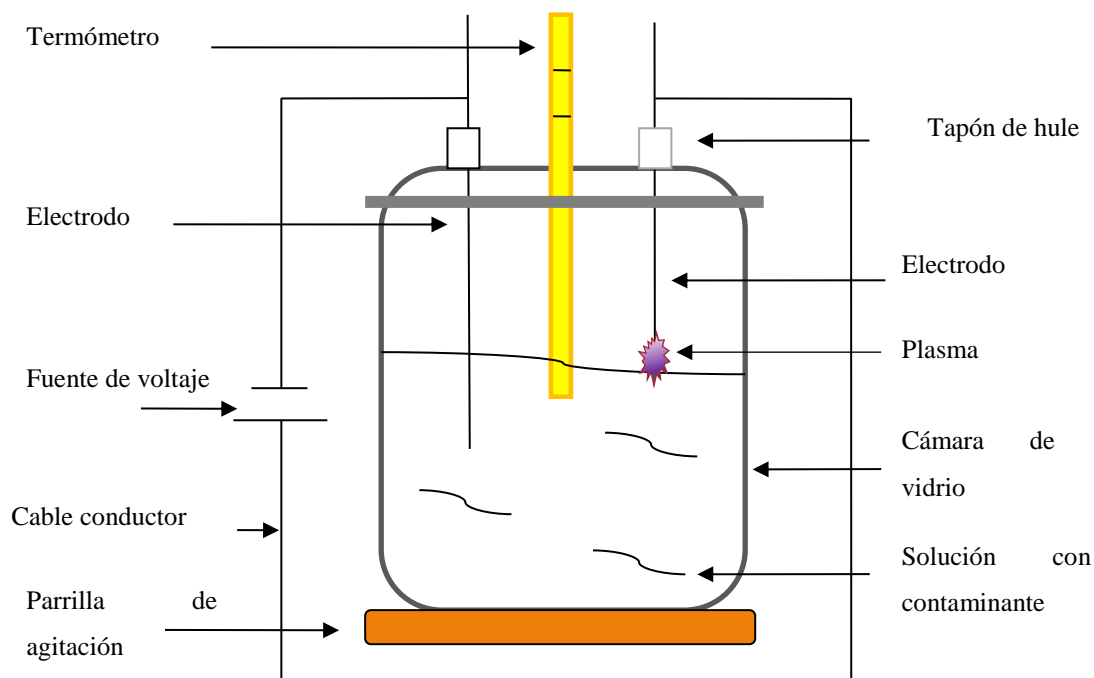
### Preparación de la solución de estudio

Se elaboró una solución madre cuya concentración fue de 12000 mg/L. Para ello se colocó una pastilla del fármaco Soltrim (480 mg: 80 mg de Trimetoprima, 400 mg de Sulfametoxazol) en 40 ml de agua destilada y se mantuvo en agitación hasta disolverse. Dado que el nivel de toxicidad era muy alto para la germinación de las semillas de lechuga, se realizó una segunda dilución a partir de la primera. Se aforaron 8.33 ml de la primera dilución del fármaco a 500 ml de agua destilada, quedando en una concentración final de 200 mg/L del fármaco. Esta fue la concentración con que se trabajó. El valor elegido de 200 mg/L responde al estudio de toxicidad que se realizó con semillas de lechuga. Valores mayores de concentración del fármaco no permite la germinación de semillas.

### Sistema Experimental

Para llevar a cabo el tratamiento por plasma se utiliza el dispositivo mostrado en la Figura 2.1. Este dispositivo consiste en una cámara de vidrio de 1000 ml de capacidad y dos electrodos de tungsteno colocados a través de una tapadera móvil situada en la parte superior de la cámara de reacción. Ambos electrodos están insertados en tapones de hule para evitar el movimiento. El extremo inferior de uno de los electrodos se coloca dentro de la solución a tratar, mientras que el extremo del electrodo restante (que es un electrodo ajustable en distancia) se encuentra al borde de esta sin tocarla. Es en este último en el que se lleva a cabo la generación de plasma. El sistema cuenta con un termómetro situado dentro de la solución con contaminante para verificar la temperatura mientras se lleva a cabo el tratamiento.

**Figura 2.1** Esquema del dispositivo experimental



*Fuente de Consulta: Imagen propia*

Colocada la solución en estudio dentro de la cámara de reacción, se cierra herméticamente y se fijan los parámetros de generación del plasma, para ello; se conecta el sistema y se ajustan los valores correspondientes de diferencia de potencial y corriente eléctrica en la fuente de alto voltaje (SPELLMAN SL600). Esto se hace para cada tratamiento (T1: Tratamiento en reposo, T2: Tratamiento con agitación constante). Se realizaron tres repeticiones para cada tratamiento. Los resultados finales que se presentan son el valor promedio de las medidas realizadas. Los parámetros para cada uno de los tratamientos se muestran en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Parámetros considerados para la realización del presente experimento

Tratamiento	Tiempo de exposición (minutos)	Concentración (mg/L)	Voltaje (V)	Corriente (mA)
T1	150	200	3000	30
T2	150	200	3000	30

Los parámetros mostrados en esta tabla son los utilizados para la realización de los experimentos de las dos soluciones en estudio. Volumen de solución utilizada: 500 ml.

### Toma de muestras y medidas de parámetros de interés

Colocada la solución en estudio dentro de la cámara de reacción, se aplica el tratamiento de plasma. Transcurridos 15 minutos de exposición de la solución al plasma se detiene el tratamiento y se procede a obtener una muestra para monitorear el cambio de toxicidad de la solución. Realizado lo anterior se reanuda la exposición de la solución al plasma no térmico repitiendo este procedimiento hasta alcanzar 150 minutos y concluir el experimento.

La DQO se mide al inicio y final de los tratamientos (Espectrofotómetro Hach DR 3900). Se utilizó el método de Hach y viales de alto rango (20 - 1500 mg / L). Todas las soluciones fueron hechas con productos químicos de grado analítico.

El cambio de toxicidad se determina en términos del porcentaje de germinación de semillas de lechuga (bioensayos de toxicidad) y la curva de calibración de concentración.

Para los bioensayos de toxicidad se hicieron tres repeticiones por cada tratamiento. Se utilizó un control negativo (agua destilada) y un control positivo (solución de Trimetoprima/sulfametoxazol a una concentración de 200 mg/L sin exponer al plasma).

Se utilizan semillas sin curar (sin fungicidas o plaguicidas) de lechuga de la especie *Lactuca Sativa*, con un porcentaje de germinación mayor al 90 %, y cajas Petri de 100 mm de diámetro con papel filtro (Whatman No. 3) (Sobrero *et al.*, 2004).

El porcentaje de degradación es calculado mediante la Ecuación 1.

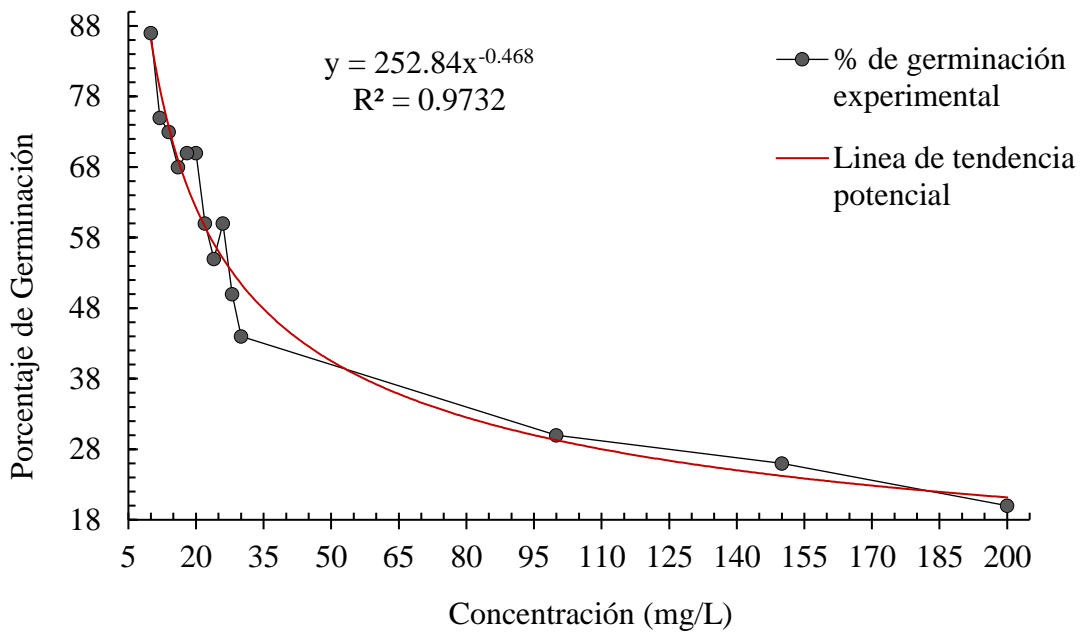
$$\% \text{ Degradación} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \% \quad (1)$$

Donde  $C$  es la concentración del fármaco de interés a un cierto tiempo de tratamiento y  $C_0$  es la concentración inicial del fármaco sin tratamiento. Los valores de porcentaje de germinación se relacionaron con las concentraciones del fármaco respectivas mediante una función potencial, obtenida a través de la curva de calibración, Ecuación 2.

$$y = 252.84x^{-0.468} \quad (2)$$

### Curva de calibración

En el Gráfico 2.1 se presenta la curva de calibración utilizada. Con esta es posible relacionar los valores del porcentaje de germinación de semillas de lechuga con las concentraciones en mg/L del contaminante Trimetoprima/sulfametoxazol en solución acuosa. Esta curva se obtuvo realizando 14 diferentes diluciones de una solución con concentración conocida del fármaco. En el Gráfico 2.1 se observa también la curva asociada al ajuste potencial de los valores obtenidos experimentalmente y cuya ecuación asociada es:  $y = 252.84x^{-0.468}$

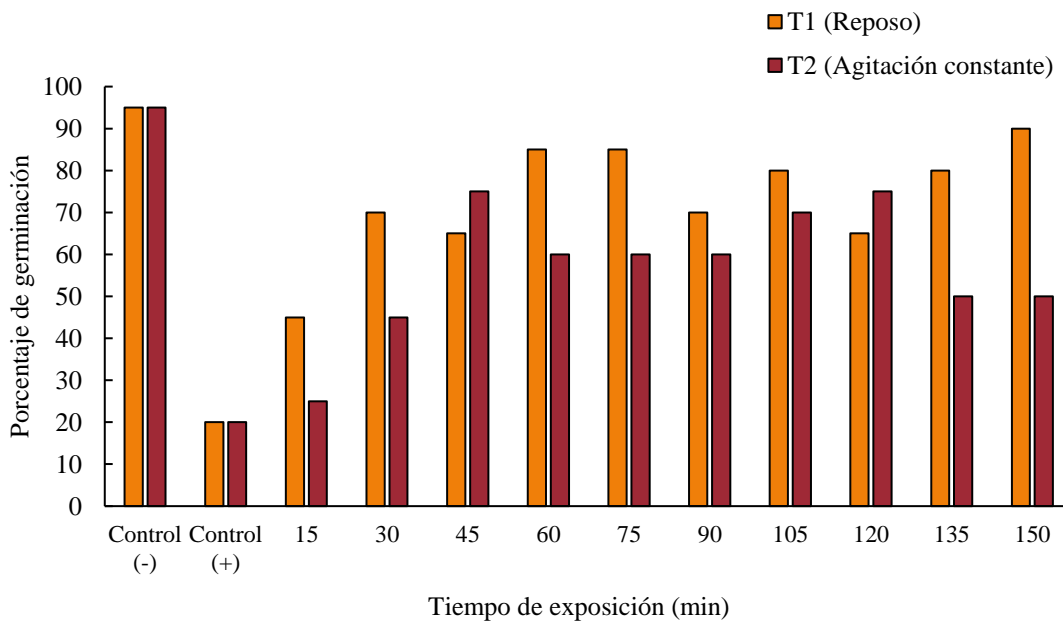
**Gráfico 2.1** Curva de calibración

Fuente de Consulta: Imagen Propia

### 3. Resultados y Discusión

#### Porcentaje de Germinación

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de los porcentajes de germinación para cada uno de los tratamientos en función del tiempo de exposición. Gráfico 2.2.

**Gráfico 2.2** Porcentaje de germinación

Fuente de Consulta: Imagen Propia

El control positivo indica que la solución de Trimetoprima/sulfametoxazol en solución acuosa es tóxica. Solo el 20% de las semillas germinaron en promedio para todas las muestras. Sin embargo, la toxicidad disminuye a medida que la solución se expone al plasma y con el paso del tiempo, ya sea en reposo o en agitación constante. En general el cambio del porcentaje de germinación es diferente para cada tratamiento. Se observa que a medida que aumenta el tiempo de exposición al plasma, el porcentaje de semillas germinadas aumenta hasta alcanzar un máximo.

Por otra parte, el control negativo asegura la viabilidad de germinación de las semillas utilizadas. En todos los experimentos germinaron entre el 90 y 100% de semillas hidratadas con agua destilada. En particular, para el tratamiento T1 el porcentaje máximo de germinación (90 %) se alcanza al minuto 150 de exposición, lo que equivale a una concentración del fármaco utilizado de 9.08 mg/L y corresponde a una degradación del 95 %. Sin embargo, es a partir del minuto 60 desde donde se obtienen valores mayores al 80 % de germinación (85 %). Estos valores son los que se podrían considerar como aceptables según los criterios preestablecidos de germinación (Iguales o mayores a 80 %) y corresponden a una concentración y degradación del fármaco respectivamente de 11.68 mg/L y 94 %.

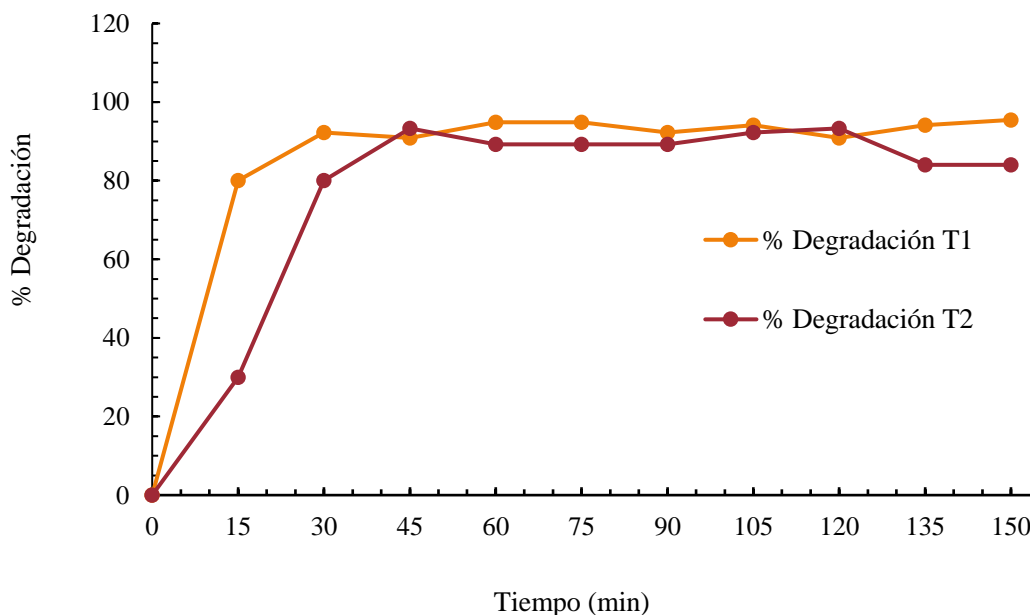
Para el tratamiento T2, el máximo valor alcanzado fue de 75 % al minuto 45, corresponde a una concentración de 13.40 mg/L y a una degradación del 93 %. Todos los demás valores están por debajo de este, pero por arriba del control positivo. Es decir, al igual que para el tratamiento en reposo, los valores de toxicidad disminuyen y por ende se podría decir que la concentración del fármaco en la solución también.

### Porcentaje de degradación

El Gráfico 2.3 muestra el comportamiento del porcentaje de degradación en función del tiempo de exposición de la muestra al plasma y las características de cada tratamiento (Reposo / Agitación constante). El porcentaje de degradación aumenta de manera específica a medida que el tiempo de exposición al plasma es mayor para cada tratamiento, así como en función del tratamiento.

Se observa que para ambos tratamientos el porcentaje de degradación es muy rápido en los primeros 30 minutos de exposición, alcanzando valores de 92 % y 80 %. El resto del tiempo de exposición el cambio del porcentaje de degradación se mantiene relativamente estable. De manera general, es el tratamiento en reposo (T1), el que muestra mayor eficiencia en la degradación durante la mayor parte del tiempo de exposición.

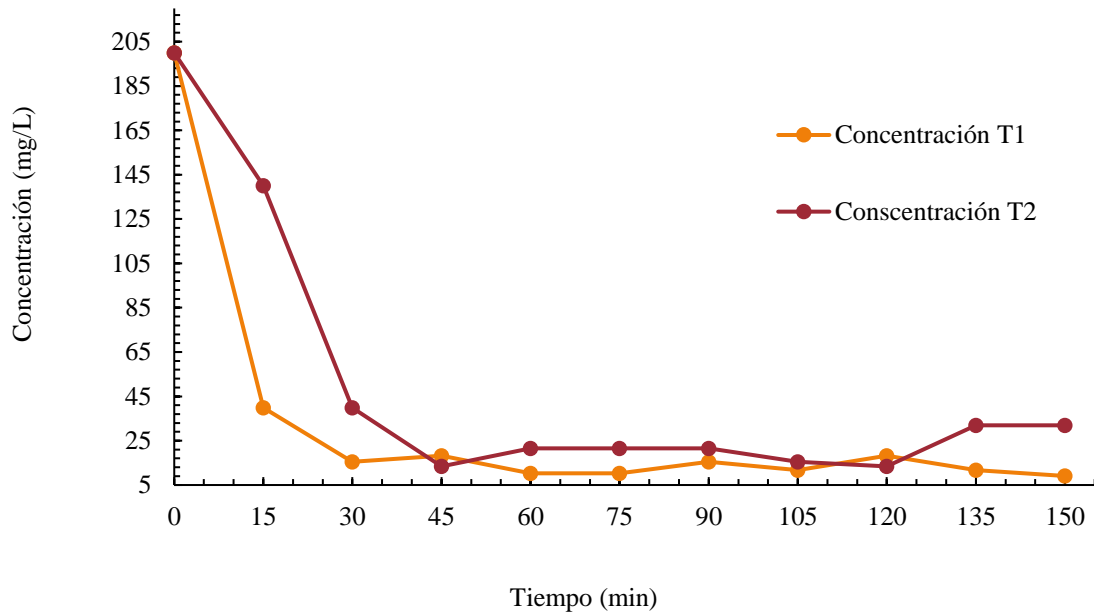
**Gráfico 2.3** Porcentaje de degradación



*Fuente de Consulta: Imagen Propia*

Utilizando la Ecuación 2 de la curva de calibración y los valores de porcentaje de germinación de semillas de lechuga obtenidos para cada tratamiento en los diferentes tiempos de exposición, es posible obtener la curva de concentración del fármaco Trimetoprima/sulfametoxazol en la solución de interés, como se muestra en el Gráfico 2.4.



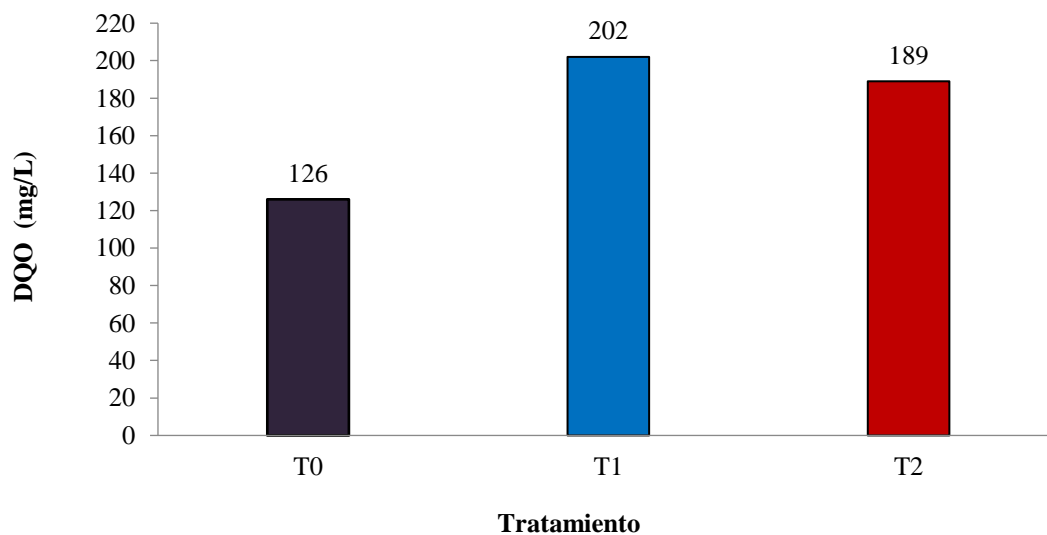
**Gráfico 2.4** Concentración del fármaco

*Fuente de Consulta: Imagen Propia*

En general, es en los primeros 30 y 45 minutos de exposición al plasma, donde de acuerdo con la ecuación de ajuste considerada para ambos tratamientos, la concentración del fármaco logra disminuir notoriamente. Disminuye de 200 mg/L a valores de 15.53 mg/L y 13.40 mg/L para el tratamiento T1 y T2 respectivamente. El resto del tiempo de exposición el cambio es mínimo en ambos tratamientos. Los valores de la concentración del fármaco determinados mediante la ecuación 2, tienen asociado un intervalo máximo de incertidumbre de  $\pm 10\%$ .

### **Demanda Química de Oxígeno**

En el Gráfico 2.5 se muestra el comportamiento de la demanda química de oxígeno de la solución de Trimetoprima/sulfametoxazol antes y después de ser sometida a un tratamiento de plasma. Los datos registrados corresponden al tiempo o intervalo final de cada tratamiento, es decir después de haber transcurrido 150 minutos de exposición al plasma. Los valores corresponden al promedio de las medidas realizadas de tres repeticiones experimentales.

**Gráfico 2.5** Demanda Química de Oxígeno

*Fuente de Consulta: Imagen Propia*

El valor de la DQO para la solución sin tratar (T0) es de 126 mg/L. Se observa que al finalizar los tratamientos se alcanzan valores de DQO de 202 mg/L y de 189 mg/L para los tratamientos en reposo y con agitación constante respectivamente.

En general, los valores de Demanda Química de Oxígeno aumentan en ambos tratamientos, obteniéndose un valor porcentual de aumento del 60 % y 50% aproximadamente, lo cual es negativo en términos de tratamiento de aguas. Esto puede ser debido a la transformación de los compuestos propios de la pastilla (tras su dilución y exposición al plasma) en compuestos intermediarios, los cuales requieren más oxígeno para oxidarse.

Con estos datos, los valores indican que el tratamiento menos negativo tomando en cuenta el aumento de DQO, es el tratamiento con agitación.

#### **4. Agradecimiento**

Los autores agradecen a la Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, por las facilidades proporcionadas para la realización de esta investigación.

#### **5. Conclusiones**

Se evaluó el cambio generado en una solución de Trimetoprima/sulfametoxazol expuesta a un plasma de aire a presión atmosférica respecto de la concentración y la toxicidad. Se hizo para la solución en reposo, así como en agitación constante y bajo las mismas condiciones de generación del plasma. Lo anterior se verificó mediante la evaluación de los valores de toxicidad y concentración; antes, durante y al finalizar el procedimiento experimental.

La demanda química de oxígeno para la solución tratada en reposo y con agitación constante mostró un aumento porcentual aproximado del 60 % y 50% respectivamente. Esto es debido a la transformación de los compuestos propios de la pastilla del fármaco utilizada tras su dilución y exposición al plasma.

En relación con la evaluación del cambio de toxicidad de la solución, se observó que conforme va aumentando el tiempo de exposición al plasma, también lo hace el porcentaje de germinación hasta llegar a un máximo para después decrecer. En particular, para el tratamiento en reposo el porcentaje máximo de germinación (90 %) se alcanzó al minuto 150 de exposición, lo que corresponde a 9.08 mg/L de concentración. Para el tratamiento con agitación constante el máximo valor alcanzado fue de 75 % al minuto 45 y corresponde a un valor de concentración de 13.40 mg/L. Para ambos tratamientos los valores de toxicidad disminuyen y por lo tanto la concentración del fármaco en la solución también

Se concluye que este procedimiento es una opción viable para disminuir la toxicidad y la concentración del fármaco de interés en la solución. Es decir, los plasmas no térmicos a presión atmosférica son una buena opción para el tratamiento de agua contaminada con el fármaco Trimetoprima/sulfametoxazol.

#### **Sugerencia de investigación**

Dados los valores de cambio (DQO en particular) en la solución de interés bajo el intervalo de tiempo realizado (150 min), se plantea la implementación de iguales experimentos a intervalos de tratamiento mayores (350 min). Así mismo, la utilización de valores generadores del plasma de mayor potencia eléctrica. Esto permitirá determinar cómo es el cambio de los valores de DQO en función del tiempo de exposición al tratamiento y de la potencia del plasma.

