Handbook T-I

Ciencias e Ingeniería de Materiales para Aplicaciones Energéticas

BENAVIDES, Olena *Coordinadora*

ECORFAN®

Coordinador
BENAVIDES, Olena. 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: 978-607-8695-20-1
Sello Editorial ECORFAN: 607-8695
Número de Control HCIMAE: 2019-05
Clasificación HCIMAE (2019):151119-0105

©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. HCIMAEes parte de los medios de ECORFAN (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 Sciencies 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

HERRERA - DIAZ, Israel Enrique. PhD
Center of Research in Mathematics

MEDELLIN - CASTILLO, Hugo Iván. PhD
Heriot-Watt University

LAGUNA, Manuel. PhD
University of Colorado

VAZQUES - NOGUERA, José. PhD
Universidad Nacional de Asunción

VAZQUEZ - MARTINEZ, Ernesto. PhD
University of Alberta

AYALA - GARCÍA, Ivo Neftalí. PhD
University of Southampton

LÓPEZ - HERNÁNDEZ, Juan Manuel. PhD
Institut National Polytechnique de Lorraine

MEJÍA - FIGUEROA, Andrés. PhD
Universidad de Sevilla

DIAZ - RAMIREZ, Arnoldo. PhD
Universidad Politécnica de Valencia

MARTINEZ - ALVARADO, Luis. PhD
Universidad Politécnica de Cataluña

MAYORGA - ORTIZ, Pedro. PhD
Institut National Polytechnique de Grenoble

ROBLEDO - VEGA, Isidro. PhD
University of South Florida

LARA - ROSANO, Felipe. PhD
Universidad de Aachen

TIRADO - RAMOS, Alfredo. PhD
University of Amsterdam

DE LA ROSA - VARGAS, José Ismael. PhD
Universidad París XI

CASTILLO - LÓPEZ, Oscar. PhD
Academia de Ciencias de Polonia

LÓPEZ - BONILLA, Oscar Roberto. PhD
State University of New York at Stony Brook

LÓPEZ - LÓPEZ, Aurelio. PhD
Syracuse University

RIVAS - PEREA, Pablo. PhD
University of Texas

VEGA - PINEDA, Javier. PhD
University of Texas

PÉREZ - ROBLES, Juan Francisco. PhD
Instituto Tecnológico de Saltillo

SALINAS - ÁVILES, Oscar Hilario. PhD
Centro de Investigación y Estudios Avanzados -IPN

RODRÍGUEZ - AGUILAR, Rosa María. PhD
Universidad Autónoma Metropolitana

BAEZA - SERRATO, Roberto. PhD
Universidad de Guanajuato

MORILLÓN - GÁLVEZ, David. PhD
Universidad Nacional Autónoma de México

CASTILLO - TÉLLEZ, Margarita. PhD
Universidad Nacional Autónoma de México

SERRANO - ARRELLANO, Juan. PhD
Universidad de Guanajuato

ZAVALA - DE PAZ, Jonny Paul. PhD
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada

ARROYO - DÍAZ, Salvador Antonio. PhD
Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

ENRÍQUEZ - ZÁRATE, Josué. PhD
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados

HERNÁNDEZ - NAVA, Pablo. PhD
Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica

CASTILLO - TOPETE, Víctor Hugo. PhD
Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

CERCADO - QUEZADA, Bibiana. PhD
Intitut National Polytechnique Toulouse

QUETZALLI - AGUILAR, Virgen. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

DURÁN - MEDINA, Pino. PhD
Instituto Politécnico Nacional

PORTILLO - VÉLEZ, Rogelio de Jesús. PhD
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados

ROMO - GONZALEZ, Ana Eugenia. PhD
Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla

VASQUEZ - SANTACRUZ, J.A. PhD
Centro de Investigación y Estudios Avanzados

VALENZUELA - ZAPATA, Miguel Angel. PhD
Universidad Autónoma Metropolitana

OCHOA - CRUZ, Genaro. PhD
Instituto Politécnico Nacional

SÁNCHEZ - HERRERA, Mauricio Alonso. PhD
Instituto Tecnológico de Tijuana

PALAFOX - MAESTRE, Luis Enrique. PhD
Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

AGUILAR - NORIEGA, Leocundo. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

GONZALEZ - BERRELLEZA, Claudia Ibeth. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

REALYVÁSQUEZ - VARGAS, Arturo. PhD
Universidad Autónoma de Ciudad Juárez

RODRÍGUEZ - DÍAZ, Antonio. PhD
Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

MALDONADO - MACÍAS, Aidé Aracely. PhD
Instituto Tecnológico de Ciudad Juárez

LICEA - SANDOVAL, Guillermo. PhD
Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

CASTRO - RODRÍGUEZ, Juan Ramón. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

RAMIREZ - LEAL, Roberto. PhD
Centro de Investigación en Materiales Avanzados

VALDEZ - ACOSTA, Fevrier Adolfo. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

GONZÁLEZ - LÓPEZ, Samuel. PhD
Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

CORTEZ - GONZÁLEZ, Joaquín. PhD
Centro de Investigación y Estudios Avanzados

TABOADA - GONZÁLEZ, Paul Adolfo. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

RODRÍGUEZ - MORALES, José Alberto. PhD
Universidad Autónoma de Querétaro

Comité Arbitral

ESCAMILLA - BOUCHÁN, Imelda. PhD
Instituto Politécnico Nacional

LUNA - SOTO, Carlos Vladimir. PhD
Instituto Politécnico Nacional

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

LOAEZA - VALERIO, Roberto. PhD
Instituto Tecnológico Superior de Uruapan

ALVAREZ - SÁNCHEZ, Ervin Jesús. PhD
Centro de Investigación Científica y de Estudios Superiores de Ensenada

SALAZAR - PERALTA, Araceli. PhD
Universidad Autónoma del Estado de México

MORALES - CARBAJAL, Carlos. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

RAMÍREZ - COUTIÑO, Víctor Ángel. PhD
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

BAUTISTA - VARGAS, María Esther. PhD
Universidad Autónoma de Tamaulipas

GAXIOLA - PACHECO, Carelia Guadalupe. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

GONZÁLEZ - JASSO, Eva. PhD
Instituto Politécnico Nacional

FLORES - RAMÍREZ, Oscar. PhD
Universidad Politécnica de Amozoc

ARROYO - FIGUEROA, Gabriela. PhD
Universidad de Guadalajara

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

GUTIÉRREZ - VILLEGAS, Juan Carlos. PhD
Centro de Tecnología Avanzada

HERRERA - ROMERO, José Vidal. PhD
Universidad Nacional Autónoma de México

MARTINEZ - MENDEZ, Luis G. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

LUGO - DEL ANGEL, Fabiola Erika. PhD
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

NÚÑEZ - GONZÁLEZ, Gerardo. PhD
Universidad Autónoma de Querétaro

PURATA - SIFUENTES, Omar Jair. PhD
Centro Nacional de Metrología

CALDERÓN - PALOMARES, Luis Antonio. PhD
Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla

TREJO - MACOTELA, Francisco Rafael. PhD
Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

TZILI - CRUZ, María Patricia. PhD
Universidad ETAC

DÍAZ - CASTELLANOS, Elizabeth Eugenia. PhD
Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla

ORANTES - JIMÉNEZ, Sandra Dinorah. PhD
Centro de Investigación en Computación

VERA - SERNA, Pedro. PhD
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

MARTÍNEZ - RAMÍRES, Selene Marisol. PhD
Universidad Autónoma Metropolitana

OLIVARES - CEJA, Jesús Manuel. PhD
Centro de Investigación en Computación

GALAVIZ - RODRÍGUEZ, José Víctor. PhD
Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla

JUAREZ - SANTIAGO, Brenda. PhD
Universidad Internacional Iberoamericana

ENCISO - CONTRERAS, Ernesto. PhD
Instituto Politécnico Nacional

GUDIÑO - LAU, Jorge. PhD
Universidad Nacional Autónoma de México

MEJIAS - BRIZUELA, Nildia Yamileth. PhD
Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

FERNÁNDEZ - GÓMEZ, Tomás. PhD
Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla

MENDOZA - DUARTE, Olivia. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

ARREDONDO - SOTO, Karina Cecilia. PhD
Instituto Tecnológico de Ciudad Juárez

NAKASIMA - LÓPEZ, Mydory Oyuky. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

AYALA - FIGUEROA, Rafael. PhD
Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey

ARCEO - OLAGUE, José Guadalupe. PhD
Instituto Politécnico Nacional

HERNÁNDEZ - MORALES, Daniel Eduardo. PhD
Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

AMARO - ORTEGA, Vidblain. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

ÁLVAREZ - GUZMÁN, Eduardo. PhD
Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada

CASTILLO - BARRÓN, Allen Alexander. PhD
Instituto Tecnológico de Morelia

CASTILLO - QUIÑONES, Javier Emmanuel. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

ROSALES - CISNEROS, Ricardo. PhD
Universidad Nacional Autónoma de México

GARCÍA - VALDEZ, José Mario. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

CHÁVEZ - GUZMÁN, Carlos Alberto. PhD
Instituto Politécnico Nacional

MÉRIDA - RUBIO, Jován Oseas. PhD
Centro de Investigación y Desarrollo de Tecnología Digital

INZUNZA - GONÁLEZ, Everardo. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

VILLATORO - Tello, Esaú. PhD
Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

NAVARRO - ÁLVEREZ, Ernesto. PhD
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados

ALCALÁ - RODRÍGUEZ, Janeth Aurelia. PhD
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

GONZÁLEZ - LÓPEZ, Juan Miguel. PhD
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados

RODRIGUEZ - ELIAS, Oscar Mario. PhD
Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

ORTEGA - CORRAL, César. PhD
Universidad Autónoma de Baja California

GARCÍA - GORROSTIETA, Jesús Miguel. 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 Oceania. 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 Ciencia e Ingeniería de materiales para aplicaciones Energéticas

Volumen I

Para futuros volúmenes:
http://www.ecorfan.org/handbooks/

Benavides, Olena

Coordinadora

Ciencia e Ingeniería de materiales para aplicaciones Energéticas
Handbooks

Universidad Autónoma del Carmen, Campeche Noviembre 2019

DOI: 10.35429/H.2019.1.1.128

©2019 All Rights Reserved ECORFAN® México • Bolivia • Spain • Ecuador • Cameroon • Colombia • Taiwán • Salvador • Guatemala • Nicaragua • Paraguay • Democratic Republic of Congo • Perú

Introducción

La energía es uno de los pilares fundamentales para el progreso de la humanidad y la capacidad que desarrollemos como para obtenerla, transformarla y almacenarla nos permitirá evolucionar en las escalas más altas de la sociedad. Sin embargo, debido a la acelerada industrialización de los países y al crecimiento de la población a nivel mundial, el consumo de los combustibles fósiles se ha incrementado drásticamente, provocando una grave reducción en sus reservas y un incremento en las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera. Debido a estos problemas se ha optado por usar otras fuentes de energía, tales como las energías renovables y algunas tecnologías limpias de alta eficiencia.

Este volumen Ciencia e Ingeniería de materiales para aplicaciones Energéticas TI contiene 10 Capítulos arbitrados que se ocupan de estos asuntos en elegidos de entre las contribuciones, reunimos algunos investigadores. Agradecemos a los revisores por su retroalimentación que contribuyeron en gran medida en él mejoramiento de los artículos, para la publicación en estos procedimientos revisando los manuscritos que fueron sometidos.