#### **6. Referencias**

Correia, A., Marcano, L. (2015). Presencia y eliminación de compuestos farmacéuticos en plantas de tratamientos de aguas residuales. Revisión a nivel mundial y perspectiva nacional. *Boletín de Malariología y salud ambiental*, 56 (1), 1-18

Cortés M., C., J., E., Gelover, S., L., G., Calderón, M., C., G., Montellano, P., L., Moeller, C., G., E., Linares, O., J., Solís, A., Y., Gómez, R., A. (2011). Residuos de tratamiento de emergentes: remoción de contaminantes emergentes de importancia sanitaria y ambiental; disminución del impacto sanitario y ambiental de los desechos generados (TC1104.1). *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)*.

Fridman, A. (2008). Plasma chemistry, Cambridge University Press.

García, G., C., Gortáres, M., P., Droguí, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción Emerging contaminants: effects and removal treatments. *Revista Química Viva*. 2, 96-105.

Gil, M., J., Soto, A., M., Usma, J., I., Gutiérrez, O., D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*. 7(2), 52-73.

Jaimés, U., J., A., Vera, S., J., A. (2020). Los contaminantes emergentes de las aguas residuales de la industria farmacéutica y su tratamiento por medio de la ozonización. *Informador Técnico*, 84(2), 249-263.

Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., Xue, Q. (2014). Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chemical Engineering Journal*, 236, 348-368.

Jiménez, C., C. (2011) Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de Investigación*, 8(2), 143-153.

NOM-003-SEMARNAT-1997. (1997). Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. *Sistema Integral de Normas y Evaluación de la Conformidad (SINEC)*. <https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/BusquedaNormas.xhtml>.

Orta, A., L. (2002). Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos. *Fitosanidad*, 6 (3), 55-62.

Patiño, Y., Díaz, E., Ordóñez, S. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas; tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(2), 1-20.

Ronald Soleno, W., R. (2015). Tecnologías no térmicas en el procesado y conservación de alimentos vegetales. Una revisión. *Revista colombiana de investigaciones agroindustriales*, 2, 73-84.

Sobrero MC and Ronco AE. (2004). Capítulo 4.4: Protocolos de Prueba. Bioensayo de Toxicidad Aguda con Semillas de Lechuga (*Lactuca sativa*). En: Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas. Estandarización, Intercalibración, Resultados y Aplicaciones. Gabriela Castillo editora. Edición conjunta IDRC, SEMARNAT, IMTA, México. 188 pp

### Capítulo 3 Determinación del tamaño de cristalito y densidad de defectos para grafito recuperado de pilas nuevas y usadas Zn-C

#### Chapter 3 Determining crystallite size and density of recovered graphite defects from new and used Zn-C batteries

MARTINEZ-GONZALEZ, Joel†, REYES-CONTRERAS, Delfino, VIGUERAS-SANTIAGO, Enrique y GARCÍA-OROZCO, Iván\*

*Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química. Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, 50120, Toluca, México, CP 50120, México*  
*Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ciencias, Campus 'El Cerrillo', Toluca, Estado de México, México.*

*Universidad Autónoma del Estado de México, Laboratorio de investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Km 14.5 Carretera Toluca – Atlacomulco, C.P. 50200, Toluca, Estado de México.*

ID 1<sup>er</sup> Autor: *Joel, Martínez-González* / **ORC ID:** 0000-0002-6582-8971, **CVU CONACYT ID:** 785526

ID 1<sup>er</sup> Coautor: *Delfino, Reyes-Contreras* / **ORC ID:** 0000-0002-6833-9161, **CVU CONACYT ID:** 290009

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *Enrique, Viguera-Santiago* / **ORC ID:** 0000-0001-9403-8808, **CVU CONACYT ID:** 25387

ID 3<sup>er</sup> Coautor: *Iván García-Orozco* / **ORC ID:** 0000-0003-0643-3109, **CVU CONACYT ID:** 37869

**DOI:** 10.35429/H.2021.13.18.27

J. Martínez, D. Reyes, E. Viguera e I. García

\*joelmartinez1223@gmail.com

J. Sierra, H. Mandujano, F. Anguebes y A. Mohamed (VV. AA.). Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Handbooks-TII-©ECORFAN-Mexico, 2021.

## Resumen

La espectroscopia Raman es uno de las técnicas de caracterización más utilizados para determinar las características estructurales de materiales basados en carbono. En este trabajo, se implementa el análisis Raman para cuantificar el tamaño de cristal y la densidad de defectos del grafito recuperadas de pilas nuevas (GPN) y usadas (GPO) de Zn-C marca Panasonic®. Los resultados revelaron una alta calidad para el grafito nuevo, al presentar baja relación de intensidad ( $I_D/I_G$ ) de 0.17, en contraste con la muestra GPO ( $I_D/I_G=0.69$ ). La alta intensidad de las bandas D' y D del espectro Raman de GPN, se asocian a imperfecciones en los bordes del grafito y en su estructura cristalina. El tamaño del cristalito calculado fue de 113 nm (GPN) y 27 nm (GPO), es probable que las reducciones en las dimensiones se deben a las reacciones electroquímicas de la pila. Se calculó la densidad de defectos ( $\eta_D$ ), el cual fue  $4.88 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  para la muestra GPN y de  $19.81 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  para GPO. El diminuto tamaño del cristalito de la muestra de grafito gastado (GPO), puede ser implementado en la síntesis de nanoestructuras de carbono, dado que facilita la reducción del tamaño de partícula por medios mecánicos.

## Espectroscopia Raman, Grafito recuperado, Tamaño de Cristal y Defectos Estructurales

### Abstract

Raman spectroscopy is one of the most widely used characterization techniques to determine the structural characteristics of carbon-based materials. In this work, Raman analysis is implemented to quantify the crystal size and density of graphite defects recovered from new (GPN) and used (GPO) batteries of Panasonic® brand Zn-C. The results revealed a high quality for the new graphite, presenting a low intensity ratio ( $I_D / I_G$ ) of 0.17, in contrast to the GPO sample ( $I_D / I_G = 0.69$ ). The high intensity of the D 'and D bands of the GPN Raman spectrum are associated with imperfections in the edges of the graphite and in its crystalline structure. The calculated crystallite size was 113 nm (GPN) and 27 nm (GPO), it is likely that the reduction in dimensions is due to the electrochemical reactions of the cell. The density of defects ( $\eta_D$ ) was calculated, which was  $4.88 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  for the GPN sample and  $19.81 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  for GPO. The tiny size of the crystallite of the spent graphite (GPO) sample can be implemented in the synthesis of carbon nanostructures, since it facilitates the reduction of the particle size by mechanical milling.

## Raman Spectroscopy, Recovered Graphite, Crystal Size and Structural Defects

### 1. Introducción

Las diversas necesidades del ser humano y la constante búsqueda de mejorar su calidad de vida por medio de la tecnología, ha provocado un aumento en el consumo de productos electrónicos a nivel global. Los artículos electrónicos dependen en gran medida de dispositivos de almacenamiento de energía portátiles, como las pilas primarias y secundarias. El tiempo de vida de las pilas es muy corto, por ende, su consumo es más frecuente; se estima que en 2020 se desecharon más de 80 billones de unidades en todo el mundo (Alcaraz *et al.*, 2020). Estos residuos, considerados peligrosos debido a sus componentes, se convierten en un problema medioambiental, dado que la mayoría de los dispositivos son depositados en vertederos clandestinos o se incineran (Sunaina *et al.*, 2021). El exceso de desechos de pilas se puede visualizar como una fuente abundante de recursos minerales, debido que las pilas contienen materiales útiles como Zn, Mn, Fe y C; algunas veces, las pilas contienen metales pesados como cadmio, plomo y mercurio (Hu *et al.*, 2021). La mayoría de estos componentes se reciclan y reutilizan, sin embargo, las barras de grafito, en particular, se incineran durante el proceso de pirometalurgia (Mocellin *et al.*, 2017), debido que se considera como material poco rentable. Lo anterior vuelve fundamental el conocer las características del electrodo de grafito, con el objetivo de promover alguna ruta para su aprovechamiento.

Existen pocos reportes sobre la caracterización, la reutilización y la aplicación de los electrodos de grafito recuperados en el área de materiales. Prakoso y colaboradores, por ejemplo, reportaron la síntesis de grafeno por el método de exfoliación electroquímica utilizando barras de grafito recuperado como materia prima (Prakoso *et al.*, 2020). De igual forma, Vadivel indujo la formación de láminas de grafeno con el grafito reciclado de pilas (Vadivel *et al.*, 2020). En trabajos recientes, Martínez-González y colaboradores, reportaron la formación de nanocintas de grafeno por medio de molienda mecánica, empleando barras de grafito gastadas de la marca Panasonic® como materia prima (Martínez-González *et al.*, 2021).

En los trabajos reportados hasta el momento, no se ha realizado un análisis sobre los defectos que se inducen en las barras de grafito posterior a su ciclo de vida. Este hecho, se identifica como un área de oportunidad, por tal motivo, en el presente trabajo se reportan las características estructurales (densidad de defectos, distancia entre los defectos y el tamaño del cristalito) de grafito extraído de pilas usadas (GPO), así como las correspondientes a las barras de grafito de pilas nuevas (GPN). El análisis se realizó mediante espectroscopia Raman. A partir de los espectros Raman, se determinó la existencia de una mayor concentración de enlaces  $sp^3$  en el grafito usado, mientras que, en el grafito nuevo, el análisis de la señal Raman indicó una alta calidad estructural del material.

## 2. Descripción del método

### Obtención de las barras de grafito

Las pilas Panasonic® usadas se obtuvieron del centro de acopio de la Universidad Autónoma del Estado de México; las pilas nuevas se adquirieron en el centro comercial. Las pilas nuevas y usadas Zn-C se desarticulaban de forma manual con una pinza mecánica; se separaron en sus componentes, entre ellos, cartucho de Zinc, aislantes (cartulina de papel y plásticos), tapas metálicas (hierro), pasta negra (mezcla de óxido de manganeso III y grafito) y la barra de grafito (BG). Los electrodos de grafito nuevos (GPN) y usados (GPO), se pulverizaron por separado en un mortero de Agata. Los polvos obtenidos se almacenaron en viales de vidrio para su transporte y posterior procesamiento.

### Caracterización por Espectroscopía Raman

El análisis Raman de las muestras obtenidas se realizó mediante un microscopio Raman Horiba Jobin-Yvon, modelo XPLORA-PLUS. Se utilizó un láser de longitud de onda de 533 nm como fuente de excitación y una potencia nominal de 0.2 mW. El haz láser se dirigió y enfocó sobre las muestras con un objetivo de 50 X, que también sirvió para recoger la luz dispersada y dirigirla a un dispositivo de carga acoplada (CCD). Se utilizó una rejilla de 1200 líneas/mm y se promediaron 100 adquisiciones con un tiempo de exposición de 1 s. La resolución espectral del sistema Raman fue de  $2.85\text{ cm}^{-1}$ . La señal Raman se registró en el intervalo de número de onda de 1000 a  $3600\text{ cm}^{-1}$  para todas las muestras.

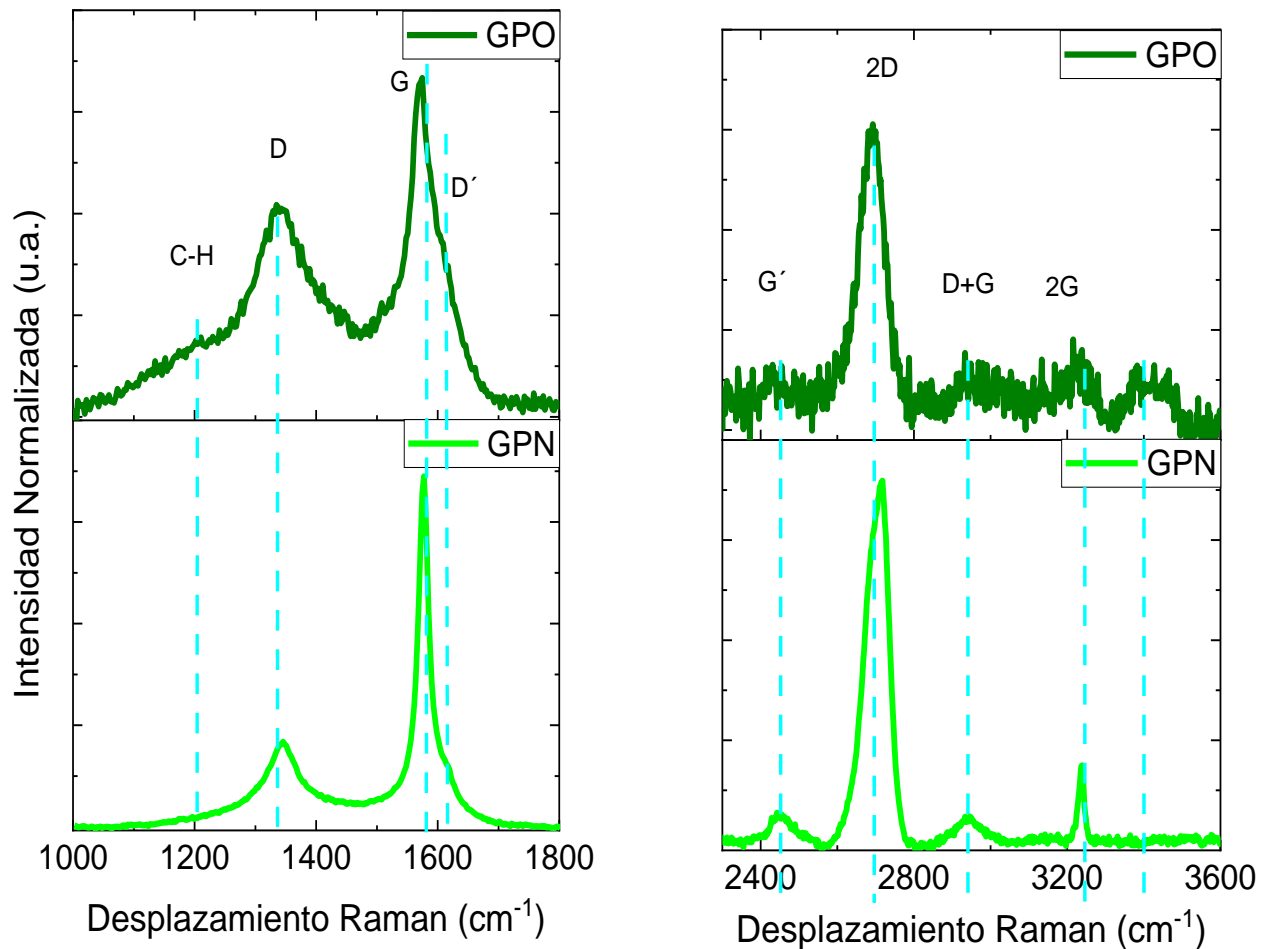
## 3. Resultados

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva, utilizada para analizar e identificar las características topológicas y estructurales de una gran cantidad de materiales. Diferentes tipos de nanoestructuras de carbono (grafeno, nanotubos de carbono, fullerenos, etc.) han sido descritas mediante dicha técnica, identificándose las bandas Raman que les caracterizan. Existen pocos reportes sobre el estudio de la existencia de defectos estructurales presentes en electrodos de grafito recuperados de dispositivos de almacenamiento de energía. El análisis realizado implicó la obtención de espectros Raman del carbono extraído de pilas sin usar (GPN) y su comparación con los correspondientes obtenidos de pilas usadas (GPO). En la Figura 3.1 se muestran los espectros Raman obtenidos de  $1000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ; para una mejor visualización se han dividido en 2 regiones, de  $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  y de  $2300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ . El espectro inferior (verde claro), corresponde a la muestra GPN, mientras que el superior (verde oscuro) corresponde al ejemplar GPO. En ambos espectros se identifican las bandas Raman que caracterizan a los materiales de carbono, es decir, las bandas D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ), D' ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) y 2D ( $2680\text{ cm}^{-1}$ ) (Rosenburg et al., 2018), (Omar et al., 2020).

La banda D está relacionada con defectos estructurales presentes en el material (Saiful Badri et al., 2017) y, de acuerdo con Sharma et al., la banda D se relaciona con vacancias en el material, límites de grano y los bordes presentes en las capas del grafito (Sharma et al., 2021). La banda G se asocia con los átomos de carbono hibridados  $sp^2$  (Kasztelan et al., 2021). Malekpour señala que la banda D' corresponde al proceso resonante intra-valle (Malekpour & Balandin, 2018), así mismo, Karikalan menciona que la banda D' se presenta cuando hay bordes desordenados en el grafito (Karikalan et al., 2019). El perfil G\* se atribuye a la morfología altamente desordenada de la hibridación  $sp^3$  de carbono amorfo hibridado (Li et al., 2018). Se sabe que la banda 2D aparece debido a una dispersión de intervalo de doble resonancia (Yogesh et al., 2020). La banda D+G es un armónico de la banda D (Li et al., 2018), al igual que el perfil D, se debe a defectos activos en la estructura del grafito (Seehra et al., 2017).

Como puede verse en la Figura 3.1, existe una gran diferencia en los espectros Raman de primer orden entre ambas muestras. La primera discrepancia, visible a simple vista, es la anchura de las bandas D y G del espectro GPO; su intensidad indica una fuerte transición de átomos de carbono hibridados de  $sp^2$  a  $sp^3$ . La segunda diferencia es el surgimiento de la banda C-H para GPO, a aproximadamente  $1200\text{ cm}^{-1}$ , que demuestra la presencia de enlaces de carbono-hidrógeno. Aparentemente, la banda G se percibe más ancha, sin embargo, lo que ocurre es que la banda D' en realidad aumenta su amplitud, ocasionada por el aumento en el grado de desorden del material. La región de segundo orden se podría visualizar sin cambios aparentes en la posición de las bandas Raman, sin embargo, presentaron pequeñas variaciones en intensidad y anchura, como se puede observar en las Tablas 3.1 y 3.2.

**Figura 3.1** Espectros Raman de la región de primer y segundo orden de las muestras de grafito GPO y GPN

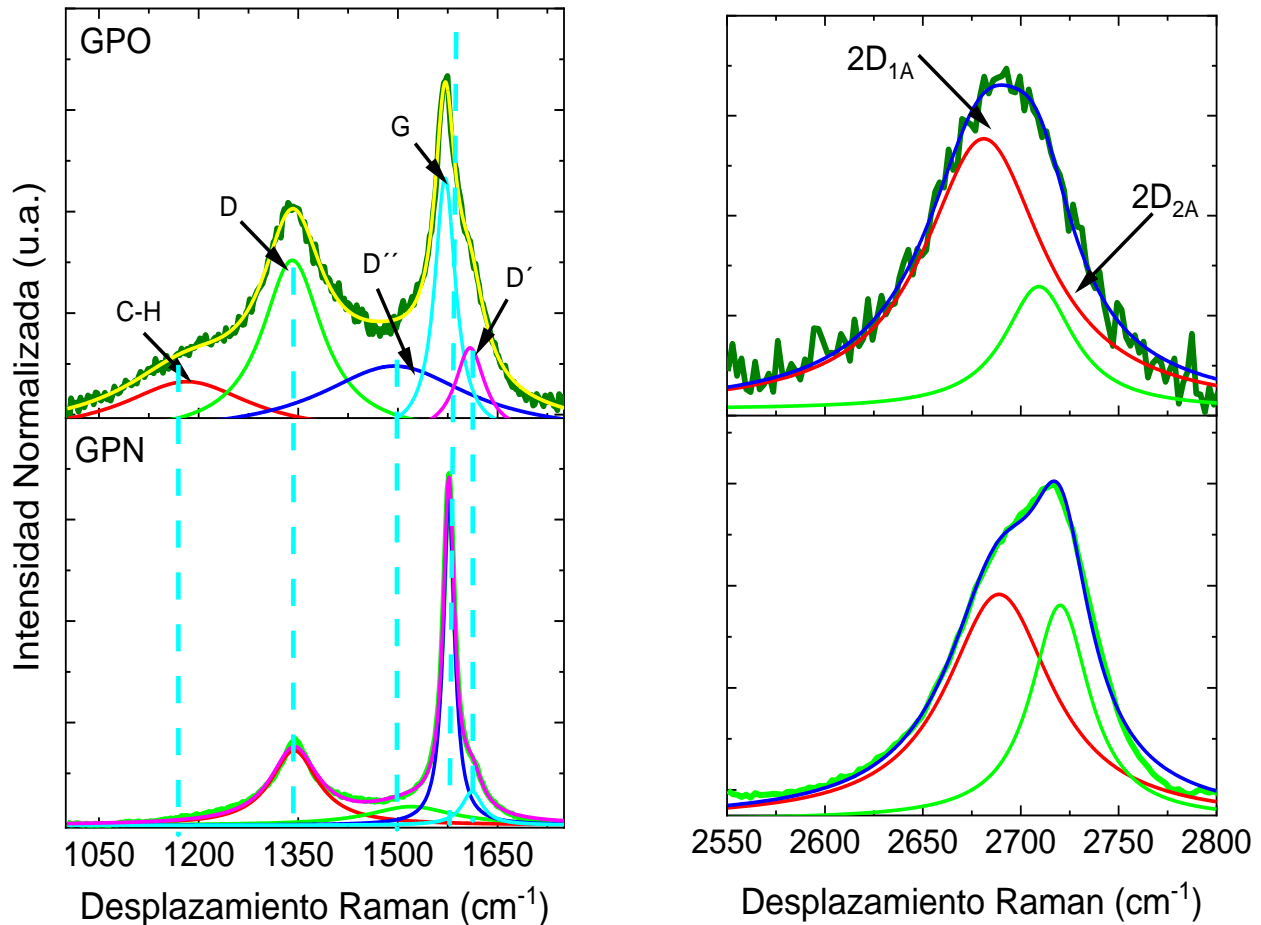


Cuando la banda D tiene un corrimiento hacia números de onda menores, (hacia el rojo), se ha establecido que el material carbónico experimenta un aumento en el desorden (Abraham *et al.*, 2014). Nakagawa reportó que, si las bandas G y 2D sufren un corrimiento hacia frecuencias más bajas, se puede asociar con mecanismos de dopaje del material, así como a efectos de deformación (Nakagawa *et al.*, 2021). Labunov y colaboradores, han reportado que un desplazamiento de la banda G hacia la región de alta frecuencia, es un indicativo de que existen defectos considerables en la estructura del óxido de grafito (Labunov *et al.*, 2017).

La posición, ancho e intensidad de las bandas Raman se determinan con precisión por medio del proceso de deconvolución, al ajustar las bandas Raman con curvas de Lorentz; los resultados de las muestras GPN y GPO están contenidos en la Figura 3.2. Los detalles del ajuste se pueden observar en las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3. La región de primer orden de la muestra GPO, se ajustó a 5 curvas de Lorentz, que pueden identificarse como las bandas Raman D ( $1341\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1571\text{ cm}^{-1}$ ), y D\* ( $1150\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ), también conocida como C-H, así como D'' ( $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ ) y D' ( $1609\text{ cm}^{-1}$ ) (Lim *et al.*, 2021). El ajuste de la muestra GPN permitió identificar 4 picos; puede observarse que esta carece del pico D\*. La banda D'' se debe a la densidad de fonones asociados con el tamaño finito del cristalito, a las vibraciones del carbono hidrogenado (C-H) y a los defectos tipo salto (Tene *et al.*, 2021), así como al desorden de los materiales carbonosos (Messina, 2021)

La deconvolución de la banda 2D (región de segundo orden), se muestra en la Figura 3.2, revelando 2 sub-bandas localizadas en 2689 ( $2D_{1A}$ ) y 2720  $\text{cm}^{-1}$  ( $2D_{2A}$ ) para GPN, estas bandas son típicas del grafito. En las sub-bandas de la muestra GPO se observa un incremento en intensidad y anchura, esto señala un aumento en el grado de defecto en las láminas apiladas.

**Figura 3.2** Deconvolución de los espectros Raman del grafito recuperado de pila nueva y usada



**Tabla 3.1** Intensidad de las bandas Raman de GPN y GPO

Muestra	Intensidad de las bandas Raman								
	C-H	D	D''	G	D'	2D <sub>1A</sub>	2D <sub>2A</sub>	2D	D+G
GPN	0	0.16	0.05	0.93	0.09	0.26	0.25	0.40	0.03
GPO	0.16	0.53	0.20	0.77	0.26	0.24	0.10	0.28	0.07

**Tabla 3.2** Ancho completo a la mitad máxima de las bandas Raman de los ejemplares

Muestra	FWHM de las bandas Raman								
	C-H	D	D''	G	D'	2D <sub>1A</sub>	2D <sub>2A</sub>	2D	D+G
GPN	0	86	156	20	37	74	43	75	90
GPO	235	111	274	38	54	66	36	82	90

**Tabla 3.3** Posición de los perfiles Raman tras el proceso de ajuste mediante curvas de Lorentz

Muestra	Posición de las bandas Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )								
	C-H	D	D''	G	D'	2D <sub>1A</sub>	2D <sub>2A</sub>	2D	D+G
GPN	---	1343	1519	1576	1611	2689	2720	2704	2936
GPO	1182	1341	1495	1571	1609	2681	2709	2689	2930

Los rasgos distintivos de las bandas Raman, ancho, intensidad, y posición, proporcionaron información sobre las características estructurales del tipo de carbón. De las bandas Raman, es posible extraer información adicional al realizar una combinación entre sus intensidades. A continuación, se abordarán las 5 relaciones de intensidades implementadas en el análisis de materiales de carbono y la información que se extrae de dicho análisis.



La primera y más conocida, es la relación de intensidades entre las bandas D y G, que se asocia con la calidad del material, es decir, se relaciona con la densidad de defectos del grafito (Lee et al., 2017). En algunos reportes, se ha utilizado la relación  $I_D/I_G$  como una herramienta para identificar los tipos de óxidos del grafeno; cuando la relación  $I_D/I_G$  se encuentra entre 0.67-1.4, es un indicativo de la formación de óxido de grafeno, pero si los valores están entre 0.91-1.9, señala la presencia de óxido de grafeno reducido (Wróblewska et al., 2017). En la Tabla 3.4 se muestran las diferentes relaciones de intensidades de las bandas Raman de las muestras GPN y GPO; se puede observar que el grafito recuperado de pilas nuevas presenta una baja relación  $I_D/I_G$ , 0.17, lo que indica una alta calidad en la estructura cristalina del material. En el caso de la muestra GPO, se tiene una relación de intensidades  $I_D/I_G$  de 0.69, lo que demuestra un alto grado de desorden en la estructura y, de acuerdo con lo reportado por Wróblewska et al., la relación  $I_D/I_G=0.69$  se encuentra dentro de los valores que caracterizan al óxido de grafeno, por lo tanto, se puede asumir que las barras de grafito se oxidan durante su descarga.

La segunda relación es entre las bandas 2D y G,  $I_{2D}/I_G$ , que se asocia con el número de láminas de grafeno (Rawat et al., 2020), las cuales pueden ser de una, dos, tres, y múltiples capas, reportadas en 1.6, 0.8, 0.3 y 0.07, respectivamente (Songkeaw et al., 2019). Entre mayor sea el número de capas el valor de la relación  $I_{2D}/I_G$  disminuye (Vyshkvorkina et al., 2021). En la Tabla 3.4 se aprecia que las muestras GPN y GPO tienen una  $I_{2D}/I_G$  de 0.43 y 0.36, ambos parámetros se encuentran entre los valores del grafito de múltiples capas, según lo reportado por (Vyshkvorkina et al., 2021). La tercera es la relación  $I_D/I_D'$ , que permite distinguir los tipos de defectos presentes en las barras de grafito. Se pueden detectar, a través de este análisis, tres tipos de defectos; el primero es debido a átomos de carbono hibridado  $sp^3$ , donde el valor de la relación  $I_D/I_D'$  tiene que ser mayor a 7; el segundo es por vacancias ( $I_D/I_D' < 7$ ), y el tercero se asocia a defectos en los bordes y entre los límites de grano, aquí, se cumple que  $0.54 < I_D/I_D' > 3.4$  (Morsin et al., 2017), (Rao et al., 2017), (Lobach et al., 2017). Los valores para GPN y GPO son de 1.80 y 2.03, respectivamente (ver Tabla 3.4), lo que indica la presencia de defectos entre los bordes de grano del grafito; además, puede deberse a la presencia de enlaces en los límites de grano, con impurezas.

**Tabla 3.4** Relación de intensidades de las diversas bandas Raman

Muestra	Relación de Intensidades				
	$I_D/I_G$	$I_D/I_D'$	$I_{2D}/I_D$	$I_{2D}/I_G$	$I_{2D}/I_{D+G}$
GPN	0.17	1.80	2.5	0.43	13.33
GPO	0.69	2.03	0.53	0.36	4

La cuarta relación es entre las bandas 2D y D, que está asociada con la cantidad de átomos de carbono hibridados  $sp^2$ , (Labunov et al., 2017). Los valores obtenidos de ambas muestras fueron de 2.5 y 0.53 para GPN y GPO, que puede interpretarse como sigue; en el caso GPN la barra de grafito, tenía una mayor concentración de C- $sp^2$ , pero al agotarse la pila, se induce un proceso de exfoliación, alterando con ello la hibridación, formando más C- $sp^3$ .

Existen pocos reportes en la literatura donde hace mención sobre la relación  $I_{2D}/I_{D+G}$  (quinta relación); Gai y colaboradores, utilizaron dicha relación para conocer el orden estructural del C aromático de materiales de carbono (Gai et al., 2019). Otros autores, como Meng y colegas, indican que  $I_{2D}/I_{D+G}$ , puede ser empleada como un parámetro de la calidad en la configuración electrónica (hibridación  $sp^2$ ), que se observa como un aumento en su valor al mejorarse dicha calidad (Qin et al., 2014), (Xu & Cheng, 2013). Las muestras reportadas, presentan una relación  $I_{2D}/I_{D+G}$  de 13 para GPN y 4 para GPO, esto quiere decir que las configuraciones electrónicas de la barra de grafito en pilas usadas tienen mala calidad, es decir, presenta más hibridación  $sp^3$ , contrario a lo que se observa en la muestra GPN, que tiene un mayor número de átomos hibridados  $sp^2$ .

Además de la información adicional que se puede obtener del análisis de las relaciones de intensidades, se puede calcular el tamaño promedio del cristalito del grafito mediante la ley de Tuinstra-Koenig (Krishna et al., 2017), (Yan et al., 2020), que utiliza como base la relación de intensidades  $I_D/I_G$ , como se aprecia en la siguiente ecuación:

$$L_a \text{ (nm)} = 2.4 \times 10^{-10} * \lambda_L^4 * \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (1)$$

donde  $\lambda_L$  es la longitud de onda de excitación del láser,  $I_D$  e  $I_G$  son las intensidades de las bandas D y G. El tamaño calculado del cristalito es de 113 y 27 nm (ver Tabla 3.5) para GPN y GPO, respectivamente. El tamaño del cristalito se redujo después de finalizar la vida útil de la pila.

De igual forma, a partir de la relación de intensidades  $I_D/I_G$ , se puede conocer la distancia promedio entre los defectos puntuales ( $L_D$ ) y la densidad de defectos ( $n_D$ ) a partir de las ecuaciones 2 y 3 (Sharma *et al.*, 2021).

$$L_D^2(\text{nm})^2 = (1.8 \pm 0.5) * 10^{-9} * \lambda_L^4 * \left(\frac{I_G}{I_D}\right)^{-1} \quad (2)$$

$$n_D(\text{cm})^{-2} = \left(\frac{(1.8 \pm 0.5) * 10^{22}}{\lambda_L^4}\right) * \left(\frac{I_D}{I_G}\right) \quad (3)$$

Los valores calculados para  $L_D$  y  $n_D$ , pueden observarse en la Tabla 3.5, para  $L_D$  se obtuvieron valores de 1083 nm (GPN) y 267 nm (GPO). Dichos valores indican que el grafito GPO, la distancia entre defectos son más cortos que el grafito inicial, es posible que este hecho se pueda atribuir a las sales inorgánicas que contiene la pila, dado que las sales pueden producir la exfoliación (Parvez *et al.*, 2014). Lo anterior se corrobora al obtener la densidad de defectos en ambas muestras, que es mayor por un orden de magnitud en la muestra GPO con respecto a GPN.

**Tabla 3.5** Tamaño de cristal, densidad de defectos y distancia entre defectos de las muestras de estudio.

Muestra	Distancia promedio entre defectos (nm <sup>2</sup> )	Densidad de defectos (cm <sup>-2</sup> )	Tamaño de cristal (nm)
GPN	1083	$4.88 \times 10^{10}$	113
GPO	267	$19.81 \times 10^{10}$	27

#### 4. Conclusiones

En este trabajo se ha presentado el análisis Raman de barras de grafito recuperado de pilas nuevas y usadas. Se estudió la posición, ancho e intensidad de las bandas Raman, para conocer y cuantificar el grado de desorden y el tamaño del cristal de los materiales de carbono. Se encontró que las GPO tienen un mayor desorden en su red cristalina al presentar una densidad de defectos ( $19.81 \times 10^{10}$ ), que es cuatro veces mayor al de la muestra GPN. El tamaño de cristal calculado fue de 27 nm para GPO. Se asume que las vacancias, defectos en los bordes, así como la transición de átomos hibridados  $sp^2$  a  $sp^3$ , se indujo por las reacciones electroquímicas durante el proceso de descarga. El conocer las propiedades estructurales del grafito recuperado de pilas, podría ser de utilidad para su implementación en la producción de nanomateriales basados en carbono utilizando dicho material como elemento de partida.

#### 5. Agradecimientos

Esta investigación fue posible gracias a la beca CONACyT con número 751847 y al proyecto de Ciencias Básicas A1-S-33899 “Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de nano islas de cobre y oro sometidas a tratamientos térmicos”

#### 6. Referencias

- Abraham, S., Ciobota, V., Srivastava, S., Srivastava, S. K., Singh, R. K., Dellith, J., Malhotra, B. D., Schmitt, M., Popp, J., & Srivastava, A. (2014). Mesoporous silica particle embedded functional ngraphene oxide as an efficient platform for urea biosensing. *Analytical Methods*, 6(17), 6711-6720. <https://doi.org/10.1039/C4AY01303D>
- Alcaraz, L., Jiménez-Relinque, E., Plaza, L., García-Díaz, I., Castellote, M., & López, F. A. (2020). Photocatalytic Activity of  $Zn_xMn_{3-x}O_4$  Oxides and ZnO Prepared From Spent Alkaline Batteries. *Frontiers in Chemistry*, 8, 661. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00661>

- Gai, L.-X., Wang, W.-Q., Wu, X., Su, X.-J., & Yang, F.-C. (2019). NIR absorbing reduced graphene oxide for photothermal radiotherapy for treatment of esophageal cancer. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, *194*, 188-193. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.03.014>
- Hu, X., Robles, A., Vikström, T., Väänänen, P., Zackrisson, M., & Ye, G. (2021). A novel process on the recovery of zinc and manganese from spent alkaline and zinc-carbon batteries. *Journal of Hazardous Materials*, *411*, 124928. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124928>
- Karikalan, N., Elavarasan, M., & Yang, T. C. K. (2019). Effect of cavitation erosion in the sonochemical exfoliation of activated graphite for electrocatalysis of acebutolol. *Ultrasonics Sonochemistry*, *56*, 297-304. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.025>
- Kasztelan, M., Słoniewska, A., Gorzkowski, M., Lewera, A., Pałys, B., & Zoladek, S. (2021). Ammonia modified graphene oxide – Gold nanoparticles composite as a substrate for surface enhanced Raman spectroscopy. *Applied Surface Science*, *554*, 149060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149060>
- Krishna, R., Wade, J., Jones, A. N., Lasithiotakis, M., Mummery, P. M., & Marsden, B. J. (2017). An understanding of lattice strain, defects and disorder in nuclear graphite. *Carbon*, *124*, 314-333. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.070>
- Labunov, V. A., Tabulina, L. V., Komissarov, I. V., Grapov, D. V., Prudnikova, E. L., Shaman, Yu. P., Basaev, S. A., & Pavlov, A. A. (2017). Features of the reduction of graphene from graphene oxide. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, *91*(6), 1088-1092. <https://doi.org/10.1134/S0036024417060140>
- Lee, T., Mas'ud, F. A., Kim, M. J., & Rho, H. (2017). Spatially resolved Raman spectroscopy of defects, strains, and strain fluctuations in domain structures of monolayer graphene. *Scientific Reports*, *7*(1), 16681. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16969-z>
- Li, X., Liu, Y., Zeng, Z., Wang, P., Fang, Y., & Zhang, L. (2018). Investigation on tip enhanced Raman spectra of graphene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *190*, 378-382. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.069>
- Lim, S., Park, H., Yamamoto, G., Lee, C., & Suk, J. W. (2021). Measurements of the Electrical Conductivity of Monolayer Graphene Flakes Using Conductive Atomic Force Microscopy. *Nanomaterials*, *11*(10), 2575. <https://doi.org/10.3390/nano11102575>
- Lobach, A. S., Kazakov, V. A., Spitsyna, N. G., Baskakov, S. A., Dremova, N. N., & Shul'ga, Yu. M. (2017). Comparative study of graphene aerogels synthesized using sol-gel method by reducing graphene oxide suspension. *High Energy Chemistry*, *51*(4), 269-276. <https://doi.org/10.1134/S0018143917040105>
- Malekpour, H., & Balandin, A. A. (2018). Raman-based technique for measuring thermal conductivity of graphene and related materials. *Journal of Raman Spectroscopy*, *49*(1), 106-120. <https://doi.org/10.1002/jrs.5230>
- Martínez-González, J., Reyes-Contreras, D., Viguera-Santiago, E., Patiño-Carachure, C., Reyes-Esqueda, J. A., Castrejón-Sánchez, V. H., & García-Orozco, I. (2021). Mechano-synthesis of graphene nanoribbons from waste zinc-carbon batteries. *Carbon Letters*. <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00279-6>
- Messina, M. M. (2021). *Síntesis de grafeno 3D* [Tesis, Universidad Nacional de La Plata]. <https://doi.org/10.35537/10915/118963>
- Mocellin, J., Mercier, G., Morel, J. L., Charbonnier, P., Blais, J. F., & Simonnot, M. O. (2017). Recovery of zinc and manganese from pyrometallurgy sludge by hydrometallurgical processing. *Journal of Cleaner Production*, *168*, 311-321. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.003>
- Morsin, M., Isaak, S., Morsin, M., & Yusof, Y. (2017). Characterization of Defect Induced Multilayer Graphene. *International Journal of Electrical and Computer Engineering (IJECE)*, *7*(3), 1452-1458.

- Nakagawa, K., Satoh, K., Murakami, S., Takei, K., Akita, S., & Arie, T. (2021). Controlling the thermal conductivity of multilayer graphene by strain. *Scientific Reports*, *11*(1), 19533. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-98974-x>
- Omar, H., Malek, N. S. A., Sulimai, N. H., Khusaimi, Z., Abdullah, S., Rusop, M., & Asli, N. A. (2020). The effect of ball milling speed to the synthesis of graphite particle from local coconut shell charcoal via top down approach. *AIP Conference Proceedings*, *2306*(1), 020031. <https://doi.org/10.1063/5.0033139>
- Prakoso, B., Ma, Y., Stephanie, R., Hanif Hawari, N., Suendo, V., Judawisastra, H., Zong, Y., Liu, Z., & Sumboja, A. (2020). Facile synthesis of battery waste-derived graphene for transparent and conductive film application by an electrochemical exfoliation method. *RSC Advances*, *10*(17), 10322-10328. <https://doi.org/10.1039/D0RA01100B>
- Qin, M.-M., Ji, W., Feng, Y.-Y., & Feng, W. (2014). Transparent conductive graphene films prepared by hydroiodic acid and thermal reduction. *23*(2), 028103. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/2/028103>
- Rao, A., Raj, A. M., & Manoj, B. (2017). Extraction and characterization of preformed mixed phase graphene sheets from graphitized sub-bituminous coal. *Asian J Chem*, *29*, 2425-2428.
- Rawat, P. S., Srivastava, R. C., Dixit, G., & Asokan, K. (2020). Structural, functional and magnetic ordering modifications in graphene oxide and graphite by 100 MeV gold ion irradiation. *Vacuum*, *182*, 109700. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109700>
- Rosenburg, F., Ionescu, E., Nicoloso, N., & Riedel, R. (2018). High-Temperature Raman Spectroscopy of Nano-Crystalline Carbon in Silicon Oxycarbide. *Materials*, *11*(1), 93. <https://doi.org/10.3390/ma11010093>
- Saiful Badri, M. A., Salleh, M. M., Md Noor, N. F., Rahman, M. Y. A., & Umar, A. A. (2017). Green synthesis of few-layered graphene from aqueous processed graphite exfoliation for graphene thin film preparation. *Materials Chemistry and Physics*, *193*, 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.02.029>
- Seehra, M. S., Narang, V., Geddam, U. K., & Stefaniak, A. B. (2017). Correlation between X-ray diffraction and Raman spectra of 16 commercial graphene-based materials and their resulting classification. *Carbon*, *111*, 380-385. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.010>
- Sharma, M., Rani, S., Pathak, D. K., Bhatia, R., Kumar, R., & Sameera, I. (2021). Temperature dependent Raman modes of reduced graphene oxide: Effect of anharmonicity, crystallite size and defects. *Carbon*, *184*, 437-444. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.014>
- Songkeaw, P., Onlaor, K., Thiawong, T., & Tunhoo, B. (2019). Reduced graphene oxide thin film prepared by electrostatic spray deposition technique. *Materials Chemistry and Physics*, *226*, 302-308. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.048>
- Sunaina, Sreekanth, M., Manolata Devi, M., Sethi, V., Ghosh, S., Mehta, S. K., Ganguli, A. K., & Jha, M. (2021). New approach for fabrication of vertically oriented ZnO based field emitter derived from waste primary batteries. *Materials Science and Engineering: B*, *274*, 115480. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115480>
- Tene, T., Guevara, M., Valarezo, A., Salguero, O., Arias Arias, F., Arias, M., Scarcello, A., Caputi, L. S., & Vacacela Gomez, C. (2021). Drying-Time Study in Graphene Oxide. *Nanomaterials*, *11*(4), 1035. <https://doi.org/10.3390/nano11041035>
- Vadivel, S., Tejangkura, W., & Sawangphruk, M. (2020). Graphite/Graphene Composites from the Recovered Spent Zn/Carbon Primary Cell for the High-Performance Anode of Lithium-Ion Batteries. *ACS Omega*, *5*(25), 15240-15246. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01270>

- Vyshkvorkina, I. M., Stebunov, Y. V., Arsenin, A. V., Volkov, V. S., & Novikov, S. M. (2021). Comparison of CVD-grown and exfoliated graphene for biosensing applications. *AIP Conference Proceedings*, 2359(1), 020035. <https://doi.org/10.1063/5.0054960>
- Wróblewska, A., Dużyńska, A., Judek, J., Stobiński, L., Kzerańska, Gertych, A. P., & Zdrojek, M. (2017). *Statistical analysis of the reduction process of graphene oxide probed by Raman spectroscopy mapping*. 29(47), 475201. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa92fe>
- Xu, L., & Cheng, L. (2013). Graphite oxide under high pressure: A raman spectroscopic study. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 47:47. <https://doi.org/10.1155/2013/731875>
- Yan, J., Zhong, M., Yu, C., Zhang, J., Ma, M., Li, L., Hao, Q., Gao, F., Tian, Y., Huang, Y., Shen, W., & Guo, S. (2020). Multilayer graphene sheets converted directly from anthracite in the presence of molten iron and their applications as anode for lithium ion batteries. *Synthetic Metals*, 263, 116364. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116364>
- Yogesh, G. K., Shuaib, E. P., Roopmani, P., Gumpu, M. B., Krishnan, U. M., & Sastikumar, D. (2020). Synthesis, characterization and bioimaging application of laser-ablated graphene-oxide nanoparticles (nGOs). *Diamond and Related Materials*, 104, 107733. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107733>

## **Capítulo 4 Síntesis por molienda mecánica de aleaciones nanoestructuradas Sn-Al-Cu y Zn-Al-Cu para su evaluación en la generación de hidrógeno.**

### **Chapter 4 Synthesis by mechanical milling of Sn-Al-Cu and Zn-Al-Cu nanostructured alloys for their evaluation in the hydrogen generation**

GARCÍA-MARTÍNEZ, Judith Andrea, SANTOS-RAMOS, Ismael y ROSAS-TREJO, Gerardo Antonio

*Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, México*

ID 1<sup>er</sup> Autor: *Judith Andrea, García-Martínez* / **CVU CONACYT ID:** 1078215

ID 1<sup>er</sup> Coautor: *Isamel, Santos-Ramos* / **ORC ID:** 0000-0001-7886-7788, **CVU CONACYT ID:** 629511

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *Gerardo Antonio, Rosas-Trejo* / **ORC ID:** 0000-0002-6120-8222, **CVU CONACYT ID:** 19459

**DOI:** 10.35429/H.2021.13.28.35

J. García, I. Santos y G. Rosas

J. Sierra, H. Mandujano, F. Anguebes y A. Mohamed (VV. AA.). Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Handbooks-TII-©ECORFAN-Mexico, 2021.

## Resumen

En el presente estudio, aleaciones nanoestructuradas fueron propuestas como materiales para la generación de hidrógeno, como alternativa para disminuir las emisiones de gases contaminantes generadas por el uso de combustibles fósiles. Las aleaciones de Sn-Al-Cu y Zn-Al-Cu, fueron sintetizadas por molienda mecánica a partir de polvos elementales, posteriormente se hicieron reaccionar a temperatura ambiente para determinar la cantidad de hidrógeno liberado, usando agua destilada y en presencia de aditivos como NaCl, NaBH<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, FeO<sub>3</sub> y NaOH. Las muestras se analizaron mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis químico EDS. Los estudios XRD mostraron la disminución de las fases soluto (Al, Cu) sin la formación de segundas fases. Los resultados obtenidos por MEB, mostraron la formación de estructuras tubulares de materiales nanoestructurados de las aleaciones previo a la formación de la solución sólida. Se realizaron las pruebas correspondientes para la generación de hidrógeno mediante aditivos y utilizando el método del tubo de ensayo invertido. A partir de los resultados obtenidos, se determinó que los sistemas Sn-Al-Cu y Zn-Al-Cu favorecen la reacción de generación de hidrógeno, con un tiempo de inducción mínimo al utilizar NaBH<sub>4</sub> y NaCl.

## Aleaciones Nanoestructuradas, Molienda Mecánica, Generación de Hidrógeno

### Abstract

In the present study, nanostructured alloys were proposed as materials for hydrogen generation as an alternative to reduce the emissions of polluting gases generated by the use of fossil fuels. The Sn-Al-Cu and Zn-Al-Cu alloys were synthesized by mechanical milling from elemental powders. Subsequently, they were reacted at room temperature to determine the amount of hydrogen released, using distilled water and in the presence of additives such as NaCl, NaBH<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, FeO<sub>3</sub>, and NaOH. The samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and EDS chemical analysis. The XRD studies showed the decrease of the solute phases (Al, Cu) without second phases. The results obtained by SEM showed the formation of tubular structures of nanostructured materials of the alloys before forming the solid solution. The corresponding tests were carried out for hydrogen generation employing additives and using the inverted test tube method. The results obtained determined that the Sn-Al-Cu and Zn-Al-Cu systems improve the hydrogen generation reaction, with a minimum induction time when using NaBH<sub>4</sub> and NaCl.

## Nanostructured alloys, Mechanical milling, Hydrogen generation

### 1. Introducción

La tecnología de hidrógeno limpia y renovable ha atraído considerable atención debido al agotamiento de los recursos y las preocupaciones ambientales derivadas del uso generalizado de combustibles fósiles. El hidrógeno (H<sub>2</sub>) tiene un alto poder calorífico, y su subproducto de reacción es benigno para el medio ambiente, por lo que es reconocido como un combustible potencial para aplicaciones en la industria automotriz libre de emisiones (Reyes, G., *et al* 2018). El uso del H<sub>2</sub> tiene sus desafíos como su almacenamiento y transporte. No obstante, la generación de H<sub>2</sub> in situ y el suministro directo a una pila de combustible se han convertido en una atractiva propuesta a esta problemática. La generación de hidrógeno puede llevarse a cabo de diferentes maneras siendo la más empleada la hidrólisis del agua, donde se requieren materiales que reaccionen con el agua.

En ese contexto, el aluminio se ha planteado como material que promueve el hidrolisis del agua, sin embargo, el Al puro no reacciona tan eficientemente con el agua debido a la formación de la capa pasiva de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que lo protege e impide su corrosión. Para eliminar esta capa se han sugerido alear al Al con metales de menor punto de fusión como Cu, Sn, Zn y metales de bajo punto de fusión como Bi, Ga, Mg y In (Du, S. P., & Bessarabov, D. G. 2018, Guan, X., *et al.* 2019), así como adicionarle aditivos como NaOH (Acar, C., *et al.* 2019), KOH (Ho, C. Y., & Huang, C. H., 2016) y NaCl (Du Preez, *et al.* 2018) y sustratos ricos en carbohidratos (Montoya-Pérez, L., & Durán-Herrera, J. E., 2017). Para la fabricación de las aleaciones de Al se han utilizado ampliamente la fundición dando buenos resultados en la generación de hidrógeno (Qiao, D., *et al.*, 2019).