Como primer capítulo, *Carbajal, Flores, Patiño y Martínez,* reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas (NPs) de ferritas de cobalto $Co_xFe_{3-x}O_4$ de composición nominal x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 por el método de coprecipitación química, así como la mecanosíntesis de grafito y NPs M2, como segundo capítulo, *Hernández, Sierra, Figueroa y Mandujano,* presentan un estudio de dinámica de fluidos computacional (CFD, siglas en inglés) de una PEMFC, como tercer capítulo *Mendoza, Figueroa, Patiño* y *Flores,* estudiaron el proceso corrosión de la aleación Al-5154 en agua de mar sintética (AMS), ajustada con hidróxido de sodio (NaOH) a pH 8, 12 y 14 a temperatura ambiente, como cuarto capítulo , *García, Romero, Martínez* y *Sierra,* diseñaron un sistema convertidor de energía de las olas que permite absorber la energía contenida en las olas, basada en tres elementos principales: boya, mecanismo de biela manivela, fijado a una plataforma elevada del fondo del mar, como quinto capítulo, *Fuentes, Alarcón, Gadea* y *Palacios,* diseñaron, construyeron y evaluaron el desempeño de un destilador elaborado con botellas de PET, empleando energía solar para su funcionamiento.

Como sexto capítulo, *Valladares, Flores, Pérez* y *Patiño,* sintetizaron nanoestructuras de carbono por el método de molienda mecánica, como séptimo capítulo *Pantoja, Figueroa, Sierra* y *Flores,* muestran la evaluación de diferentes películas de nanotubos de carbono multipared para su uso como soporte de partículas metálicas, como octavo capítulo, *Cervera, Rodríguez* y *Vazquez,* realizaron una revisión de la literatura sobre las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones PEMFC en el que se presentan los subsistemas de control: subsistemas de reacción, térmico, de gestión del agua y electrónica de potencia, como noveno capítulo, *Alarcón, Fuentes, Gadea* y *Cañete,* evaluaron el cambio de la concentración de iones hidrógeno [H+] presentes en la solución acuosa del colorante Verde Azul Doracryl, como decimo capítulo, *Reyes , Figueroa, Ramírez* y *Santis,* evaluaron la influencia del número de depósitos de las películas delgadas nanocompuestas de 15%CuO-TiO_2 en las propiedades ópticas.

BENAVIDES, Olena

Coordinadora

Contenido

Página

1 **Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferritas de cobalto para la remoción de azul de metileno en solución acuosa** 1-8
CARBAJAL-LEON, Fidelmar, FLORES-GIL, Aarón, PATIÑO-CARACHURE, Cristobal y MARTINEZ-VARGAS, Sergio

2 **Análisis Numérico de las Fuentes de Generación de Calor en un Aero-Stack** 9-22
HERNANDEZ-HERRERA, Christian Emmanuel, SIERRA-GRAJEDA, Juan Manuel Tadeo, FIGUEROA-RAMIREZ, Sandra Jazmín y MANDUJANO-RAMIREZ, Humberto Julián

3 **Estudio de la corrosión del Al-5154 en agua de mar sintética** 23-30
MENDOZA-MÁRQUEZ, Obed Jair, FIGUEROA-RAMIREZ, Sandra Jazmín, PATIÑO-CARACHURE, Cristóbal y FLORES CHAN, José Enrique

4 **Diseño de un sistema energético undimotriz para generación de electricidad en costas de Campeche** 31-38
GARCÍA-JUNCO, José Osmar, ROMERO-SOTELO, Francisco Javier, MARTÍNEZ-VARGAS, Sergio y SIERRA-GRAJEDA, Juan Manuel Tadeo

5 **Diseño, construcción y evaluación de un destilador solar ecológico** 39-49
FUENTES-ALBARRÁN, María del Carmen, ALARCÓN-HERNÁNDEZ, Fidel Benjamín, GADEA PACHECO, José Luis y PALACIOS-SANTIAGO, Gloria Alejandra