Recientemente se ha implementado la molienda mecánica (MM), que nos permite obtener materiales nanométricos y nanoestructurados a partir de la generación de una gran cantidad de defectos cristalinos, que acumulan una gran cantidad de energía y que ayudan a la difusión de los reactivos para la generación de hidrógeno (Lopez-Miranda, J. L., & Rosas, G., 2016). La MM es proceso con enfoque 2632 arriba-abajo (top-down) (Pedroza, J. P., 2019), que permite obtener materiales con tamaño nanométricos 2633 y una gran área superficial, esta característica es de gran importancia cuando se desea combinar materiales a escala nanométrica, lo que conlleva al aumento en la reactividad del material y a obtener un incremento en las propiedades mecánicas y químicas del material (Suryanarayana, C., 2001). Cabe mencionar que los metales Sn y Zn son también abundantes en la naturaleza, lo que implica un bajo costo en su uso, además, estos han sido poco estudiados con los propósitos de generación de hidrógeno. Por 2638 otro lado, tanto el Al como el Cu y sus aleaciones se han probado como materiales generadores de hidrógeno, lo que permite explorar nuevos materiales útiles para su combinación e implementación en la tecnología del hidrógeno. Por lo tanto, en este estudio se presentan los resultados obtenidos de la reacción de las aleaciones Sn-Al-Cu y Zn-Al-Cu, fabricadas a partir de polvos elementales por molienda mecánica de baja energía, con agua destilada para la generación de hidrógeno, así mismo, se analizaron las 2643 aleaciones con la adición de aditivos NaCl o NaBH<sub>4</sub> para obtener menores tiempos de inducción y una 2644 mayor generación de hidrógeno.

## 2. Metodología a desarrollar

En este apartado se mencionan las etapas llevadas a cabo para la evaluación de la generación de hidrógeno en aleaciones Sn-Al-Cu y Zn-Al-Cu. Partiendo de polvos elementales y sometidos a molienda mecánica, para posteriormente, ser analizados en agua del grifo y con la adición de aditivos. En cada etapa del proceso se caracterizaron los materiales para conocer los cambios estructurales.

### 2.1 Mecano-síntesis de las aleaciones Zn-Al-Cu y Sn-Al-Cu

La fabricación de las aleaciones de Zn-Al-Cu y Sn-Al-Cu, fueron empleando polvos con tamaños micrométricos mayores a 1mm. La mecano-síntesis se realizó en un molino de atrición mecánica horizontal, con una relación peso de bola-polvo (RPB) de 100:1 así como 3% en peso de ácido esteárico, un agente controlador de proceso para evitar la aglomeración de los polvos en los medios de molienda y promover la soldadura en frío. Las moliendas se monitorearon cada 19 h hasta la formación de la solución sólida en las aleaciones.

### 2.2 Evaluación de la generación de hidrógeno.

Las mediciones de la generación de hidrogeno se realizaron empleando el método de la probeta invertida, 2662 similar a lo reportado por (López-Miranda 2016). Las partículas de las aleaciones Sn- Al-Cu y Zn-Al-Cu 2663 y las aleaciones con los aditivos (NaCl y NaBH<sub>4</sub>) reaccionaron con agua del grifo dentro de un tubo de 2664 ensayo conectado mediante un tubo a una probeta de 1000 mL, colocado de manera invertida y llenó de 2665 agua. La formación de la primera burbuja dentro del matraz de destilación indica el tiempo inicial para la generación de H<sub>2</sub>. Para cada experimento, se midió el tiempo de inducción, el tiempo de la reacción y la cantidad total de hidrógeno liberado.

### 2.3 Caracterización estructural

La caracterización microestructural de partículas antes y después de la molienda mecánica, así como con y sin aditivos para la generación de H<sub>2</sub>, se realizó mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, además, se realizó un análisis de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) en cada una de las muestras.

## 3. Resultados

A continuación, se muestran los resultados de las diferentes condiciones de molienda de la mezcla de polvos Sn-Al-Cu y Zn-Al-Cu, después de emplear distintas técnicas de caracterización. Y finalmente se 2678 muestran los resultados obtenidos de las pruebas de generación de hidrógeno en las aleaciones. Todos los procesos involucrados producen cambios estructurales los cuales se presentan con mayor detalle a continuación.



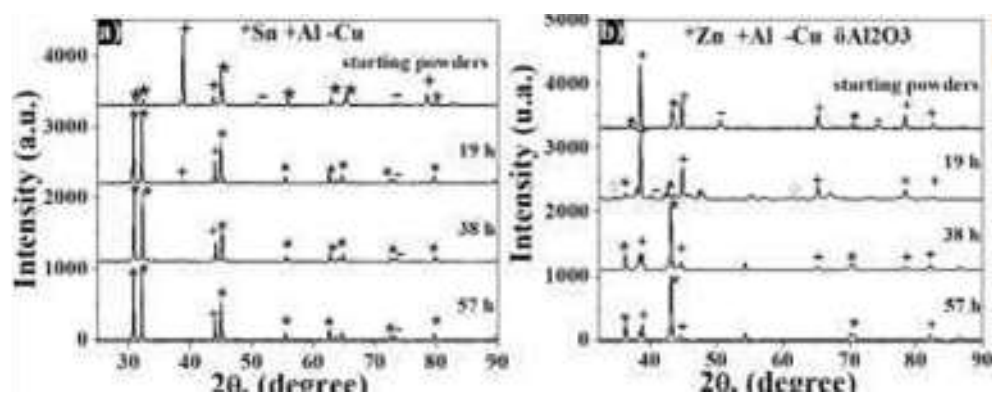
### 3.1 Análisis DRX de las aleaciones nanoestructurada

La molienda se efectuó bajo a diferentes tiempos de molienda. En el gráfico 4.1a se presenta el patrón de DRX para la aleación Sn-Al-Cu a diferentes tiempos de molienda, donde se observa la presencia del 2685 estaño el cual tiene una red tetragonal con parámetros de red;  $a=5.8318 \text{ \AA}$  y  $c=3.1819 \text{ \AA}$ . También puede identificarse la estructura FCC del Al con un parámetro de red de  $4.055 \text{ \AA}$  y el Cu FCC con parámetro de red  $3.615 \text{ \AA}$ . Se aprecia que, a medida que incrementa el tiempo de molienda a 19 h, las fases soluto (Al, Cu) se disuelven en la estructura del Sn, esto es atribuido a la clara reducción de las intensidades en los picos de difracción pertenecientes a esas fases.

A medida que el tiempo avanzó a 38 y 57 h, la solubilidad sólida de las especies procedió, indicando el ingreso de la fase soluto a la red cristalina del Sn, sin la formación de segundas fases. El gráfico 4.1b muestra el patrón DRX para la aleación Zn-Al-Cu a diferencia de la anterior aleación la presencia de los planos cristalográficos de la red hexagonal del Zn con parámetros de red;  $a=2.6594 \text{ \AA}$  y  $c=4.9368 \text{ \AA}$ . Se aprecia un comportamiento similar al descrito en la anterior aleación, que después de 19 h hay una disminución en las intensidades del Al y Cu, indicando su ingreso a la red cristalina del Zn, mientras que, para 38 h las intensidades del Zn incrementan producto de la solubilidad de los solutos. Es importante señalar que en la medida que el tiempo del proceso avanzó las fases de Al y Cu se reducen considerablemente en sus picos con respecto a un tiempo inferior del proceso e incluso con respecto a aquellas reflexiones de los polvos antes de la molienda.

Finalmente, a 56 h se aprecia que los picos del Al casi desaparecen y los picos del Zn se ensanchan en señal de la reducción del tamaño de partícula. Este comportamiento puede atribuirse a la solubilidad sólida de los elementos soluto (Al, Cu) en Zn. Estos resultados son similares a los reportados por (Dong, Z., *et al.* & Khan, A. R., *et al.* 2019) Es bien sabido que la molienda de bolas tiene diversas etapas en donde los polvos se unen por soldadura en frío y posteriormente se llenan de defectos cristalinos los cuales causan tensiones en la red provocando la fractura de los polvos, este proceso genera una estructura interna en forma de capas la cual se refina conforme avanza el tiempo de proceso y a través de la cual se presenta la difusión entre las diversas especies participantes. Así la solubilidad de las muestras se alcanza a través del refinamiento de esa estructura interna repetitivamente con el tiempo (Krajewski, P. K., *et al.* 2019).

**Gráfico 4.1** Patrones de DRX correspondiente a la mecano-síntesis de las aleaciones a) Sn-Al-Cu y b) Zn-Al-Cu a diferentes tiempos de molienda



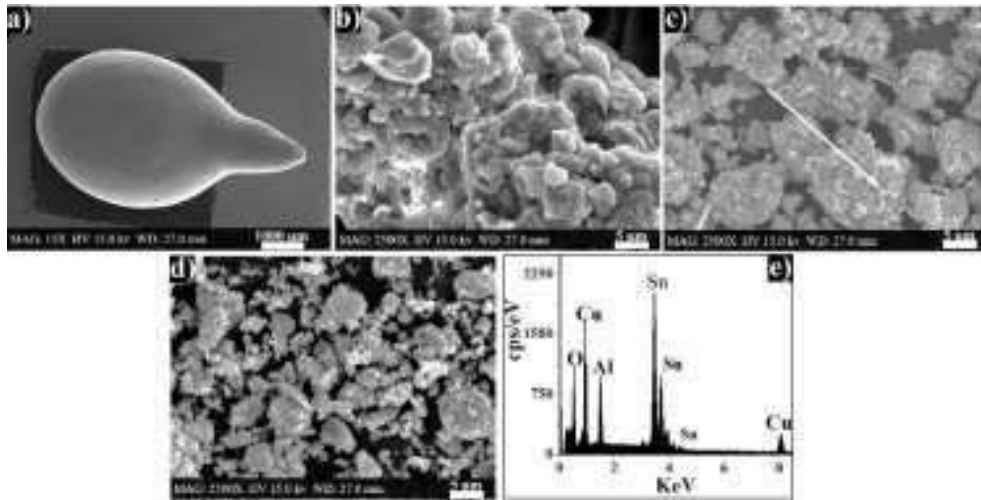
Fuente de Consulta: Elaboración Propia

### 3.2 Análisis de MEB de la aleación Sn-Al-Cu

Las aleaciones fueron sintetizadas a partir de molienda mecánica de baja energía o convencional que produce cambios estructurales en los polvos elementales. La figura 4.1 muestra micrografías de MEB de la evolución de la aleación Sn-Al-Cu. En la Figura 4.1a se muestra una partícula de los polvos de partida, la cual, tiene una forma esférica con un tamaño aproximado de  $1 \mu\text{m}$ . En la micrografía correspondiente a 19 h de molienda (Fig. 4.1b), se observa que el tamaño de partícula ha disminuido a alrededor de  $10 \mu\text{m}$  abruptamente menor con respecto al tamaño original de  $1 \mu\text{m}$ . En la muestra correspondiente a 37 h (Fig. 4.1c) presenta agregados de partículas con tamaños promedio inferior, indicando que a este tiempo prevaleció la unión entre las misma.

En la figura 4.1d se presentan una micrografía para la muestra a 56 h que contiene menor presencia de agregados y partículas más pequeñas, por lo que su tamaño promedio es inferior a las demás muestras. Esta variación en el tamaño y distribución de tamaño es precisamente la consecuencia de eventos repetitivos de soldadura y fractura que prevalecen durante el aleado mecánico (Molnárová, O., *et al.* 2018). Finalmente, en la figura 4.2e se muestra el espectrograma del análisis químico EDS, donde se observa la presencia de los elementos de los polvos de partida, así como O proveniente de una pequeña película que recubre al estaño.

**Figura 4.1** Análisis mediante MEB de la aleación Sn-Al-Cu a diferentes tiempos de molienda, a) polvos de partida, b) 19 h, c) 38 h, d) 57 h) y e) análisis químico EDS



*Fuente de Consulta: Elaboración Propia*

### 3.2.1 Análisis MEB de la formación de estructuras tubulares de Sn-Al-Cu

Durante la mecano-síntesis se suministra energía suficiente para la unión de las partículas. En la figura 4.2a se muestra una micrografía de MEB a 2500X de la aleación después de 38 h de molienda, se observa una aglomeración de partículas con la presencia de formaciones tubulares, con tamaños mayores a 20  $\mu\text{m}$ , el cual es relativamente grande considerando el tamaño inferior de los agregados de partículas y que se encuentran formadas por la soldadura de las partículas de la aleación. En la figura 4.2b se observa un mapeo químico de la muestra donde se aprecia que las estructuras tubulares están formadas de Sn, en la figura 4.2c correspondiente a 38 h de molienda, se presenta con mayor detalle la estructura tubular, con un diámetro promedio de 500 nm. Estas estructuras son formadas principalmente por la energía suministrada por la molienda, la cual genera una reacción exotérmica al entrar en contacto con el aire, desprendiendo calor permitiendo la difusión entre las partículas de Sn y formando las estructuras tubulares (Page, M. A. M., 2019).

**Figura 4.2** Análisis mediante MEB de las estructuras tubulares de Sn-Al-Cu, a) imagen SEI del aglomerado de partículas, b) imagen de mapeo químico y c) estructura tubular

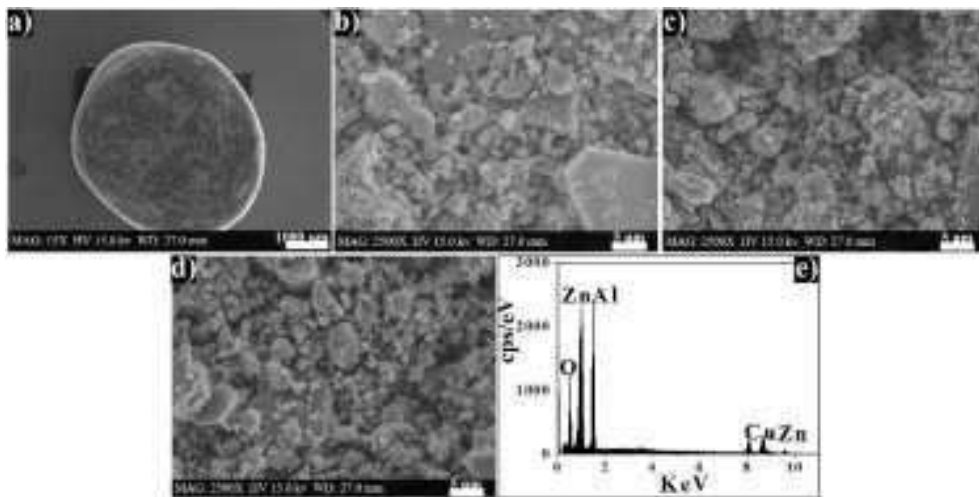


*Fuente de Consulta: Elaboración Propia*

### 3.3 Análisis de MEB de la aleación Zn-Al-Cu

Al igual que el sistema anterior las partículas de los principales elementos de esta aleación, fueron analizadas mediante MEB para conocer su evolución. La figura 4.3a presenta que las partículas de Zn tienen una morfología esférica y un tamaño de aproximadamente 1mm mientras que después de 19 h (Fig. 4.3b) ocurre una disminución en el tamaño de partícula, producto de la fractura constante ocasionada por la molienda. De igual manera, para los tiempos de molienda de 38 h y 56 h (Fig. 4.3c-d) el tamaño de partícula sigue disminuyendo hasta alcanzar 1  $\mu\text{m}$ , producido por la unión de las partículas que permite que se vayan endureciendo por los defectos suministrados y posteriormente se produzca su fractura y por lo tanto la reducción de tamaño. En el análisis químico EDS, los elementos presentes corresponden a la aleación, mientras que el O es proveniente de la oxidación superficial de las partículas.

**Figura 4.3** Análisis mediante MEB de la aleación Sn-Al-Cu a diferentes tiempos de molienda, a) polvos de partida, b) 19 h, c) 38 h, d) 57 h) y e) análisis químico EDS

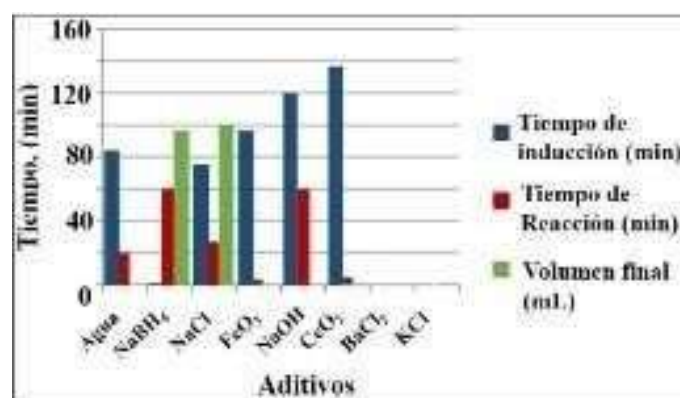


Fuente de Consulta: Elaboración Propia

### 3.4 Generación de hidrógeno en las aleaciones nanoestructuradas Sn-Al-Cu y Zn-Al-Cu.

La generación de hidrógeno de la aleación Sn-Al-Cu se evaluó con diferentes aditivos para encontrar el adecuado que permita obtener una generación con menor tiempo de inducción. El gráfico 4.2 corresponde a la gráfica de barras de las pruebas de generación de hidrógeno con la adición de aditivos. La primera columna corresponde al uso de agua destilada y aleación sin aditivo, se observa que el tiempo de inducción es 80 seg y de reacción no son buenos indicando que esta aleación, aunque genera  $\text{H}_2$  lo hace muy lentamente. Se reporta que, a temperatura ambiente, solo un pequeño porcentaje de la cantidad teórica de  $\text{H}_2$  se libera por reacción de hidrólisis del  $\text{H}_2\text{O}$  (Hernández-Torres, *et al*, 2020), pero la hidrólisis se acelera mediante el uso de catalizadores. De esta forma, la reacción mejora considerablemente cuando se utilizó cualquiera de los aditivos empleados, a excepción de  $\text{KCl}$  y  $\text{BaCl}_2$ .

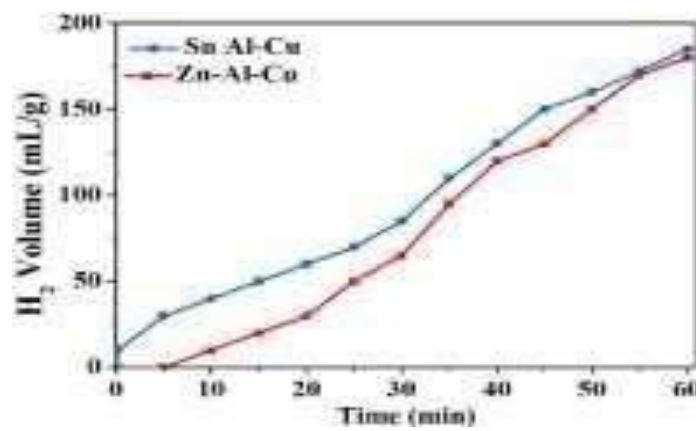
**Gráfico 4.2** Gráfica de barras correspondiente a las pruebas de generación de hidrógeno en la aleación SnAl-Cu, con la adición de diferentes aditivos



Fuente de Consulta: Elaboración Propia

De los resultados anteriores se observó que el mejor aditivo es el  $\text{NaBH}_4$ , por lo que se analizaron las aleaciones con la adición de este aditivo. En el gráfico 4.3 se presenta la generación de hidrógeno para las dos aleaciones con  $\text{NaBH}_4$ , se observa que para la aleación Sn-Al-Cu el tiempo de inducción es menor en comparación con la aleación Zn-Al-Cu, ya que la reacción procede casi inmediatamente, es decir con un pequeño tiempo de inducción de 1 min, igual forma, la generación de hidrógeno es mayor para la aleación que contiene Sn, mientras que, el tiempo de generación se prolongó hasta por 60 min. El borohidruro de sodio se ha usado como fuente de hidrógeno, debido a que es altamente soluble en agua, al entrar en contacto con agua se disocia en iones borano los cuales promueven la movilidad de iones y la transferencia de cargas eléctricas, además que promueven la corrosión de las partículas haciendo que la reacción de generación continúe y se lleve a cabo (Jiang, H., & Caro, J. 2017). Estos resultados sugieren la efectividad de las aleaciones para generar hidrógeno pues presentan una mayor generación que trabajos previos (Rin, T., *et al.* 2021) y menores que a los repostados por (Hernández-Torres 2019). Cabe mencionar que estos resultados obtenidos se encuentran en la fase de análisis para hacer más eficiente el proceso.

**Gráfico 4.3** Grafica de generación de hidrógeno en las aleaciones Sn-Al-Cu y Zn-Al-Cu con la adición de  $\text{NaBH}_4$  como aditivo catalizador de la reacción



Fuente de Consulta: Elaboración Propia

#### 4. Conclusiones

En resumen, en esta investigación aleaciones de Sn-Al-Cu y Zn-Al-Cu fueron obtenidas por molienda mecánica de baja energía y se logró la generación de hidrógeno. Los estudios XRD mostraron que después de 57 h disminuyeron las fases soluto (Al, Cu) ya que la solubilidad de las especies aumenta, esto asociado a la reducción de las intensidades en los picos de difracción pertenecientes a esas fases, además no se obtuvieron la presencia de segundas fases, por la técnica de MEB, se observó la formación de estructuras tubulares a 38 h de molienda con tamaño de  $20 \mu\text{m}$  y diámetro de  $580 \text{ nm}$ , mientras que a 56 h se observó la formación de materiales nanoestructurados de las aleaciones con tamaños de  $1 \mu\text{m}$  como consecuencia de eventos repetitivos de soldadura y fractura que prevalecen durante el proceso de molienda mecánica. En la generación de hidrógeno fue evidente a simple vista pequeñas burbujas que se generan como consecuencia de la liberación de  $\text{H}_2$ , al usar en ambas aleaciones Sn-Al-Cu y Zn-Al-Cu, el agua destilada, y los aditivos como  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{FeO}_3$  y  $\text{NaOH}$ . Siendo los aditivos  $\text{NaCl}$  y  $\text{NaBH}_4$  los que produjeron 180 mL de hidrógeno.

#### 5. Referencias

- Acar, C., & Dincer, I. (2019). Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *Journal of cleaner production*.
- Cañones Castellano, M. (2017). Reforzamiento de piezas de Al pulvimetalúrgico mediante la incorporación de pequeñas cantidades de  $\text{NH}_3$  al proceso de molienda.
- Dong, Z., Zhang, S., & Xiong, Z. (2019). Surface integrity under diamond tool wear effects in ultraprecision raster milling of a Zn-Al-Cu alloy. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 233(4), 1111-1118.

- Du Preez, S. P., & Bessarabov, D. G. (2018). Hydrogen generation by the hydrolysis of mechanochemically activated aluminum-tin-indium composites in pure water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(46), 21398-21413.
- Du, B. D., He, T. T., Liu, G. L., Chen, W., Wang, Y. M., Wang, W., & Chen, D. M. (2018). Al-water reactivity of AlMgGaInSn alloys used for hydraulic fracturing tools. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(15), 7201-7215.
- Guan, X., Zhou, Z., Luo, P., Wu, F., & Dong, S. (2019). Hydrogen generation from the reaction of Al-based composites activated by low-melting-point metals/oxides/salts with water. *Energy*, 188, 116107.
- Hernández-Torres, A. G., López-Miranda, J. L., Santos-Ramos, I., & Rosas, G. (2020). Hydrogen generation performance of Al-20at% Ca alloy synthesized by mechanical alloying. *AIMS Materials Science*, 7(2), 144-156.
- Ho, C. Y., & Huang, C. H. (2016). Enhancement of hydrogen generation using waste aluminum cans hydrolysis in low alkaline de-ionized water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(6), 37413747.
- Jiang, H., & Caro, J. (2017). Interfacial Au/MoC catalyst for low-temperature water-gas shift reaction. *Chem*, 3(2), 209-210. & Caro, J. (2017). Interfacial Au/MoC catalyst for low-temperature water-gas shift reaction. *Chem*, 3(2), 209-210.
- Khan, A. R., Ahmed, T., Islam, M. K., Dhar, S. A., & Qadir, M. R. (2019). Effect of copper content on thermal and mechanical properties of eutectoid Zn-Al alloy. arXiv preprint arXiv:1901.01519.
- Krajewski, P. K., Greer, A. L., & Krajewski, W. K. (2019). Main directions of recent works on Al-Zn-based alloys for foundry engineering. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28(7), 39863993.
- Lopez-Miranda, J. L., & Rosas, G. (2016). Hydrogen generation by aluminum hydrolysis using the Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> intermetallic compound. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(6), 4054-4059.
- Molnárová, O., Málek, P., Veselý, J., Minárik, P., Lukáč, F., Chráska, T., ... & Průša, F. (2018). The influence of milling and spark plasma sintering on the microstructure and properties of the Al7075 alloy. *Materials*, 11(4), 547.
- Montoya-Pérez, L., & Durán-Herrera, J. E. (2017). Producción de Hidrógeno a partir de la fermentación de residuos agroindustriales de la piña. *Revista Tecnológica en Marcha*, 30(3), 106-118.
- Page, M. A. M., Weidenfeller, B., & Hartmann, S. (2019). Influence of temperature and aging on the thermal diffusivity, thermal conductivity and heat capacity of a zinc die casting alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 786, 1060-1067.
- Pedroza, J. P. R. (2019). Nanobiocatalizador de platino soportado en titanio funcionalizado (NPt/fibras), para la destrucción de tejido fibrótico pulmonar.
- Qiao, D., Lu, Y., Tang, Z., Fan, X., Wang, T., Li, T., & Liaw, P. K. (2019). The superior hydrogen generation performance of multi-component Al alloys by the hydrolysis reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(7), 3527-3537.
- Reyes, G., Izquierdo, J. I., Pupiales, W., Soria, C., & Yépez, J. (2018). Estudio de emisiones contaminantes utilizando mezcla de gasolina e hidrógeno como combustible en un motor de combustión interna a 2800 MSNM. *Revista Científica y Tecnológica UPSE*, 5(1), 19-28.
- Rin, T., Sangwichien, C., Yamsaengsung, R., & Reungpeerakul, T. (2021). Hydrogen generation from the hydrolysis of aluminum promoted by Ni-Li-B catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(56), 28450-28461.
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, 46(1-2), 1184.



## Capítulo 5 Propiedades estructurales y ópticas del TiO<sub>2</sub> usando extracto natural de Chamaecyparis Lawsoniana

### Chapter 5 Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> using natural extract of Chamaecyparis Lawsoniana

LOPEZ-GONZALEZ, Karla Berenice†\*<sup>1</sup>, GAMBOA-SANCHEZ, Minerva<sup>1</sup> y GAMBOA-SANCHEZ, Sergio Alberto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Politécnica de Chiapas. Carretera Tuxtla Gutiérrez - Portillo Zaragoza, Col. Las Brisas, Suchiapa, Chiapas, CP 29150.

<sup>2</sup>Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México. Privada Xochicalco S/N, Centro, Temixco, Morelos, CP 62580.

ID 1<sup>er</sup> Autor: *Karla Berenice, Lopez-Gonzalez* / **ORC ID:** 0000-0003-2112-4355, **CVU CONACYT ID:** 1006118

ID 1<sup>er</sup> Coautor: *Minerva, Gamboa-Sanchez* / **ORC ID:** 0000-0002-7346-125X, **CVU CONACYT ID:** 35058

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *Sergio Alberto, Gamboa-Sanchez* / **ORC ID:** 0000-0003-4980-490X, **CVU CONACYT ID:** 30022

**DOI:** 10.35429/H.2021.13.36.48

K. Lopez, M. Gamboa y S. Gamboa

\*193745@mer.upchiapas.edu.mx

J. Sierra, H. Mandujano, F. Anguebes y A. Mohamed (VV. AA.). Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Handbooks-TII-©ECORFAN-Mexico, 2021.

## Abstract

Due to the high demand in the use of non-renewable sources, as well as the requirements for water treatment and disinfection of surfaces to meet the needs of the population, new methods of obtaining materials have been investigated that allow both activities to be carried out without being transformed. at a source of contamination at the end of the process. For this reason, emphasis has been placed on the search for materials biosynthesis processes that can be photocatalytically efficient, such as is the case with Titanium Oxide. The synthesis of  $\text{TiO}_2$  by green chemistry was carried out by reducing  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  and  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  as precursors. *Chamaecyparis lawsoniana* plant extract was used as a natural reducing agent. The experimental conditions were carried out at 1 atm and the temperature was the synthetic variable. The extract was obtained at 60 °C in a closed system. The synthesis of the semiconductors was carried out at 25 °C. The samples were dried at 60 °C and immediately heat treated at 500 °C. According to this, the proposal of the reaction mechanisms in the synthesis process mentioned was made according to the precursors used. The semiconductors obtained in powder were physically and optically characterized by XRD analysis and diffuse reflectance spectra. The results showed that the composition of the samples contained different proportions of  $\text{TiO}_2$  anatase/rutile ratio due to the experimental conditions. The energy bandgap values ranged from 2.99 to 3.11 eV, and the mean crystal size was around 7 to 12 nm. Finally, it was concluded that the main cause of structural and optical variations depends on the precursors and the synthesis conditions. It is a fundamental result for future work aimed at optimizing the preparation of  $\text{TiO}_2$  for novel and electrochemical applications.

## $\text{TiO}_2$ , Green chemistry, Heterogeneous photocatalysis, Artificial photosynthesis

### 1. Introducción

Acorde a la información emitida en el 2019 por la Agencia Internacional de Energía, es posible visualizar el incremento en la concentración de  $\text{CO}_2$  el cual forma parte de los gases de efecto invernadero (GEI) (Margarita Caballero, Socorro Lozano, 2007) presentes en la atmósfera, siendo este incremento resultante de las actividades terciarias que brindan bienes y/o servicios a la sociedad (IEA, 2019), en las cuales, se utilizan combustibles fósiles como materia prima para la producción y consumo del producto obtenido (Beltrán Rodríguez *et al.*, 2018) y han sido utilizados para el desarrollo socioeconómico de los países (PROJECT, n.d.), por lo que, en las últimas décadas se han escrutado alternativas que permitan transformar la fuente de energía en productos terminados con los cuales se pueda obtener mayor eficiencia en los servicios requeridos a la vez de mitigar el impacto ambiental derivado del proceso de transformación empleado. En los procesos con mayor frecuencia utilizados se encuentran el tratamiento de aguas provenientes de industrias, obtención y quema de combustibles, desecho de envases de productos químicos e higiénicos entre otros, los cuales, al concluir el ciclo de vida útil, ellos se quedan en la naturaleza como desechos provocando con ello la contaminación de agua y suelo y a la vez requiera de productos y/o materiales para la remoción y descontaminación de los mismos.

En la búsqueda de estos materiales se ha enfatizado la necesidad de escudriñar el ámbito energético renovable y en el caso de México, de acuerdo al Balance Nacional de Energía del 2019 ((SENER), 2020), se observa un incremento en el uso de fuentes renovables para la producción de energía respecto al Balance Nacional de Energía del 2017 y 2018 (Beltrán Rodríguez *et al.*, 2018), (Nahle Garcia *et al.*, 2019), enfatizando el incremento en el área de energía solar y eólica, con la finalidad de aprovechar los recursos naturales con los que el país cuenta.

Entre los materiales con mayor auge para sustituir las fuentes de materia prima no renovables, se presta atención en los materiales semiconductores inorgánicos debido a la amplia capacidad que poseen de llevar a cabo reacciones de oxidación y/o reducción bajo irradiación y que con ello permitan realizar la conversión de moléculas contaminantes a fuentes de materia prima en actividades terciarias a la vez de mitigar la emisión de contaminantes a la atmósfera, así como la capacidad para utilizarse en celdas solares para producción de energía eléctrica. De los semiconductores existentes, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se ha ocupado para llevar a cabo los procesos antes mencionados, siendo este semiconductor catalogado como fotocatalizador idóneo, gracias a que posee una gran estabilidad química y física bajo condiciones extremas tanto de pH como de temperatura, nula toxicidad, actividad oxidativa/reductiva de compuestos, abundancia en la corteza terrestre en comparación a otros fotocatalizadores aunado a la viabilidad económica que ello representa.

El  $\text{TiO}_2$ , ha sido utilizado en diversas aplicaciones industriales, tales como: fabricación de celdas solares sensibilizadas por colorantes, degradación de compuestos por medio de fotocatalisis, fabricación de sensores químicos y reducción de compuestos por medio de celdas electroquímicas, entre otros, obteniéndose resultados prometedores que coadyuven a mejorar el bienestar de la sociedad al interconectar el ámbito económico, social y ambiental.

Tentu Nageswara Rao, *et al.* (Rao *et al.*, 2019) mencionan que realizaron la síntesis de  $\text{Ag/TiO}_2$  utilizando extracto de Acacia nilótica, ocupando como precursor  $\text{Ti}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$  20 mM y agentes estabilizadores nitrato de plata 1 mM y ácido nítrico. El objetivo consistió en la obtención de un material con tamaño de cristal entre 9 y 17 nm por medio de Debye-Scherrer. Acorde a los resultados arrojados por SEM, se obtuvo un tamaño de partícula de 11.25 nm, obteniendo el pico preferencial de crecimiento (101) correspondiente a la fase anatasa, cuya aplicación consistió en la evaluación de la actividad antimicrobiana, como, por ejemplo, Gram negativas, Gram positivas, e. coli, entre otras. Así mismo, se realizó la evaluación de la actividad anticancerígena de dichas nanopartículas, obteniendo resultados satisfactorios.

Ahmed El Nemr, *et al.* (El Nemr *et al.*, 2019) mencionan que realizaron la síntesis de  $\text{TiO}_2$  utilizando extracto de Eichhornia aqueous, ocupando como precursor  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  20 mM y agente estabilizador hidróxido de amonio. El objetivo consistió en la obtención de un material que pueda ser ocupado en el tratamiento de aguas. Como resultado se obtuvo un material en fase anatasa con tamaño de cristal entre 30 y 35 nm por medio de Debye-Scherrer. Acorde a ello, presentó una brecha energética oscilando entre 2.8-3.16 eV. Se realizaron caracterizaciones por FTIR, EDS permitiendo comprobar la presencia de los elementos existentes en el extracto utilizado para la síntesis. Así mismo, la eficiencia en el tratamiento de aguas fue exitosa comprobando una vez más, la actividad fotocatalítica del material. A. Fall, I. Ngom, M. Bakayoko *et al.* (Fall *et al.*, 2020) mencionan que llevaron a cabo la síntesis de  $\text{TiO}_2$  utilizando cáscara de naranja y  $\text{LaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ , se realizaron caracterizaciones por XRD, SEM obteniendo tamaños entre 57 y 393 nm, encontrándose únicamente en fase anatasa obtenidas a temperaturas de 700 a 900 °C. El material obtenido planteó caracterizarse a futuro de manera optoelectrónica y fotónica para evaluar las propiedades del mismo y con ello poder determinar la aplicación del mismo.

Kashale y col. (Kashale *et al.*, 2019) mencionan que realizaron la síntesis de  $\text{Co/TiO}_2$  utilizando extracto de Cicer arietinum L, ocupando como precursor tetracloruro de titanio y agentes estabilizadores cloruro de cobalto di hidratado y amonio. El objetivo consistió en la obtención de un patrón de difracción de rayos X con presencia de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa y Cobalto, así mismo un tamaño de cristal entre 8.7 y 9.2 nm. Posterior al análisis de reflectancia difusa, se encontró que acorde a las concentraciones de las impurezas, presentó valores de brecha energética entre 1.7 y 3.1 eV. Dichas partículas, fueron utilizadas para evaluar su actividad como ánodo en celdas de litio, así como evaluar la eficiencia entre las muestras sintetizadas acorde a la concentración de impurezas que posean.

Abisharani, Devikala, *et al.* (Abisharani *et al.*, 2019) mencionan que obtuvieron nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizando extracto de semillas de Cucúrbita, utilizando como precursor tricloruro de titanio 1.0 N, se realizó la caracterización por XRD y FTIR, sin embargo no se menciona el tamaño de cristal obtenido, únicamente que se encuentra a escala nanométrica, así como presencia de varios grupos funcionales a través de FTIR, lo cual indica que se realizó la impurificación del material y con ello buscar plantear la metodología de aplicación del material que permita demostrar la eficiencia ahora adquirida.

T. Pushpamalini, M. Keerthana, R. Sangavi *et al.*, (Pushpamalini *et al.*, 2020) mencionan que realizaron síntesis de  $\text{TiO}_2$  por distintos extractos, tales como Piper betel – *Ocimum tenuiflorum* – Moringa oleífera – *Coriandrum sativum*, utilizando  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  como precursor y agentes estabilizantes como acetonitrilo e hidróxido de amonio. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por FTIR, SEM, XRD y TEM, obteniéndose que los tamaños de cristal oscilaron entre 6.8 y 24 nm por Debye-Scherrer, así como presencia de fase rutilo en su mayoría, también se detectaron presencia de grupos funcionales que indican la impurificación del material. Así también, se evaluó la velocidad de degradación fotocatalítica de compuestos obteniéndose resultados satisfactorios.



S. Devikala, *et al.* (Devikala *et al.*, 2020) mencionan que llevaron a cabo la síntesis de TiO<sub>2</sub> utilizando como agente reductor el extracto de *Cardiospermum halibacacabum*; utilizando como precursor TiO(SO<sub>4</sub>), el material obtenido fue caracterizado por XRD, FTIR, SEM, TEM, EDS, de ello se obtuvo un material con mayor porcentaje en fase anatasa, tamaño de cristal de 5.84 nm acorde a la ecuación de Debye-Scherrer, pico máximo de absorbancia a 309 nm, es decir absorbiendo en el rango ultravioleta y una brecha energética superior a la del semiconductor intrínseco. Se detectaron los grupos funcionales provenientes del agente reductor lo cual indica que si se realizó la impurificación del material.

Shuhadah A. Yazid, *et al.* (Yazid *et al.*, 2019) mencionan que realizaron la obtención de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> mediante el método sol-gel, utilizando como agente reductor Isopropóxido de Titanio y los reactivos HCl y H<sub>2</sub>O DI, en los cuales se realizaron utilizando varias concentraciones del precursor para evaluar la influencia de la concentración sobre las propiedades del material, mismo que fue caracterizado por XRD y evaluación de la actividad fotocatalítica del mismo, observándose que la cristalinidad del material está ligada directamente proporcional a la concentración del precursor y ello conlleva a una alta degradación de Azul de metileno.

De los estudios realizados, respecto a la obtención de TiO<sub>2</sub>, no existe a la fecha un estudio que indique la variación de fases en la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> y ello conlleve a obtener cambios en las propiedades del material, es por ello que en el presente trabajo se realizó con los reactivos TiCl<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> y Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> con la metodología que permita mitigar el residuo de productos tóxicos no deseados, así como plantear las propuestas de las posibles aplicaciones del material acorde a los resultados de las caracterizaciones realizadas.

## 2. Desarrollo

El TiO<sub>2</sub> es un compuesto químico con enlace iónico (*Enlace Ionico*, n.d.) y entre las características que lo distinguen, destacan su nula toxicidad, resistencia a la corrosión, alta estabilidad química en soluciones altamente ácidos y/o alcalinos, alta fotoestabilidad y bajo costo de obtención (Sonane *et al.*, 2017). El TiO<sub>2</sub>, se encuentra en gran cantidad en la corteza terrestre, en la naturaleza se puede encontrar en tres formas cristalográficas: rutilo, anatasa y brookita. Bajo condiciones ambientales, el rutilo constituye la fase más estable termodinámicamente (Rathore *et al.*, 2020); sin embargo, se ha observado que cuando el tamaño de partícula se encuentra a escala nanométrica (Torres Cebada, 2002), la fase más estable es anatasa siendo ésta la que mayor cantidad de propiedades fotocatalíticas presenta. Aunado a la actividad fotocatalítica que exhibe, otra de las ventajas que posee, es la capacidad de sintetizarse fácilmente a temperaturas bajas o intermedias, mientras que la fase rutilo se obtiene con tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 600°C (Fagan *et al.*, 2016).

Debido al valor de su brecha energética, en presencia de radiación UV, los fotones se excitan provocando el efecto fotoeléctrico en las bandas de valencia y conducción, las cuales permitan generar especies como electrones (e<sup>-</sup>) y huecos (h<sup>+</sup>), que realicen reacciones de reducción y oxidación en la superficie del semiconductor. Las reacciones antes mencionadas, han sido de vital importancia en procesos de remediación ambiental y generación de energía; sin embargo, se requiere incrementar la eficiencia en los procesos de oxidación/reducción y por ello, los grupos de investigadores se han enfocado en la búsqueda de metodologías que permitan obtener nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con diferentes propiedades y características. Un punto importante a considerar es la relación entre el costo de producción acorde a los diferentes tipos de síntesis existentes y la eficiencia obtenida al aplicar el material. Además, con la finalidad de aprovechar el espectro visible, se han desarrollado numerosas técnicas de modificación como la incorporación de especies impurificantes, la formación de hetero-estructuras mediante el acoplamiento de óxidos semiconductores o metales nobles y la sensibilización con colorantes.

Desde un punto de vista químico, la estabilidad de los compuestos es mayor para los semiconductores que tienen valores de la energía Gibbs de formación más grandes siendo el TiO<sub>2</sub> el que presenta la  $\Delta_G$  mayor, con una diferencia de 540 KJ/mol aproximadamente respecto al ZnO. Es por eso que el TiO<sub>2</sub> es el semiconductor más ampliamente usado en fotocatalisis (Candal & Bilmes, n.d.).

Dado que el CO<sub>2</sub> es una molécula altamente estable, la conversión de CO<sub>2</sub> requiere un gran aporte de energía. Los electrones necesarios para la reducción de CO<sub>2</sub> son proporcionados por la generación de pares de electrones por absorción de luz de materiales fotocatalíticos (Kim & Kwon, 2019).

Ahora bien, existen 6 diferentes técnicas para activar y convertir al CO<sub>2</sub>, tales como la conversión termoquímica tal y como su nombre lo indica, se lleva a cabo mediante altas condiciones de presión, temperatura y difícil de escalar a operación industrial, lo cual repercute en el ámbito económico. La conversión estequiométrica, consiste en el balance de materia que está regido por la cantidad de reactivo limitante existente en la reacción, lo cual condiciona en su totalidad, la cantidad de productos que se pueden obtener, así como el grado de conversión de los mismos. La conversión bioquímica es factible, ya que parte a través de la biomasa, siendo una alternativa tecnológica atractiva para la conversión de grandes cantidades de CO<sub>2</sub> en productos químicos utilizables. La técnica electroquímica se realiza sobre la superficie del electrodo de trabajo, la cual es directamente controlable mediante los potenciales eléctricos que se apliquen a la celda de trabajo.

En el caso del proceso fotoelectroquímico, los rendimientos reportados han sido bajos debido a la selectividad de los materiales utilizados y, por ende, no han sido considerados económicamente viables ya que, para incrementar la eficiencia, se ha observado que se requiere modificar los materiales y/o medios y, el costo del proceso se eleva de manera considerable. La técnica fotocatalítica, consiste en el proceso de conversión que se realiza sobre la superficie del semiconductor, considerando las posiciones de bandas de conducción y valencia de los materiales para aprovechar la capacidad redox que poseen, y con ello permitir la transformación en productos de valor agregado. Mientras que las técnicas fotocatalítica y electroquímica se consideran las más redituables en cuanto a costo de operación y eficiencia se refieren, aunado a lo antes mencionado, son métodos que pueden realizarse a escala laboratorio y a escala industrial.

De los puntos antes mencionados, se deriva la necesidad de reducción en costos de producción, de tal modo que, al utilizar el método de química verde, sea redituable para la producción y proporcione un impacto ambiental favorable a gran escala, ya que la materia prima, se encuentra a nuestro alrededor (Arenas Ramos, 2017). No obstante, investigaciones recientes han reportado y demostrado que el uso de materia prima renovable ha sido mediante la interacción de extractos vegetales en el proceso de síntesis (Salouti & Derakhshan, 2019) lo cual ha permitido realizar modificaciones en la metodología empleada, logrando con ello, aleaciones que conlleven a impurificaciones en la red cristalina de los semiconductores que permitan una mejora en las propiedades morfológicas y ópticas del material a obtener, así como una disminución en la cantidad de subproductos y desechos obtenidos en el proceso de síntesis, coadyuvando de esta manera con la sustentabilidad ambiental.

Por tanto, las propiedades del TiO<sub>2</sub> dependerán del método empleado para la realización de la síntesis (Zhu *et al.*, 2019), de los compuestos, precursores químicos y la proporción de fases en la que se obtendrá el TiO<sub>2</sub>. Derivado de esta información, se presentó la propuesta para la obtención de TiO<sub>2</sub> utilizando el extracto de *Chamaecyparis lawsoniana*, conocida coloquialmente como Ciprés; teniendo la función de agente estabilizante y reductor en el proceso de síntesis además de contener el metal que se desea introducir a la red cristalina del TiO<sub>2</sub> para obtener un material con mejora en las propiedades fotoactivas y fotocatalíticas del mismo.

El proceso de síntesis y caracterización del material utilizado está basado en el proceso de “auto-ensamblaje”. La finalidad de esta técnica es que las moléculas se enlacen para formar estructuras más grandes, interviniendo únicamente los reactivos, a las condiciones requeridas para llevar a cabo la reacción de reducción de compuestos y con ello formar materiales electrocatalíticos y semiconductores, principalmente [29]–[32], partiendo de las reacciones generales mostradas a continuación (Ec. 1-3), las cuales partiendo de un estudio estadístico han demostrado que existe variación únicamente en base al uso del precursor:



El tamaño de cristal se calculó en base a la fórmula de Debye-Scherrer (Zenou & Bakardjieva, 2018) (Ec. 4), que expresa:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

Donde:  $d$  es el tamaño del cristal, en nm,  $k$  es una constante equivalente a 0.89,  $\lambda$  equivale a 0.154 nm,  $\beta$  es el ancho medio de los picos difractados y  $\theta$  la posición angular. Así mismo, esta técnica permite determinar los parámetros de red de la estructura tetragonal del TiO<sub>2</sub> en fase anatasa, acorde a la siguiente ecuación (Ec. 5):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

Donde:  $d$  es la distancia interplanar,  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller de los picos difractados.

Con la técnica de Reflectancia Difusa (UV-VIS) se determinó la brecha de energía del material, así como los valores de absorbancia y reflectancia; la técnica ofrece información sobre la absorción excitónica, con lo cual se obtiene información sobre la matriz cristalina del TiO<sub>2</sub>. Se utilizaron las fórmulas de la teoría propuesta por Kubelka-Munk (Vargas, 2011) y considerando una brecha energética directa acorde a la fórmula siguiente (Ec. 6):

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

En las reacciones estequiométricas se determinó que el precursor se convierte en su totalidad, quedando sin reaccionar 99.64 g de H<sub>2</sub>O, equivalente a 99.64 ml de H<sub>2</sub>O. Ahora bien, para determinar el porcentaje de conversión de la reacción, se realizó el cálculo estequiométrico en base al rendimiento teórico de la reacción, tal y como se expresa a continuación en la (Ec. 7):

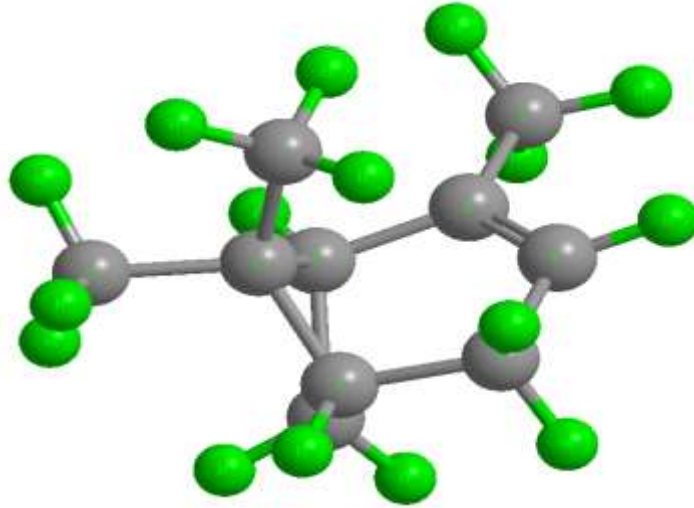
$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{R_r}{R_t} * 100 = \frac{\text{rendimiento real (g)}}{0.7986 \text{ g}} * 100 \quad (7)$$

### 3. Resultados

El ciprés es un árbol que se encuentra durante todo el año en la región de los Altos del estado de Chiapas, la muestra utilizada se encuentra en el municipio de Teopisca Chiapas. El pineno es un monoterpeno bicíclico ampliamente encontrado principalmente en la resina de un gran número de plantas, tanto de coníferas (pino, abeto, ciprés, etc.) como de plantas no coníferas, como la artemisa, la salvia, el romero, la heterotheca o el cannabis. En la naturaleza hallamos dos isómeros estructurales del pineno, llamados  $\alpha$ -pineno y  $\beta$ -pineno, ambos presentes en sustancias como la resina de pino, el canfeno o la trementina, y a menudo utilizados en el sistema de comunicación de numerosos insectos.

El pineno es también común en muchas variedades de cannabis, y un buen número de usuarios lo prefieren por sus diversas propiedades medicinales. Entre las propiedades de dicha planta, destaca el alto contenido de  $\beta$ -pineno y sus propiedades medicinales fueron ya aprovechadas por la medicina china tradicional, concretamente para evaluar la actividad anticancerígena. Por ende, se ha demostrado la gran capacidad reductora del extracto, siendo la molécula con mayor proporción presente en el extracto 6,6-dimetil-2-metil bicicloheptano, la cual se puede visualizar en la Figura 5.1 (Kilinc *et al.*, 2015; Kritchevsky & Anderson, 1955).

**Figura 5.1** Estructura de 6,6-dimetil-2-metilbicycloheptano



El extracto  $M_1$ , se obtuvo colocando en un sistema con reflujo 10g de hojas de *Chamaecyparis lawsoniana* previamente lavadas y secadas en 100 mL de  $H_2O$  DI como solvente en un matraz Erlenmeyer sobre una parrilla de calentamiento a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y 400 rpm durante 1 hora a sistema cerrado, posterior a ello, se dejó enfriar la infusión para su filtración sobre malla nylon de 3 mm de espesor y papel filtro de  $40\text{ }\mu\text{m}$  con la finalidad de separar los sólidos del extracto para evitar contaminar el proceso de síntesis.