6 **Crecimiento por tratamiento térmico de nanoestructuras de carbono obtenidas por mecanosíntesis** 50-60
VALLADARES-GÓMEZ, Alejandra Jamilett, FLORES-GIL, Aarón, PÉREZ-HERNÁNDEZ, German, PATIÑO -ARACHURE, Cristóbal

7 **Evaluación de nanotubos de carbono multipared como soporte** 61-70
PANTOJA-VELUETA, Diego Alonso, FIGUEROA-RAMÍREZ, Sandra Jazmín, SIERRA-GRAJEDA, Juan Manuel Tadeo, FLORES-GIL, Aarón

8 **Revisión del estado del arte de celdas de combustible de membrana de intercambio de protones para aplicaciones móviles** 71-83
CERVERA-CEBALLOS, María, RODRÍGUEZ-BLANCO, Marco A., VAZQUEZ-ÁVILA, José L.

9 **El plasma no térmico como agente de cambio de la concentración de iones Hidrógeno [H^+], presentes en la solución acuosa del colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 %** 84-93
ALARCÓN HERNÁNDEZ, Fidel Benjamín, FUENTES ALBARRÁN, María del Carmen, GADEA PACHECO, José Luis y CAÑETE CABRERA, Víctor Aristeo

10 **Efecto del número de capas en las propiedades ópticas de películas delgadas de CuO-TiO_2** 94-102
REYES, María de los Ángeles, FIGUEROA-RAMÍREZ, Sandra Jazmín, RAMÍREZ-MORALES, Erik, SANTIS-ESPINOSA, Luis Fernando

Capítulo 1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferritas de cobalto para la remoción de azul de metileno en solución acuosa

Chapter 1 Synthesis and characterization of cobalt ferrites nanoparticles for the removal of methylene blue in aqueous solution

CARBAJAL-LEON, Fidelmar†*, FLORES-GIL, Aarón, PATIÑO-CARACHURE, Cristobal y MARTINEZ-VARGAS, Sergio

Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México

ID 1er Autor: *Fidelmar, Carbajal-Leon* / **ORC ID:** 0000-0002-5680-3107, **CVU CONACYT ID**: 851874

ID 1er Coautor: *Aarón, Flores-Gil* / **ORC ID:** 0000-0002-2302-2056, **CVU CONACYT ID:** 121166

ID 2do Coautor: *Cristobal, Patiño-Carahure* / **ORC ID:** 0000-0002-1436-1259, **CVU CONACYT ID:** 226327

ID 3er Coautor: *Sergio, Martinez-Vargas* / **ORC ID:** 0000-0003-4605-0557, **CVU CONACYT ID:**100782

DOI: 10.35429/H.2019.1.1.8

F. Carbajal, A. Flores, C. Patiño y S. Martinez

* carbajalfidelmar@gmail.com

O. Benavides (Dir.). Ingeniería. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Campeche, 2019.

Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas (NPs) de ferritas de cobalto $Co_xFe_{3-x}O_4$ de composición nominal x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 por el método de coprecipitación química, así como la mecanosíntesis de grafito y NPs M2. Las NPs de $Co_xFe_{3-x}O_4$ se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, y espectroscopía Raman, los cuales indicaron que se obtuvieron NPs de un orden entre 10 y 17 nm. Estas NPs fueron evaluadas como catalizadores en procesos de degradación de azul de metileno (AM) a 50 ppm y pH 5, por ozonificación y fotodegradación con oxalato de sodio, las muestras resultantes de la mecanosíntesis fueron probadas como material adsorbente de AM en concentración similar. Los resultados indican que la presencia de NPs tienen un mayor efecto como fotocatalizador y amplian la capacidad de adsorción siendo sintetizadas con grafito.