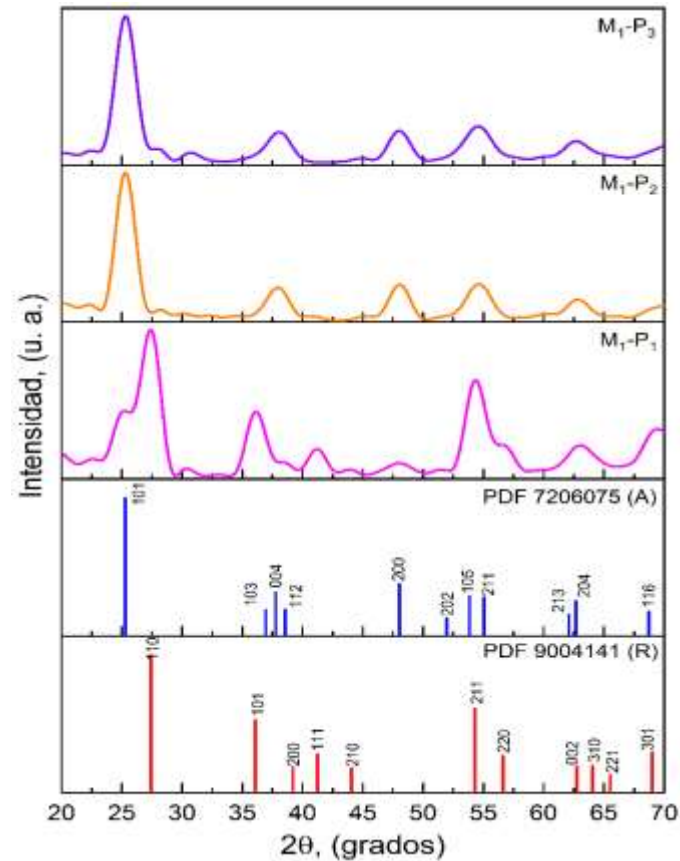
Se adicionaron 100 mL de  $P_1$  0.1 M a 100 mL de  $M_1$  previamente obtenido manteniéndose bajo agitación a 400 rpm a temperatura ambiente, se adicionó  $NH_4OH$  para alcanzar  $pH=8$  y comenzaron a precipitarse partículas en la mezcla, posterior a ello, se dejó reposar la muestra durante 2 horas para la separación de fases, retirándose el exceso y colocando la fase sedimentada en la parrilla de calentamiento hasta el secado completo de la muestra, como último paso se realizó tratamiento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

Para la síntesis con los precursores  $P_2$  y  $P_3$ ; se adicionaron 100 mL de  $P_2$  0.1 M y se adicionaron 100 mL de  $P_3$  0.1 M a 100 mL de  $M_1$  previamente obtenido respectivamente, manteniéndose bajo agitación a 400 rpm a temperatura ambiente, se adicionó  $CH_3COOH$  e  $NH_4OH$  para alcanzar  $pH=8$  y comenzaron a precipitarse partículas en la mezcla, posterior a ello, se dejó reposar la muestra durante 2 horas para la separación de fases, retirándose el exceso y colocando la fase sedimentada en la parrilla de calentamiento hasta el secado completo de la muestra, se realizó tratamiento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

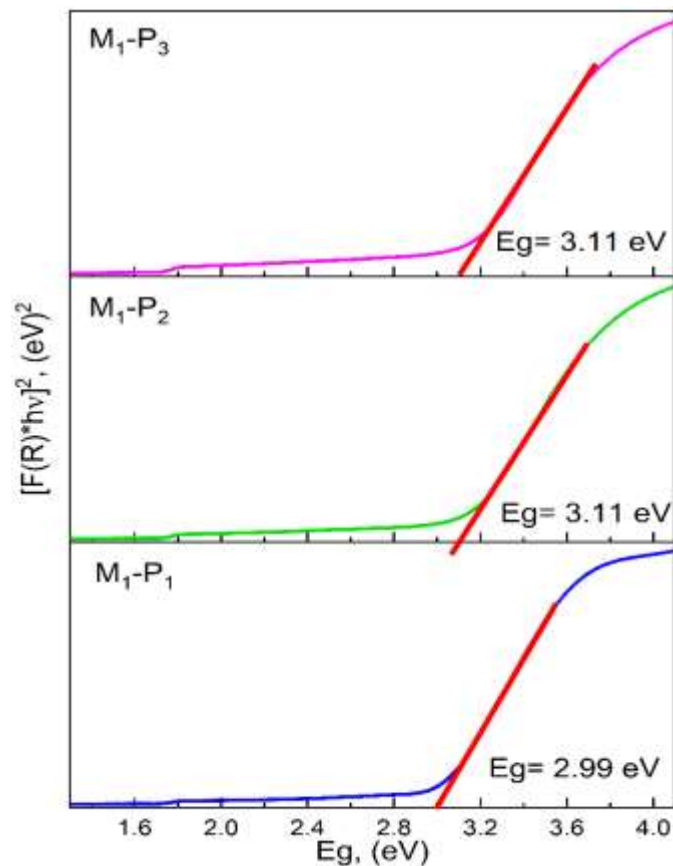
En el Gráfico 5. 1, se observan los picos difractados de la muestra  $M_1$ - $P_1$  visualizando como pico preferencial de crecimiento el plano (110) en la posición angular  $27.37^\circ$ , con corrimiento en la posición angular, se tienen los parámetros  $a=b= 4.59\text{ \AA}$ ,  $c= 2.95\text{ \AA}$  y un volumen de celda= $62.45\text{ \AA}^3$ , presentando 28% en fase anatasa y 72% en fase rutilo. El tamaño del cristalito acorde a la fórmula de Debye-Scherrer es de 12.2 nm.

Para la muestra  $M_1$ - $P_2$  se presenta como pico preferencial de crecimiento el plano (101) en la posición angular  $25.31^\circ$ , así como el plano (200), se tienen los parámetros  $a=b= 3.78\text{ \AA}$ ,  $c= 9.47\text{ \AA}$  y un volumen de celda= $135.96\text{ \AA}^3$ , presentando 93% en fase anatasa y 7% en fase rutilo. El tamaño del cristalito acorde a la fórmula de Debye-Scherrer es de 7.14 nm.

Para la muestra  $M_1$ - $P_3$  se observa como pico preferencial de crecimiento el plano (101) en la posición angular  $25.36^\circ$  y observándose un ligero corrimiento en la posición angular de dicho plano y del plano (103), se tienen los parámetros  $a=b= 3.78\text{ \AA}$ ,  $c= 9.46\text{ \AA}$  y un volumen de celda= $135.86\text{ \AA}^3$ , presentando 91% en fase anatasa y 9% en fase rutilo. El tamaño del cristalito acorde a la fórmula de Debye-Scherrer es de 7.28 nm.

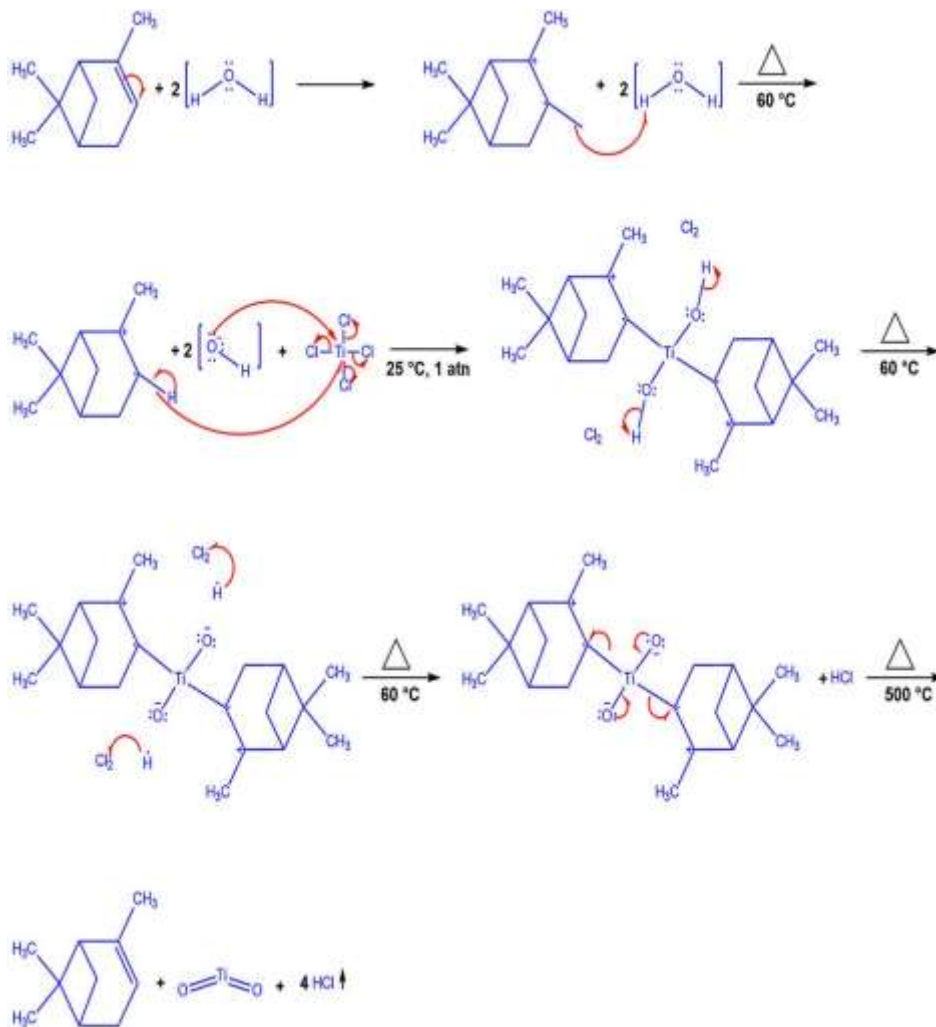
**Gráfico 5. 1** Patrón de Difracción de rayos X en  $M_1$ 

En el Gráfico 5. 2 se observa el cálculo de ancho de banda prohibida de la muestra  $M_1-P_1$ , siendo de 2.99 eV, equivalente a una longitud de onda de 413 nm. Para la muestra  $M_1-P_2$ , se tiene una brecha energética de 3.11 eV, equivalente a una longitud de onda de 393 nm. Para la muestra  $M_1-P_3$ , se obtiene una brecha prohibida de 3.11 eV, equivalente a una longitud de onda de 393 nm.

**Gráfico 5. 2** Cálculo de brecha energética en  $M_1$ 

Con los resultados obtenidos, se realizó la propuesta del mecanismo de reacción, el cual se observa en la Figura 5. 2, en el cual se puede expresar que la molécula de  $\beta$ -pineno reacciona con la molécula de agua, produciendo una hidrogenación de la misma durante el proceso de obtención del extracto, posterior a ello se lleva a cabo la deshidrogenación de la molécula de  $\beta$ -pineno, el precursor  $P_1$  reacciona con el radical OH a condiciones atmosféricas, para permitir la formación de un complejo de titanio y la formación de HCl, siendo este último retirado de la solución para permitir el secado de la misma y como punto final someterse a tratamiento térmico para la formación del enlace O-Ti-O estabilizada por acción de la molécula  $\beta$ -pineno inicialmente empleada, siendo el único producto obtenido ya que el subproducto fue retirado y evaporado en el paso anterior.

**Figura 5. 2** Mecanismo de reacción propuesto para  $M_1$ - $P_1$



En la Figura 5. 3 y Figura 5. 4, se observan las propuestas de mecanismos de reacción con los precursores  $P_2$  y  $P_3$ , observándose como variación únicamente la formación de  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  y  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  respectivamente, acorde a la naturaleza del precursor empleado.

Figura 5.3 Mecanismo de reacción propuesto en M<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>

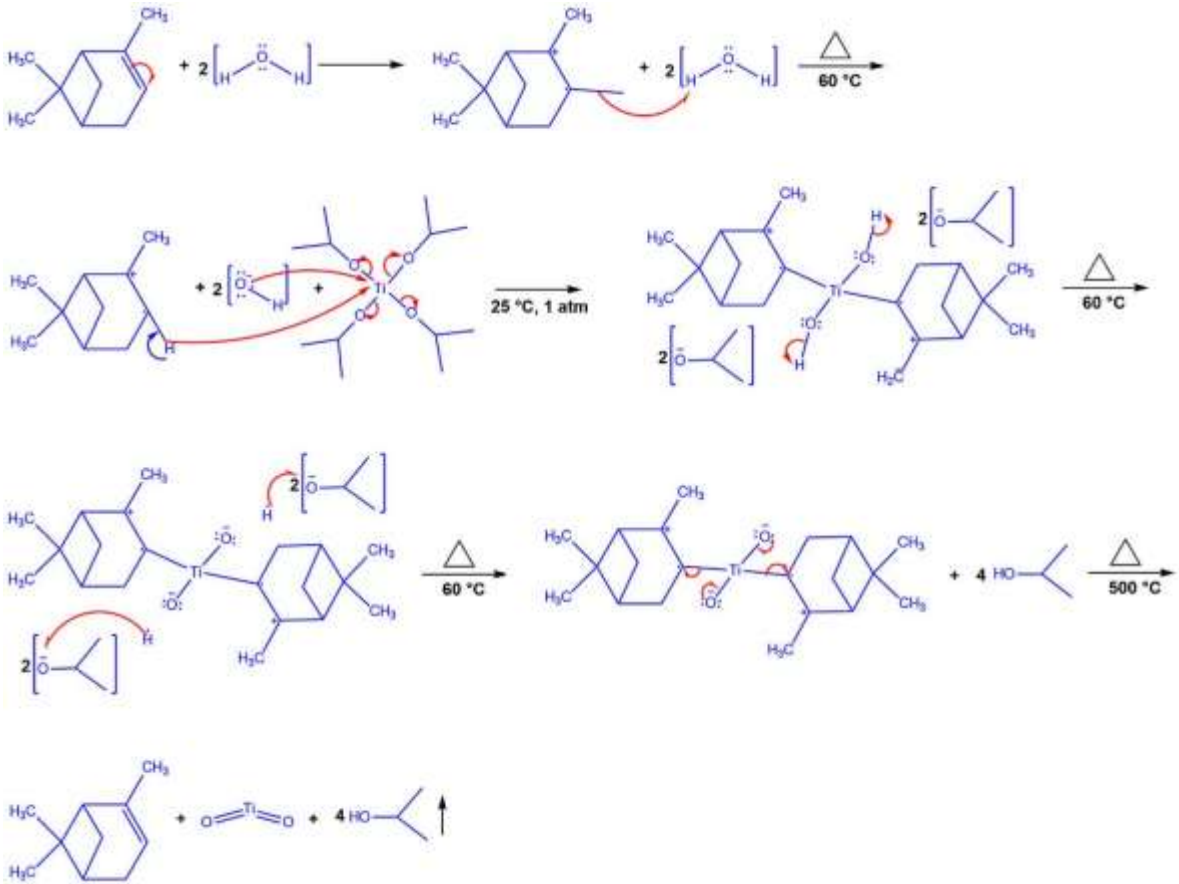
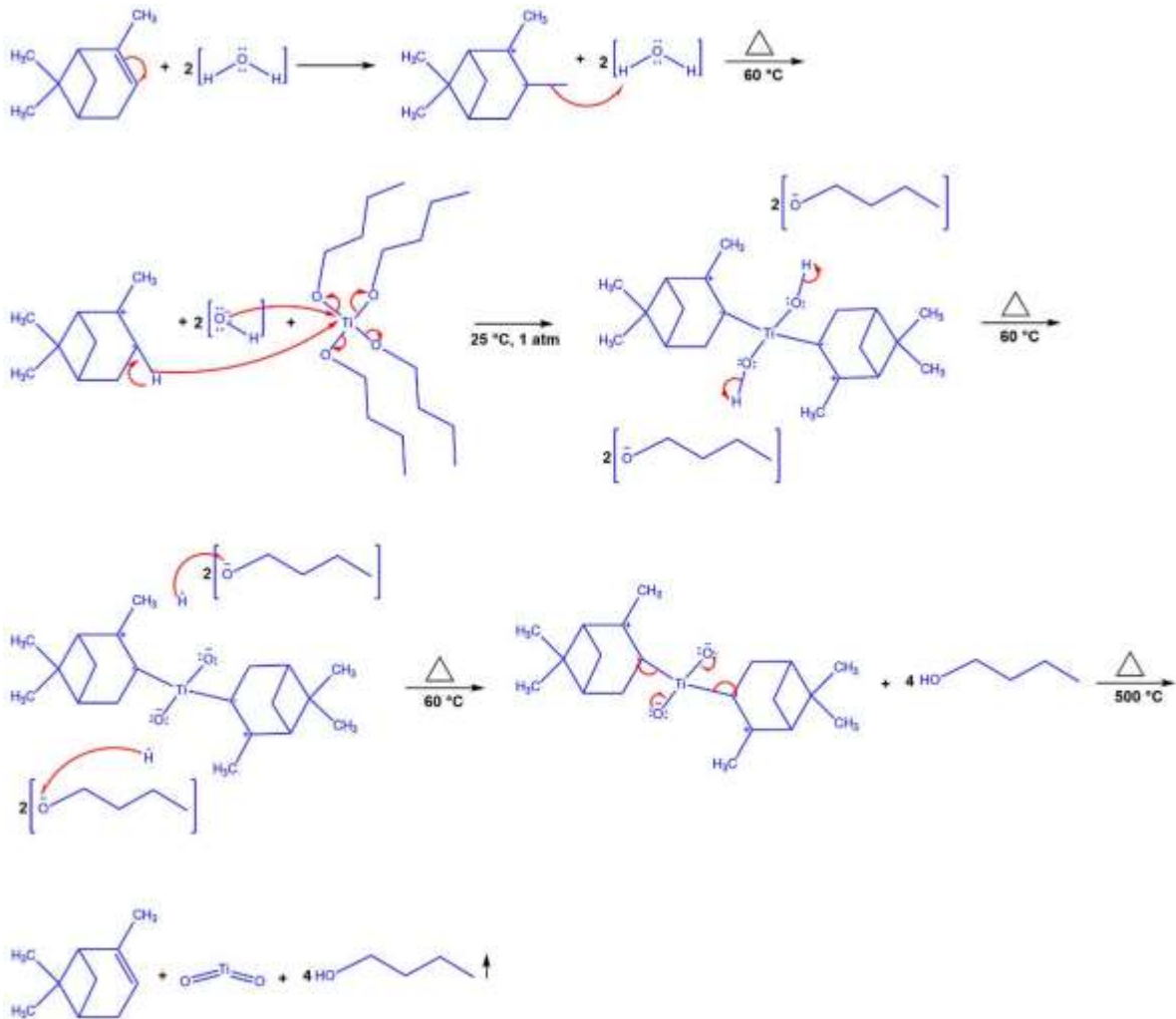


Figura 5.4 Mecanismo de reacción propuesto en M<sub>1</sub>-P<sub>3</sub>





## 4. Conclusiones

**Tabla 5.1** Resultados de síntesis de TiO<sub>2</sub>

Muestra	Precursor	Tamaño, nm	E <sub>g</sub> , eV	Fase Anatasa, %
M <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	7.14	3.11	93
M <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	12.2	2.99	28
M <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	7.28	3.11	91

Se puede concluir que la síntesis por química verde, permite cumplir con los principios del método propuesto, ya que se reduce la obtención de subproductos los cuales pueden ser removidos por medio de evaporación o trampas de gases, con la finalidad de evitar la emisión a la atmósfera.

Los materiales obtenidos fueron nanopartículas de TiO<sub>2</sub> debido al tamaño de cristal calculado por el método de Debye-Scherrer en base a los parámetros arrojados por la Difracción de Rayos X, los cuales se encuentran oscilando en el rango de 7-12 nm.

La brecha energética del material está ligada directamente proporcional al porcentaje de fase anatasa presente en el cristal, observándose valores con un porcentaje del 28 al 93%.

El metabolito secundario presente en el extracto vegetal, ha formado parte importante en el proceso de síntesis al permitir formar complejos con el Titanio para posterior a ello formar los enlaces O-Ti-O.

El porcentaje de fase anatasa es directamente proporcional al tipo de precursor empleado, observándose que con el precursor TiCl<sub>4</sub> se obtiene el material en mayor proporción de fase rutilo y el precursor TiO (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> permite la obtención de material en fase anatasa de manera predominante; absorbiendo así mayoritariamente en el rango visible o ultravioleta como corresponde.

La elección del tipo de precursor acorde a la aplicación que se desee implementar para el TiO<sub>2</sub>, puede realizarse con menor cantidad de tiempo, costo e impacto ambiental al determinar como primer punto si se desea obtener un material con mayor actividad fotocatalítica en el rango ultravioleta, tal y como es el caso de las celdas microbianas, actividad antimicrobiana, anticancerígena o degradación de contaminantes/colorantes para el tratamiento de agua o desinfección de superficies. O bien, si se desea que el material presente una mejora fotocatalítica en celdas electroquímicas las cuales utilizan radiación visible para conversión de energía en el proceso fotoeléctrico.

## 5. Agradecimiento

Los autores agradecen a la Mtra. Edith Ponce Recinos del CIDTER-UPCHIAPAS por su apoyo en la Difracción de Rayos-X y al Dr. Carlos Meza Avendaño de la UNICACH por el apoyo en la reflectancia difusa. También agradecemos al proyecto CONACYT 1006118 por el apoyo de beca de maestría de Karla Berenice López González en la Universidad Politécnica de Chiapas.

## 6. Referencias

Abisharani, J. M., Devikala, S., Dinesh Kumar, R., Arthanareeswari, M., & Kamaraj, P. (2019). Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using Cucurbita pepo seeds extract. *Materials Today: Proceedings*, 14, 302–307. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.151>

Arenas Ramos, C. (2017). Síntesis De Nanopartículas Metálicas a Partir De Extractos De Raspo De Uva. 79.

Beltrán Rodríguez, L., Alexandri Rionda, R., Herrera Romero, J., & et. al. (2018). Balance Nacional de Energía 2017. Secretaría de Energía, Subsecretaría de Planeación y Transición Energética. México., 15–20. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/414843/Balance\\_Nacional\\_de\\_Energ\\_a\\_2017.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/414843/Balance_Nacional_de_Energ_a_2017.pdf)

Candal, R. J., & Bilmes, S. A. (n.d.). 4 Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica.



- Devikala, S., Abisharani, J. M., & Rubavathi, P. (2020). Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using *Cardiospermum halibacacabum* leaves extract. *Materials Today: Proceedings*, xxxx, 4–6. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.582>
- El Nemr, A., Helmy, E. T., Gomaa, E. A., Eldafrawy, S., & Mousa, M. (2019). Photocatalytic and biological activities of undoped and doped TiO<sub>2</sub> prepared by Green method for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103385. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103385>
- Enlace ionico. (n.d.). Dakota Del Norte. Retrieved April 13, 2021, from <https://chem.libretexts.org/@go/page/53734>
- Fagan, R., Synnott, D. W., McCormack, D. E., & Pillai, S. C. (2016). An effective method for the preparation of high temperature stable anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Applied Surface Science*, 371, 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.235>
- Fall, A., Ngom, I., Bakayoko, M., Sylla, N. F., Elsayed Ahmed Mohamed, H., Jadvi, K., Kaviyarasu, K., & Ngom, B. D. (2020). Biosynthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by using natural extract of *Citrus sinensis*. *Materials Today: Proceedings*, xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.131>
- IEA. (2019). *Global Energy & CO<sub>2</sub> Status Report*. París. <https://doi.org/10.4324/9781315252056>
- Kashale, A. A., Rasal, A. S., Kamble, G. P., Ingole, V. H., Dwivedi, P. K., Rajoba, S. J., Jadhav, L. D., Ling, Y. C., Chang, J. Y., & Ghule, A. V. (2019). Biosynthesized Co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles based anode for lithium-ion battery application and investigating the influence of dopant concentrations on its performance. *Composites Part B: Engineering*, 167(2019), 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.001>
- Kilinc, M., Canbolat, S., Merdan, N., Dayioglu, H., & Akin, F. (2015). Investigation of the Color, Fastness and Antimicrobial Properties of Wool Fabrics Dyed with the Natural Dye Extracted from the Cone of *Chamaecyparis Lawsoniana*. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195, 2152–2159. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.281>
- Kim, J., & Kwon, E. E. (2019). Photoconversion of carbon dioxide into fuels using semiconductors. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 33(April), 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.012>
- Kritchevsky, G., & Anderson, A. B. (1955). Composition of the volatile oil from *Chamaecyparis lawsoniana* stump heartwood. *Journal of the American Pharmaceutical Association. American Pharmaceutical Association*, 44(9), 535–538. <https://doi.org/10.1002/jps.3030440906>
- Margarita Caballero, Socorro Lozano, B. O. (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. In *Revista Digital Universitaria* (Vol. 8, Issue 10, pp. 1083–1085). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.04.002>
- Nahle Garcia, N. R., Martín del Campo, A. M., Maciel Torres, M. A., Saldaña Zorrilla, S. O., Vera Burgos, J., & González Núñez, G. (2019). “Balance Nacional de Energía 2018”. Subsecretaría de Planeación y Transición Energética. Dirección General de Planeación e Información Energéticas. México, 25(8). [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/528054/Balance\\_Nacional\\_de\\_Energ\\_a\\_2018.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/528054/Balance_Nacional_de_Energ_a_2018.pdf)
- Pal, G., Rai, P., & Pandey, A. (2019). Green synthesis of nanoparticles: A greener approach for a cleaner future. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102579-6.00001-0>
- PROJECT, G. C. (n.d.). *GLOBAL CARBON ATLAS*. FONDATION BNP PARIBAS. [www.globalcarbonatlas.org](http://www.globalcarbonatlas.org)
- Pushpamalini, T., Keerthana, M., Sangavi, R., Nagaraj, A., & Kamaraj, P. (2020). Comparative analysis of green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using four different leaf extract. *Materials Today: Proceedings*, xxxx, 2–6. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.438>

- Rao, T. N., Riyazuddin, Babji, P., Ahmad, N., Khan, R. A., Hassan, I., Shahzad, S. A., & Husain, F. M. (2019). Green synthesis and structural classification of Acacia nilotica mediated-silver doped titanium oxide (Ag/TiO<sub>2</sub>) spherical nanoparticles: Assessment of its antimicrobial and anticancer activity. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(7), 1385–1391. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.09.005>
- Rathore, N., Kulshreshtha, A., Shukla, R. K., & Sharma, D. (2020). Study on morphological, structural and dielectric properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> nanocrystals annealed at different temperatures. *Physica B: Condensed Matter*, 582. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411969>
- Salouti, M., & Derakhshan, F. K. (2019). Phytosynthesis of Nanoscale Materials. In *Advances in Phytonanotechnology*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815322-2.00003-1>
- (SENER), S. de E. (2020). Balance Nacional de Energía 2019. 145.
- Sonane, M., Moin, N., & Satish, A. (2017). The role of antioxidants in attenuation of *Caenorhabditis elegans* lethality on exposure to TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles. *Chemosphere*, 187, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.080>
- Torres Cebada, T. (2002). Nanoquímica y Nanotecnología: Nuevos materiales, polímeros y máquinas moleculares. *Encuentros Multidisciplinares*, 4(12), 20–25.
- V. Y. Zenou and S. Bakardjieva, “Microstructural analysis of undoped and moderately Sc-doped TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles using Scherrer equation and Debye function analysis,” *Mater. Charact.*, vol. 144, no. May, pp. 287–296, 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2018.07.022.
- W. E. Vargas, “Light scattering and absorption by non homogeneous materials: The Kubelka-Munk model,” 2011. [Online]. Available: [www.sedoptica.es](http://www.sedoptica.es).
- Yazid, S. A., Rosli, Z. M., & Juoi, J. M. (2019). Effect of titanium (IV) isopropoxide molarity on the crystallinity and photocatalytic activity of titanium dioxide thin film deposited via green sol-gel route. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 1434–1439. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.10.009>
- Zhu, X., Pathakoti, K., & Hwang, H.-M. (2019). Green synthesis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles and their usage for antimicrobial applications and environmental remediation. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102579-6.00010-1>

## Capítulo 6 Análisis de vibraciones en un sistema rotodinámico

### Chapter 6 Vibration analysis in a rotodynamic system

GAMBOA-MARTIN, Vianney A.†\*, RODRÍGUEZ-BLANCO, Marco A., DURÁN-MORALES, Iván y MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ, Gilberto

*Universidad Autónoma del Carmen, Facultad de Ingeniería y Tecnología*

ID 1<sup>er</sup> Autor: *Vianney Aurora Gamboa-Martín* / **ORC ID:** 0000-0001-6257-5473, **Researcher ID Thomson:** AAN-2297-2021, **CVU CONACYT ID:** 1015116

ID 1<sup>er</sup> Coautor: *Marco Antonio, Rodríguez-Blanco* / **ORC ID:** 0000-0003-3641-6895, **Researcher ID Thomson:** U-6476-2017, **CVU CONACYT ID:** 51908

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *Iván, Durán-Morales* / **ORC ID:** 0000-0001-9568-4457, **Researcher ID Thomson:** AAQ-1775-2021, **CVU CONACYT ID:** 169683

ID 3<sup>er</sup> Coautor: *Gilberto, Martínez-Rodríguez* / **ORC ID:** 0000-0002-3529-7460, **Researcher ID Thomson:** AAN-3256-2021, **CVU CONACYT ID:** 101509

**DOI:** 10.35429/H.2021.13.49.58

V. Gamboa, M. Rodríguez, I. Durán y G. Martínez

\*paraíso\_610@hotmail.com

J. Sierra, H. Mandujano, F. Anguebes y A. Mohamed (VV. AA.). Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Handbooks-TII-©ECORFAN-Mexico, 2021.

## Abstract

In this paper analyzes vibrations in a rotodynamic system connected to a three-phase induction motor, which are caused by imbalance or mass imbalance. The analysis is carried out interacting with different scenarios and a rotation to the system is induced by means of a test bench, where a mass imbalance in the disk carries even a state of maximum excitation, forcing it to vibrate in an unbalanced way, this will enter an unbalanced state, the vibration signals and the current of the motor are acquired. Which are processed and analyzed in the frequency domain (Fourier spectrum). The results are validated experimentally in different scenarios of operation of the rotodynamic system composed of the parametric variation of; separation of bearing, mass of inertial disc imbalance and speed of the induction motor. The instrumentation for data acquisition consists of two pairs of accelerometers, current meter, variable frequency drive, and as a processor element of vibration analysis an open programming is used in LabVIEW. It explains the unbalanced vibration, failures that this same causes, it exposes the importance of the problem, details the process and equipment used for its realization.

## Rotodynamic system, Out-of-phase, Imbalance

### 1. Introducción

Muchas máquinas contienen sistemas de accionamiento con motores, embragues, engranajes, ejes, correas o cadenas, rodamientos de bolas, rodillos, aceite etc. Algunas vibraciones normales pueden ser generadas por oscilaciones inherentes de la máquina como; oscilaciones del eje, velocidad angular o excitación por impulsos PWM. Sin embargo, los cambios de estas vibraciones y las apariencias adicionales pueden ser causadas por fallas. Por lo tanto, el análisis de vibraciones es un campo bien establecido en la supervisión y monitoreo de las maquinas. En este sentido, existe un comportamiento de transferencia de máquina entre la fuente de las vibraciones y la ubicación de la medición. Este comportamiento de transferencia, expresado generalmente por una respuesta de frecuencia  $Gm(i\omega)$ , puede contener una o varias frecuencias de resonancia  $\omega_{res,i}$  de la estructura de la máquina, como resultado de diferentes sistemas mecánicos de tipo masa resorte amortiguador.

Existen instrumentos de medición en las máquinas como, acelerómetros laterales en una, dos o tres direcciones, esta dirección puede ser ortogonal, horizontal, vertical y axial o rotacional en la carcasa de las máquinas. El principio de medición de los acelerómetros se basa en la medición de fuerzas, como la medición de fuerza en los sensores piezoeléctricos, o medición del desplazamiento de una masa sísmica utilizando sensores inductivos. Por lo general, un filtro pasa-alta es colocado después del acelerómetro para amortiguar las perturbaciones de baja frecuencia, con una frecuencia de corte de 100-200 Hz. En lugar de la aceleración  $a(t)$ , también se puede medir la velocidad de vibración  $v(t)$  o el desplazamiento de vibración  $d(t)$  (Isermann, R., 2005).

Las fallas en las máquinas generan señales armónicas estacionarias adicionales o señales de pulso (Isermann, R., 2005). Las primeras surgen debido a efectos linealmente superpuesto como el desequilibrio, alineación inexacta de flujo eléctrico en motores eléctricos, o por cambios en la operación periódica de la máquina. Las señales resultantes pueden aparecer como vibraciones aditivas, como

$$y(t) = y_1(t) + y_2(t) + \dots + y_n(t) = \sum_{i=1}^n y_i(t) \quad (1)$$

La transformada de Fourier es una herramienta que permite descomponer una función en una serie infinita de funciones que tienen diferentes frecuencias, y todas ellas múltiplos de la frecuencia (Marín, 2012).

Los componentes de un sistema (rodamientos, chumaceras, cojinetes, etc.) con el paso del tiempo sufren cierto desgaste o desajustes derivados por una desalineación o por un desbalance de masa u otra causa, provocando al sistema a vibrar de manera sobre excitada, por eso es importante el análisis de vibraciones en el cual se detectan estas fallas derivadas por la vibración desequilibrada, de manera que, la vibración constante desgasta los componentes del sistema.

De manera general, existen dos tipos de mantenimiento, predictivo y correctivo. El mantenimiento predictivo identifica las amplitudes que predominan en las señales de las vibraciones que se toman del sistema, las cuales se analizan para determinar las causas de la vibración. De esta manera, se puede establecer un paro programado para realizar un mantenimiento preventivo y corregir el desbalance o reemplazar el elemento, subsistema o sistema dañado de manera oportuna y evitar la propagación de la falla.

El mantenimiento correctivo se utiliza de manera basada en la intervención o interrupción en caso de falla por avería, el cual se distingue por dos formas (Blanco-Ortega, 2010) que consisten en el mantenimiento correctivo por intervención con la eliminación de la falla por avería, donde en reparación por emergencia, reemplaza los componentes dañados de la máquina, y el mantenimiento correctivo por interrupción con eliminación de causas, en donde se reemplaza los componentes dañados y se elimina la causa la cual origina la falla. El mantenimiento correctivo tiene sus ventajas y desventajas, las cuales puede maximizar el aprovechamiento de la máquina o hasta bajar el nivel de vida útil de la misma

Varios fenómenos pueden deteriorar el rendimiento de los motores de inducción y causar riesgos potenciales de seguridad, esto puede ser perjudicial para aplicaciones críticas. Las deficiencias, como los voltajes desequilibrados debido a las variaciones en la red eléctrica, el sistema desbalanceado mecánico o armónicos en la fuente de voltaje podrían ocasionar problemas como pérdidas excesivas, sobre corrientes, oscilaciones mecánicas e interferencia con la electrónica de control (Ioannides, M. G., 1995).

Poner en marcha un motor de inducción trifásico con voltajes desequilibrados o desbalance en la transmisión mecánica provoca vibración en el sistema, y repercute en el calentamiento excesivo en la transmisión mecánica, el cual se puede propagar hasta el motor. El método tradicional para analizar las condiciones de funcionamiento del motor cuando se han aplicado voltajes desequilibrados ha sido utilizar la teoría de los componentes simétricos (W. H. Kersting, March/April 1997).

Las fuentes comunes que generan vibraciones mecánicas en la maquinaria rotatoria son principalmente el desequilibrio, resonancias y el desalineamiento. El desequilibrio sucede cuando el eje principal de inercia no coincide con el eje geométrico del sistema, provocando vibraciones que generan fuerzas que son transmitidas principalmente a los soportes o cojinetes. La vibración causada por el desequilibrio es un problema común que se presenta en una gran cantidad de maquinaria rotatoria. Para equilibrar el sistema se han propuestos diversos métodos o dispositivos pasivos y activos con el objetivo de atenuar las vibraciones causadas por el desequilibrio (Blanco-Ortega, 2010), previo a un análisis de vibraciones.

La detección y el diagnóstico de fallas mientras el sistema está en funcionamiento ayuda a reducir todo tipo de pérdidas. Las fallas mecánicas, los usos, la holgura provocan diferentes ruidos y vibraciones con diferente amplitud y frecuencia frente al sonido y movimiento normal del equipo. Los motores de inducción están presentes en todos los procesos y sistemas y para ello es importante conocer los tipos de fallas que pueden ocurrir durante su funcionamiento (Ágoston, 2015).

El desequilibrio de tensión y la distorsión armónica de tensión afectan la potencia, el par y las vibraciones en los motores de inducción. Por ejemplo, en (Donolo, 2016), se calcula la frecuencia de las oscilaciones de la potencia eléctrica, el par y las vibraciones debido al desequilibrio de tensión y los armónicos.

De igual manera se muestra que los valores típicos de distorsión armónica combinados con los niveles máximos de desequilibrio de voltaje permitidos por los estándares son suficientes para introducir niveles de vibraciones bajo los cuales no se recomienda la operación continua del motor de inducción trifásico. Sin embargo, también las vibraciones se pueden utilizar para identificar defectos que surgen de un diseño defectuoso, instalación defectuosa y desgaste. La frecuencia de la vibración medida es la misma que la de la fuerza que causa la vibración (Gopinath, 2010, September).

## **2. Medición e instrumentación**

El sistema rotodinámico o proceso utilizado, es un sistema mecatrónico, el cual consta de un motor de inducción trifásico conectado y controlado por, un variador de frecuencia (PowerFlex 525), además de una flecha o eje mecánico.

En la figura 6.1 se observa el sistema rotodinámico y el variador de frecuencia utilizados para controlar la velocidad del motor, cabe señalar que la conexión del motor de inducción se configura en delta con la intención de asegurar la medición adecuada entre fases y prescindir de la terminal neutra. Además, que en una conexión delta la 3<sup>ra</sup> armónica no se magnifica por la falla en el motor por pérdida de aislamiento o falla a tierra inherente a las fallas en el sistema mecánico.

**Figura 6.1** Equipo rotodinámico y PowerFlex 525



*Fuente: Instalaciones de laboratorio de Mecatrónica de la UNACAR*

En la tabla 6.1 se muestran los parámetros de operación del motor de inducción trifásica con los cuales opera el sistema, los datos en el variador de frecuencia (PowerFlex 525) son configurados a través de una conexión ethernet.

**Tabla 6.1** Parámetros del motor de inducción trifásico

Parámetros del motor	
Voltaje	220 V
RPM	1725 RPM
Polos	3
Frecuencia	60 Hz
Corriente	0.9 A
Potencia del motor	0.37 kW

*Fuente: Elaboración Propia*

El equipo de adquisición de datos (DAQ), se muestra en la siguiente figura y consta:

- De un módulo de entrada de sonido y vibración NI-9234, 4 canales, 51.2 KS/s canal  $\pm 5V$ ,
- Un dispositivo USB 6003 de E/S Multifunción, 8 I (16Bits, 100 KS/s, 2AO (5 KS/s canal), 13 DIO)
- Un contador de 32 Bits, el chasis cDA-914
- 2 acelerómetros PCB de uso general, 10 mV/g, ICP (EPE) GPTC03 (figura 6.2).

**Figura 6.2** Equipo DQA, Tarjeta NI 9234, National Instruments

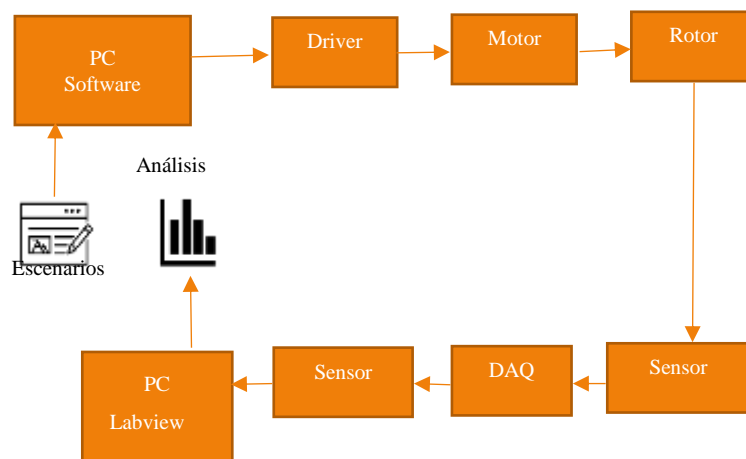


*Fuente: Recuperado de National Instruments*

### 3. Metodología

La metodología para seguir se resume con el siguiente diagrama a bloque que se representa en la figura 6.3. La metodología para la obtención de datos comienza, según se muestra en la figura 6.3, programando el escenario inicial con ayuda del software de control del variador de frecuencia PowerFlex a través de una conexión ethernet, posteriormente la variación de frecuencia interactúa con la variación del motor de inducción y transfiere el movimiento rotacional al rotor, el cual está conectado a la flecha mecánica del sistema rotodinámico, un acelerómetro, como sensor de vibración por cada chumacera, es conectado a la DAQ la cual se conecta a la PC, en donde se realiza el procesamiento y análisis utilizando software de LabVIEW con algoritmos de código abierto desarrollado en este trabajo. Una vez obtenida la prueba se procede a cambiar de escenario para así completar un análisis más completo.

**Figura 6.3** Diagrama de adquisición de datos y control de velocidad del motor de inducción en lazo abierto



*Fuente: Elaboración Propia*

A continuación, se muestra el equipo implementado de instrumentación, utilizado para el proceso de este trabajo.

En la figura 6.4 se observará la primera parte de equipo de instrumentación: el variador de frecuencia (PowerFlex 525), el motor, el eje mecánico, el medidor de corriente y osciloscopio.

**Figura 6.4** Equipo de instrumentación, primera parte



*Fuente: Instalaciones de laboratorio de Mecatrónica de la UNACAR*

En la figura 6.5 se muestra, el equipo para la obtención de datos (acelerómetros, tarjeta de adquisición DAQ y la HMI).

**Figura 6.5** Equipo de instrumentación, segunda parte



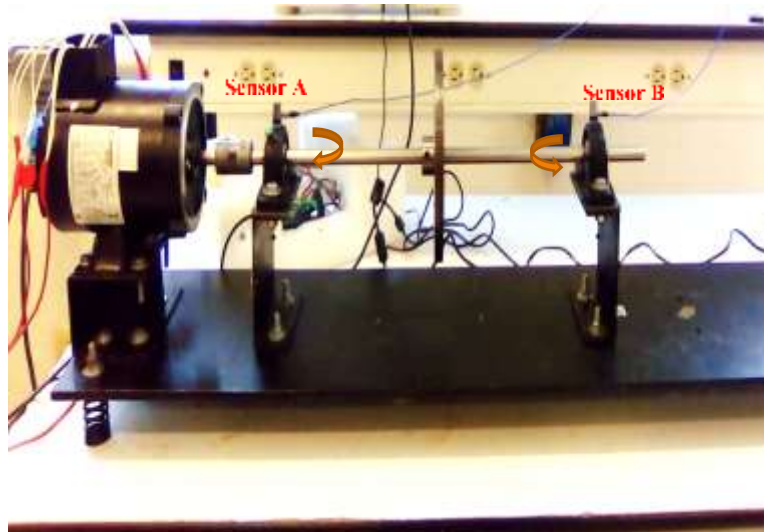
*Fuente: Instalaciones de laboratorio de Mecatrónica de la UNACAR*

Las vibraciones son obtenidas por medio de una red de acelerómetros, donde las señales se procesan por un DAQ y a través de un software de ingeniería de sistemas LabVIEW, se analizan las señales y se extraen los datos obtenidos en el dominio de la frecuencia, por otro lado, se analizan las corrientes del motor de inducción en el osciloscopio, donde los datos obtenidos se procesan por medio de software para cálculos de ingeniería.

Con la finalidad de analizar de manera detallada la vibración vertical, los sensores A y B se colocaron sobre la chumacera como se muestra en la siguiente figura 6. Las vibraciones laterales no se consideraron en este análisis porque experimentalmente las magnitudes verticales brindan cambios más significativos.



**Figura 6.6** Posición de los acelerómetros A y B sobre la chumacera. Tarjeta NI 9234 de National Instruments



*Fuente: Instalaciones de laboratorio de Mecatrónica de la UNACAR*

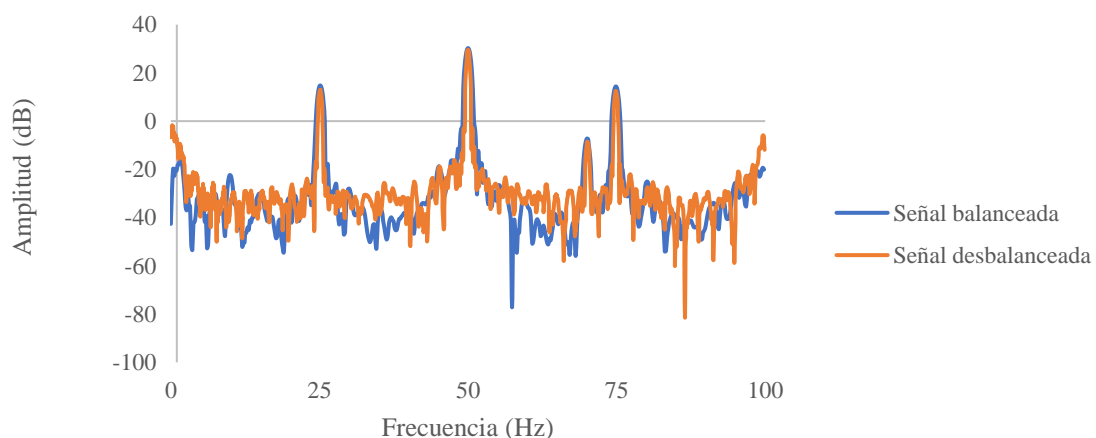
## Pruebas experimentales

Los resultados de las pruebas realizadas en el sistema rotodinámico, se adquirieron por medio de dos barras de acero, una de 0.60 metros y la otra de 0.75 metros, las cuales vibran de manera particular a diferentes velocidades, la medición de las perturbaciones de corrientes del motor debido a la longitud de barra de transmisión de acero son pos-procesada empleando la FFT que el propio osciloscopio tiene como herramientas matemáticas dando como resultado el mismo espectro en frecuencia que el empleado con los acelerómetros, DAQ, software de LabVIEW y PC, La ventaja de usar acelerómetro es la magnitudes más significativas en comparación con la FFT utilizando las corriente del motor.

### Prueba 1

En la primera prueba, una barra de transmisión de longitud 0.60m con disco de inercia balanceado y desbalanceado es utilizado. El espectro de frecuencia de la corriente del motor procesada con las herramientas matemáticas del osciloscopio y El espectro de frecuencia de las vibraciones mecánicas son medidas con acelerómetros y el software de LabVIEW respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran los gráficos 6.1 y 6.2, respectivamente. El Gráfico 6.1 muestra los espectros de las corrientes obtenidas, donde se observan dos señales; la primera en color rojo corresponde a la corriente del motor en condición libre de carga o balanceado, y la segunda grafica en color azul, en condición bajo carga o desbalanceado, ambos a la misma velocidad de operación de 1725 rpm, las cuales fueron medidas por medio de un tacómetro.

**Gráfico 6.1** Espectros de Fourier de las corrientes del motor prueba 1.

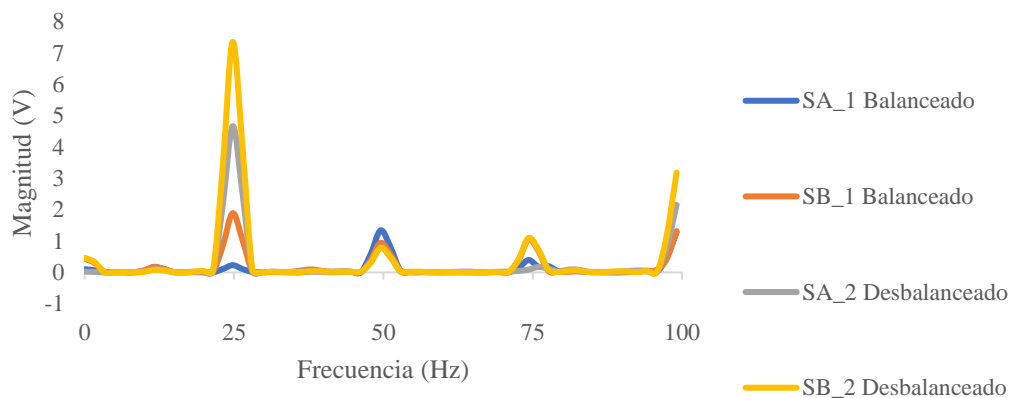


*Fuente: Elaboración Propia*

El Gráfico 6.2 muestran los espectros de frecuencia obtenidos de las vibraciones mecánicas del sistema, en donde se observan cuatro señales; la primera señal de color azul y la segunda de color naranja, corresponden a los acelerómetros situados en la chumacera cerca y lejos al motor, respectivamente, en condición libre de carga inercial o balanceado con una velocidad de operación de 2200 rpm.

La tercera señal de color gris y la cuarta señal de color amarillo corresponden a los acelerómetros situados en la chumacera cerca y lejos al motor, respectivamente, en condición libre bajo carga inercial o desbalanceado con una velocidad de operación de 2,158 rpm.

**Gráfico 6.2** Espectros de Fourier de las vibraciones mecánicas del sistema prueba 1.



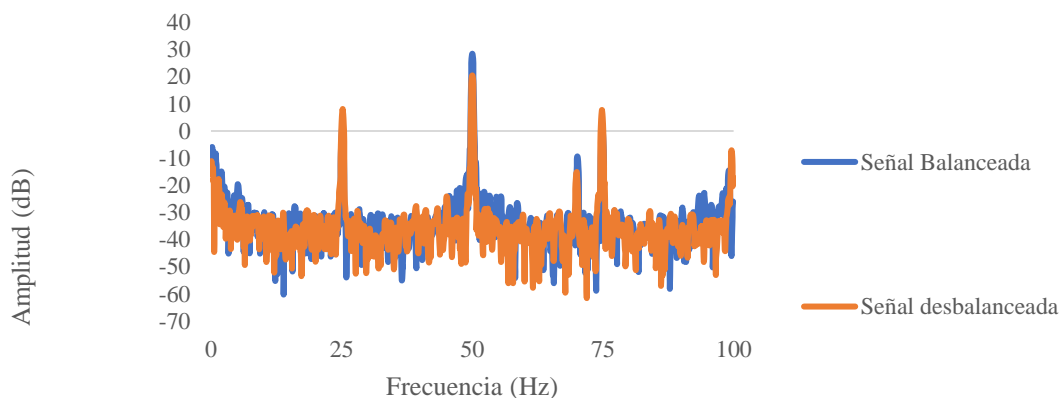
*Fuente: Elaboración Propia*

## Prueba 2

En la segunda prueba se utiliza la barra de 0.75 metros, y se mide el espectro de frecuencia de la corriente del motor procesada con las herramientas matemáticas del osciloscopio y las vibraciones se miden con las herramientas matemáticas del software de ingeniería LabVIEW, en condiciones balanceada y desbalanceado, los resultados obtenidos se muestran en el gráfico 6.3 y 6.4, respectivamente.

El gráfico 6.3, se observan los espectros de corriente del motor, donde se observan dos señales; la primera señal en color azul corresponde, a la corriente de motor en condiciones libres sin carga o balanceado, y la segunda señal de color naranja, corresponde a la corriente en operación en condiciones bajo carga o desbalanceado, ambos a una velocidad de 1,905 rpm, las cuales fueron medidas por medio de un tacómetro. Se observa que la variación en la amplitud es más significativa.

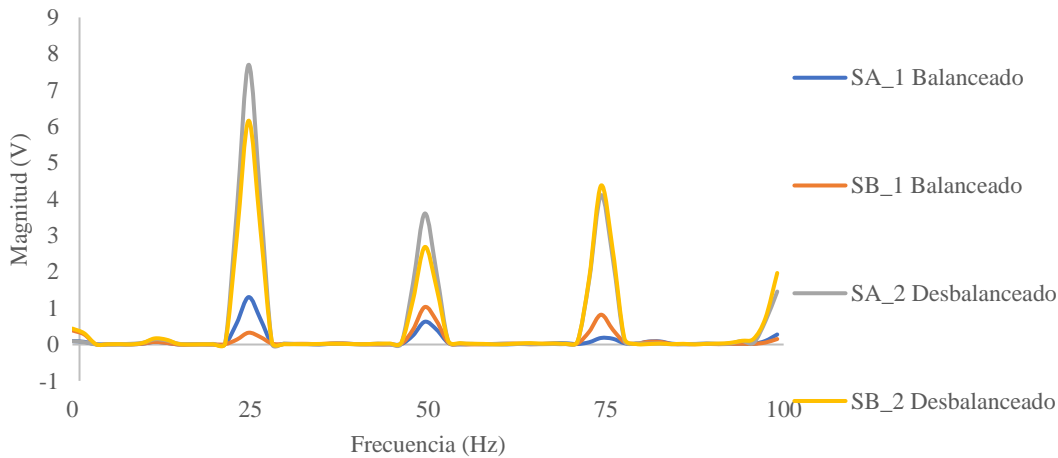
**Gráfico 6.3** Espectro de Fourier de las corrientes del motor prueba 2.



*Fuente: Elaboración Propia*

En el gráfico 6.4, se observan los espectros de las vibraciones del motor de inducción, en donde se visualizan cuatro señales, la primera en color azul y la segunda señal en color naranja, corresponde, a las vibraciones del sistema del primer y segundo sensor (acelerómetro) en operación en condiciones libres sin carga, a una velocidad de 1,550 rpm, la tercera en color gris y la cuarta señal en color amarillo, corresponde a las vibraciones del sistema en condiciones con carga, a una velocidad de 1,905 rpm, las cuales fueron medidas por medio de un tacómetro. Se puede observar que la variación en la amplitud es más significativa cuando se presenta la carga en el sistema.

**Gráfico 6.4** Espectro de Fourier de las vibraciones del sistema prueba 2.



*Fuente: Elaboración Propia*

#### 4. Discusión de los resultados

En las gráficas 1, 2, 3 y 4 se observa que los armónicos centrales corresponden a la frecuencia eléctrica de operación del motor, la cual es de 50 Hz para la Prueba 1 y 2. Aquí es interesante mencionar que la velocidad del eje del sistema es función de la frecuencia de operación. Por otro lado, la frecuencia de 25 y 75 Hz para la Prueba 1 y 2, son características de las vibraciones producidas por los baleros o cojinetes de las chumaceras. Para corroborar estas frecuencias es necesario conocer algunos parámetros de los baleros, como la velocidad del eje y dimensiones de los diámetros de los baleros, según se reporta en (Blanco-Ortega, 2010).

Ahora bien, ¿Por qué motivo se tienen frecuencias laterales simétricas, si se sabe que los dos baleros utilizados son iguales? La respuesta es porque las vibraciones siempre se propagan dentro del mismo diámetro metálico del balero, pero en forma transversal. Es decir, las vibraciones se duplica o triplica por cada balero con diferente dimensión. El motivo por el cual no se pudo operar a su máxima velocidad de la Prueba 1 y 2 es porque en un sistema desbalanceado con un eje más grande, las vibraciones incrementan a tal grado que el eje llega a deformarse.

#### 6. Agradecimiento

Se agradece el apoyo brindado al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), e igualmente a la Universidad Autónoma del Carmen (UNACAR).

#### 6. Conclusiones

Los resultados obtenidos de las corrientes y las vibraciones mecánicas del sistema rotodinámico, tienen espectros de Fourier muy similares, se puede determinar que este modelo de detección puede analizar las vibraciones que experimenta el sistema rotodinámico, al percibir una carga mínima, pero si la carga excede, el sistema tiende a dañar a el motor de inducción, la importancia de la longitud del eje es fundamental en la obtención de las muestras, entre mayor sea la longitud del eje, el sistema experimenta más vibraciones mecánicas y por consiguiente más número de muestras a analizar, ahora a menor longitud la vibraciones son menores y un mínimo de muestras a analizar.

Se puede mejorar este análisis con la implementación de más sensores, para recabar un mayor número de muestras y precisión del sistema rotodinámico.

## 7. Referencias

- Ágoston, K. (2015). Fault detection of the electrical motors based on vibration analysis. *Procedia technology*, 19, 547-553.
- Blanco-Ortega, A. B.-C.-N.-A. (2010). Control de vibraciones en maquinaria rotatoria. *Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial RIAI*, 7(4), 36-43.
- de Abreu, J. P. G., & Emanuel, A. E. (October 2000). Induction motors loss of life due to voltage imbalance and harmonics: a preliminary study. In *Ninth International Conference on Harmonics and Quality of Power. Proceedings (Cat. No. 00EX441)*, Vol. 1, (7-80) IEEE.
- Donolo, P. B. (2016). Voltage unbalance and harmonic distortion effects on induction motor power, torque and vibrations. *Electric power systems research*, 140, 866-873.
- Gopinath, S. (2010, September). Study on electric motor mass unbalance based on vibration monitoring analysis technique. In *2010 International Conference on Mechanical and Electrical Technology*, 539-542.
- Hu, J. B. (2009). Proportional integral plus multi-frequency resonant current controller for grid-connected voltage source converter under imbalanced and distorted supply voltage conditions. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(10), 1532-1540.
- Ioannides, M. G. (1995). A new approach for the prediction and identification of generated harmonics by induction generators in transient state. *IEEE transactions on energy conversion*, 10(1), 118-125.
- Isermann, R. (2005). *Fault-diagnosis systems: an introduction from fault detection to fault tolerance*. Springer Science & Business Media.
- Kersting, W. H. . (May 2000). Causes and effects of unbalanced voltages serving an induction motor. In *2000 Rural Electric Power Conference. Papers Presented at the 44th Annual Conference (Cat. No. 00CH37071)*, (pp. B3-1). IEEE.
- Khoobroo, A., Fahimi, B., & Lee, W. J. (November 2008). Effects of system harmonics and unbalanced voltages on electromagnetic performance of induction motors. *34th Annual Conference of IEEE Industrial Electronics In 2008*, 1173-1178.
- Marín, E. P. (2012). *Elementos de medición y análisis de vibraciones en máquinas rotatorias*. Félix Varela.
- W. H. Kersting, W. H. (March/April 1997). Phase frame analysis of the effects of voltage unbalance on induction machines. *IEEE Transactions on industry applications*, 33(2), 415-4120.
- Wang, Y. J. (January 2000). An analytical study on steady-state performance of an induction motor connected to unbalanced three-phase voltage. In *2000 IEEE Power Engineering Society Winter Meeting. Conference Proceedings (Cat. No. 00CH37077)*, Vol.1, (159-164) IEEE.

## **Instrucciones para Publicación Científica, Tecnológica y de Innovación**

---

### **Título en Times New Roman y Negritas No. 14 en Español e Inglés]**

Apellidos (EN MAYUSCULAS), Nombre del 1<sup>er</sup> Autor†\*, Apellidos (EN MAYUSCULAS), Nombre del 1<sup>er</sup> Coautor, Apellidos (EN MAYUSCULAS), Nombre del 2<sup>do</sup> Coautor y Apellidos (EN MAYUSCULAS), Nombre del 3<sup>er</sup> Coautor

*Institución de Afiliación del Autor incluyendo dependencia (en Times New Roman No.10 y Cursiva)*

*International Identification of Science - Technology and Innovation*

ID 1<sup>st</sup> author: (ORC ID - Researcher ID Thomson, arXiv Author ID - PubMed Author ID - Open ID) and CVU 1<sup>st</sup> author: (Scholar-PNPC or SNI-CONACYT) (No.10 Times New Roman)

ID 1<sup>st</sup> coauthor: (ORC ID - Researcher ID Thomson, arXiv Author ID - PubMed Author ID - Open ID) and CVU 1<sup>st</sup> coauthor: (Scholar or SNI) (No.10 Times New Roman)

ID 2<sup>nd</sup> coauthor: (ORC ID - Researcher ID Thomson, arXiv Author ID - PubMed Author ID - Open ID) and CVU 2<sup>nd</sup> coauthor: (Scholar or SNI) (No.10 Times New Roman)

ID 3<sup>rd</sup> coauthor: (ORC ID - Researcher ID Thomson, arXiv Author ID - PubMed Author ID - Open ID) and CVU 3<sup>rd</sup> coauthor: (Scholar or SNI) (No.10 Times New Roman)

(Report Submission Date: Month, Day, and Year); Accepted (Insert date of Acceptance: Use Only ECORFAN)

**Citación:** Primer letra (EN MAYUSCULAS) del Nombre del 1<sup>er</sup> Autor. Apellido, Primer letra (EN MAYUSCULAS) del Nombre del 1<sup>er</sup> Coautor. Apellido, Primer letra (EN MAYUSCULAS) del Nombre del 2<sup>do</sup> Coautor. Apellido, Primer letra (EN MAYUSCULAS) del Nombre del 3<sup>er</sup> Coautor. Apellido

Correo institucional [Times New Roman No.10]

Primera letra (EN MAYUSCULAS) del Nombre Editores. Apellidos (Dir.) *Título del Handbook [Times New Roman No.10]*, Temas Selectos del área que corresponde ©ECORFAN- Filial, Año.

# Instrucciones para Publicación Científica, Tecnológica y de Innovación

---

## Abstract

Texto redactado en Times New Roman No.12, espacio sencillo, en inglés.

**Indicar (3-5) palabras clave en Times New Roman y Negritas No.12**

## 1 Introducción

Texto redactado en Times New Roman No.12, espacio sencillo.

Explicación del tema en general y explicar porque es importante.

¿Cuál es su valor agregado respecto de las demás técnicas?.

Enfocar claramente cada una de sus características.

Explicar con claridad el problema a solucionar y la hipótesis central.

Explicación de las secciones del Capítulo.

## Desarrollo de Secciones y Apartados del Capítulo con numeración subsecuente

[Título en Times New Roman No.12, espacio sencillo y Negrita]

Desarrollo de Capítulos en Times New Roman No.12, espacio sencillo.

## Inclusión de Gráficos, Figuras y Tablas-Editables

En el *contenido del Capítulo* todo gráfico, tabla y figura debe ser editable en formatos que permitan modificar tamaño, tipo y número de letra, a efectos de edición, estas deberán estar en alta calidad, no pixeladas y deben ser notables aun reduciendo la imagen a escala.

[Indicando el título en la parte Superior con Times New Roman No.12 y Negrita, señalando la fuente en la parte Inferior centrada con Times New Roman No. 10]

**Tabla 1.1** Título

<b>Particiones</b>	<b>Valores</b>	<b>Log</b>
P1	7.58	0.88
P2	7.62	0.88
P3	7.58	0.88
P4	7.59	0.88
P5	7.57	0.88
P6	7.58	0.88
P7	7.57	0.88

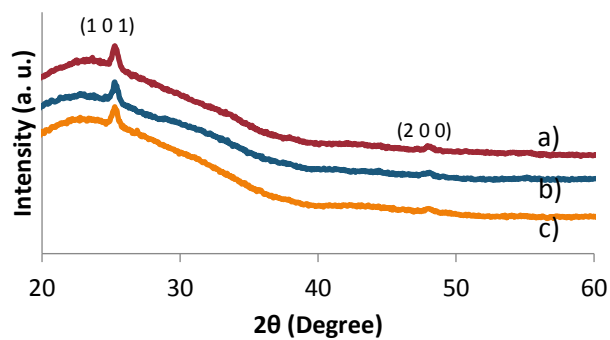
Fuente de Consulta:  
(No deberán ser imágenes, todo debe ser editable)

Figura 1.1 Título



Fuente de Consulta:  
(No deberán ser imágenes, todo debe ser editable)

Gráfico 1.1 Título



Fuente de Consulta:  
(No deberán ser imágenes, todo debe ser editable)

Cada Capítulo deberá presentar de manera separada en **3 Carpetas**: a) Figuras, b) Gráficos y c) Tablas en formato .JPG, indicando el número en Negrita y el Título secuencial.

**Para el uso de Ecuaciones, señalar de la siguiente forma:**

$$P = \frac{[V_V - P_V]^{1/2}}{V_O - P^{Uh}} + \frac{3}{4} \left[ \frac{(P^{VL})}{(P_u)} \right] \rightarrow \int_{V^{La}}^{U_a} \quad (1)$$

Deberán ser editables y con numeración alineada en el extremo derecho.

### Metodología a desarrollar

Dar el significado de las variables en redacción lineal y es importante la comparación de los criterios usados.

### Resultados

Los resultados deberán ser por sección del Capítulo.

### Anexos

Tablas y fuentes adecuadas.

### Agradecimiento

Indicar si fueron financiados por alguna Institución, Universidad o Empresa.

# Instrucciones para Publicación Científica, Tecnológica y de Innovación

---

## Conclusiones

Explicar con claridad los resultados obtenidos y las posibilidades de mejora.

## Referencias

Utilizar sistema APA. **No** deben estar numerados, tampoco con viñetas, sin embargo, en caso necesario de numerar será porque se hace referencia o mención en alguna parte del Capítulo.

## Ficha Técnica

Cada Capítulo deberá presentar en un documento Word (.docx):

Nombre del Handbook

Título del Capítulo

Abstract

Keywords

Secciones del Capítulo, por ejemplo:

1. *Introducción*
2. *Descripción del método*
3. *Análisis a partir de la regresión por curva de demanda*
4. *Resultados*
5. *Agradecimiento*
6. *Conclusiones*
7. *Referencias*

Nombre de Autor (es)

Correo Electrónico de Correspondencia al Autor

Referencias

## Requerimientos de Propiedad Intelectual para su edición:

-Firma Autógrafa en Color Azul del Formato de Originalidad del Autor y Coautores

-Firma Autógrafa en Color Azul del Formato de Aceptación del Autor y Coautores



## **Reserva a la Política Editorial**

ECORFAN Handbooks se reserva el derecho de hacer los cambios editoriales requeridos para adecuar la Obra Científica a la Política Editorial del Ecorfan Handbooks. Una vez aceptada la Obra Científica en su versión final, el Ecorfan Handbooks enviará al autor las pruebas para su revisión. Ecorfan® únicamente aceptará la corrección de erratas y errores u omisiones provenientes del proceso de edición de la revista reservándose en su totalidad los derechos de autor y difusión de contenido. No se aceptarán supresiones, sustituciones o añadidos que alteren la formación de la Obra Científica.

## **Código de Ética – Buenas Prácticas y Declaratoria de Solución a Conflictos Editoriales**

### **Declaración de Originalidad y carácter inédito de la Obra Científica, de Autoría, sobre la obtención de datos e interpretación de resultados, Agradecimientos, Conflicto de intereses, Cesión de derechos y distribución**

La Dirección de Ecorfan-México, S.C reivindica a los Autores de la Obra Científica que su contenido debe ser original, inédito y de contenido Científico, Tecnológico y de Innovación para someterlo a evaluación.

Los Autores firmantes de la Obra Científica deben ser los mismos que han contribuido a su concepción, realización y desarrollo, así como a la obtención de los datos, la interpretación de los resultados, su redacción y revisión. El Autor de correspondencia de la Obra Científica propuesto requisitara el formulario que sigue a continuación.

Título de la Obra Científica:

- El envío de una Obra Científica a Ecorfan Handbooks emana el compromiso del autor de no someterlo de manera simultánea a la consideración de otras publicaciones seriadas para ello deberá complementar el Formato de Originalidad para su Obra Científica, salvo que sea rechazado por el Comité de Arbitraje, podrá ser retirado.
- Ninguno de los datos presentados en esta Obra Científica ha sido plagiado ó inventado. Los datos originales se distinguen claramente de los ya publicados. Y se tiene conocimiento del testeo en PLAGSCAN si se detecta un nivel de plagio Positivo no se procederá a arbitrar.
- Se citan las referencias en las que se basa la información contenida en la Obra Científica, así como las teorías y los datos procedentes de otras Obras Científicas previamente publicados.
- Los autores firman el Formato de Autorización para que su Obra Científica se difunda por los medios que Ecorfan-México, S.C. en su Holding México considere pertinentes para divulgación y difusión de su Obra Científica cediendo sus Derechos de Obra Científica.
- Se ha obtenido el consentimiento de quienes han aportado datos no publicados obtenidos mediante comunicación verbal o escrita, y se identifican adecuadamente dicha comunicación y autoría.
- El Autor y Co-Autores que firman este trabajo han participado en su planificación, diseño y ejecución, así como en la interpretación de los resultados. Asimismo, revisaron críticamente el trabajo, aprobaron su versión final y están de acuerdo con su publicación.
- No se ha omitido ninguna firma responsable del trabajo y se satisfacen los criterios de Autoría Científica.
- Los resultados de esta Obra Científica se han interpretado objetivamente. Cualquier resultado contrario al punto de vista de quienes firman se expone y discute en la Obra Científica.

## Copyright y Acceso

La publicación de esta Obra Científica supone la cesión del copyright a ECORFAN-Mexico, S.C en su Holding México para su ECORFAN Handbooks, que se reserva el derecho a distribuir en la Web la versión publicada de la Obra Científica y la puesta a disposición de la Obra Científica en este formato supone para sus Autores el cumplimiento de lo establecido en la Ley de Ciencia y Tecnología de los Estados Unidos Mexicanos, en lo relativo a la obligatoriedad de permitir el acceso a los resultados de Investigaciones Científicas.

Título de la Obra Científica:

Nombre y apellidos del Autor de contacto y de los Coautores	Firma
1.	
2.	
3.	
4.	

## Principios de Ética y Declaratoria de Solución a Conflictos Editoriales

### Responsabilidades del Editor

El Editor se compromete a garantizar la confidencialidad del proceso de evaluación, no podrá revelar a los Árbitros la identidad de los Autores, tampoco podrá revelar la identidad de los Árbitros en ningún momento.

El Editor asume la responsabilidad de informar debidamente al Autor la fase del proceso editorial en que se encuentra el texto enviado, así como de las resoluciones del arbitraje a Doble Ciego.

El Editor debe evaluar los manuscritos y su contenido intelectual sin distinción de raza, género, orientación sexual, creencias religiosas, origen étnico, nacionalidad, o la filosofía política de los Autores.

El Editor y su equipo de edición de los Holdings de ECORFAN® no divulgarán ninguna información sobre la Obra Científica enviado a cualquier persona que no sea el Autor correspondiente.

El Editor debe tomar decisiones justas e imparciales y garantizar un proceso de arbitraje por pares justa.

### Responsabilidades del Consejo Editorial

La descripción de los procesos de revisión por pares es dado a conocer por el Consejo Editorial con el fin de que los Autores conozcan cuáles son los criterios de evaluación y estará siempre dispuesto a justificar cualquier controversia en el proceso de evaluación. En caso de Detección de Plagio a la Obra Científica el Comité notifica a los Autores por Violación al Derecho de Autoría Científica, Tecnológica y de Innovación.

### Responsabilidades del Comité Arbitral

Los Árbitros se comprometen a notificar sobre cualquier conducta no ética por parte de los Autores y señalar toda la información que pueda ser motivo para rechazar la publicación de la Obra Científica. Además, deben comprometerse a mantener de manera confidencial la información relacionada con la Obra Científica que evalúan.

Cualquier manuscrito recibido para su arbitraje debe ser tratado como documento confidencial, no se debe mostrar o discutir con otros expertos, excepto con autorización del Editor.

Los Árbitros se deben conducir de manera objetiva, toda crítica personal al Autor es inapropiada.

Los Árbitros deben expresar sus puntos de vista con claridad y con argumentos válidos que contribuyan al que hacer Científico, Tecnológica y de Innovación del Autor.

Los Árbitros no deben evaluar los manuscritos en los que tienen conflictos de intereses y que se hayan notificado al Editor antes de someter la Obra Científica a evaluación.

### **Responsabilidades de los Autores**

Los Autores deben garantizar que sus Obras Científicas son producto de su trabajo original y que los datos han sido obtenidos de manera ética.

Los Autores deben garantizar no han sido previamente publicados o que no estén siendo considerados en otra publicación seriada.

Los Autores deben seguir estrictamente las normas para la publicación de Obra Científica definidas por el Consejo Editorial.

Los Autores deben considerar que el plagio en todas sus formas constituye una conducta no ética editorial y es inaceptable, en consecuencia, cualquier manuscrito que incurra en plagio será eliminado y no considerado para su publicación.

Los Autores deben citar las publicaciones que han sido influyentes en la naturaleza de la Obra Científica presentado a arbitraje.

### **Servicios de Información**

#### **Indización - Bases y Repositorios**

RESEARCH GATE	For international bibliographer's manager
MENDELEY	For basification of data from scientific journals
GOOGLE SCHOLAR	For your international search specialized in retrieving scientific documents
REDIB	Ibero-American Network of Innovation and scientific knowledge-CSIC

#### **Servicios Editoriales:**

Identificación de Citación e Índice H.  
Administración del Formato de Originalidad y Autorización.  
Testeo del Chapter con PLAGSCAN.  
Evaluación de Obra Científica.  
Emisión de Certificado de Arbitraje.  
Edición de Obra Científica.  
Maquetación Web.  
Indización y Repositorio  
Publicación de Obra Científica.  
Certificado de Obra Científica.  
Facturación por Servicio de Edición.

#### **Política Editorial y Administración**

143 - 50 Itzopan, Ecatepec de Morelos – México. Tel: +52 1 55 6159 2296, +52 1 55 1260 0355, +52 1 55 6034 9181; Correo electrónico: [contact@ecorfan.org](mailto:contact@ecorfan.org) [www.ecorfan.org](http://www.ecorfan.org)

**ECORFAN®**

**Editor en Jefe**

VARGAS-DELGADO, Oscar. PhD

**Directora Ejecutiva**

RAMOS-ESCAMILLA, María. PhD

**Director Editorial**

PERALTA-CASTRO, Enrique. MSc

**Diseñador Web**

ESCAMILLA-BOUCHAN, Imelda. PhD

**Diagramador Web**

LUNA-SOTO, Vladimir. PhD

**Asistentes Editoriales**

SORIANO-VELASCO, Jesus. BsC

**Traductor**

DÍAZ-OCAMPO, Javier. BsC

**Filóloga**

RAMOS-ARANCIBIA, Alejandra. BsC

**Publicidad y Patrocinio**

(ECORFAN®- Mexico- Bolivia- Spain- Ecuador- Cameroon- Colombia- El Salvador- Guatemala- Nicaragua- Peru- Paraguay- Democratic Republic of The Congo- Taiwan ),sponsorships@ecorfan.org

**Oficinas de Gestión**

143 - 50 Itzopan, Ecatepec de Morelos–México.

21 Santa Lucía, CP-5220. Libertadores -Sucre–Bolivia.

38 Matacerquillas, CP-28411. Moralzarlal –Madrid-España.

18 Marcial Romero, CP-241550. Avenue, Salinas 1 - Santa Elena-Ecuador.

1047 La Raza Avenue -Santa Ana, Cusco-Peru.

Boulevard de la Liberté, Immeuble Kassap, CP-5963.Akwa- Douala-Cameroon.

Southwest Avenue, San Sebastian – León-Nicaragua.

6593 Kinshasa 31 – Republique Démocratique du Congo.

San Quentin Avenue, R 1-17 Miralvalle - San Salvador-El Salvador.

16 Kilometro, American Highway, House Terra Alta, D7 Mixco Zona 1-Guatemala.

105 Alberdi Rivarola Captain, CP-2060. Luque City- Paraguay.

Distrito YongHe, Zhongxin, calle 69. Taipei-Taiwán.

43 Calle # 30 -90 B. El Triunfo CP.50001. Bogotá-Colombia.



ISBN 978-607-8695-68-3



[www.ecorfan.org](http://www.ecorfan.org)