Nanopartículas, Ferritas de cobalto, Azul de metileno, Degradación

Abstract

The present work reports the synthesis and characterization of nanoparticles (NPs) of cobalt ferrites $Co_xFe_{3-x}O_4$ of nominal composition x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1 by the chemical coprecipitation method, as well as graphite mechanosynthesis and M2 NPs. $Co_xFe_{3-x}O_4$ NPs were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and Raman spectroscopy, which indicated that NPs of an order between 10 and 17 nm were obtained. These NPs were evaluated as catalysts in degradation processes of methylene blue (AM) at 50 ppm and pH 5, by ozonation and photodegradation with sodium oxalate, the samples resulting from mechanosynthesis were tested as an adsorbent material of AM in similar concentration. The results indicate that the presence of NPs have a greater effect as a photocatalyst and increase the adsorption capacity being synthesized with graphite.

Nanoparticles, Cobalt ferrites, Methylene blue, Remotion

Introducción

El azul de metileno (AM) es un colorante sintético muy utilizado por diversas industrias tales como textiles, poliméricas, papeleras, entre otras. Los efluentes de estas industrias tienen un alto contenido de residuos de este y de algunos otros colorantes, lo que hace necesario aplicar tratamientos para su remoción antes de descargarlos al ambiente. Se han llevado a cabo diversos estudios para la remoción de AM en varios tipos de materiales como lo son compósitos nanoestructurados de óxidos de hierro, zinc y cobalto (*Chang J. et. al. 2016 y Ai L. et al. 2011)*, diversas nanoestructuras de carbono (*Li Y. et. al 2013 y Ai L. et al. 2011)* y NPs de óxidos de mostrando resultados favorables para potenciales aplicaciones.

Algunos otros procesos para la decoloración y la eliminación de colorantes orgánicos en aguas residuales incluyen la ozonización. El uso del ozono en el tratamiento de agua residual es de gran interés, debido a su elevada reactividad oxidante, éste no produce residuos y su aplicación es sencilla; requiere espacios pequeños y el ozono residual se descompone fácilmente en oxígeno y agua (*Hernandez J. et. al. 2015)*. Para maximizar la capacidad de oxidación del ozono en aguas contaminadas, los investigadores han puesto atención a una serie de procesos de oxidación avanzada que incluyen la ozonización catalítica con óxidos metálicos, por ejemplo, los cuales resuelven problemas como la separación del catalizador y la adición de químicos a un costo de operación razonable, algunos de estos sistemas han sido compósitos de $CuO\text{-}MnO_2/Al_2O_3$, $NiO\text{-}MnO_2/Al_2O_3$, NiO-CuO.

Las NPs de magnetita y ferritas de cobalto han sido estudiadas anteriormente en distintos procedimientos de adsorción *(Martinez-Vargas et. al. 2017 y Sun M. et. al 2019)* para la remoción de metales pesados y contaminantes orgánicos, respectivamente. Existen pocos estudios sobre la aplicación de este nanomaterial en la remoción de AM y no se han aprovechado sus propiedades magnéticas para aplicaciones de este tipo, por lo tanto, en el presente trabajo se estudió el efecto de las NPs de ferritas de cobalto en la remoción de AM en solución acuosa, cuya concentración inicial fue de 50 ppm a pH 5 en distintos procesos de eliminación como adsorción y degradación por ozonificación y fotocatasis.

Objetivos

– Realizar la caracterización mediante diversas técnicas de las NPs de ferritas de cobalto.

– Realizar el estudio de la adsorción y degradación de Azul de Metileno en solución acuosa en pH 5, utilizando NPs de ferritas de cobalto de distinta composición nominal.

Justificación

Las NPs de ferritas de cobalto han sido probadas con anterioridad en diversos trabajos como material adsorbente y fotocatalizador de diversos contaminantes orgánicos y metales pesados, además de que sus excelentes propiedades magnéticas las hacen muy interesantes para su aplicación. Al ser el Azul de Metileno un colorante orgánico de masiva aplicación y contaminante presente en muchas industrias, es necesario probar estas metodologías utilizando las NPs para el aporte de conocimiento científico dentro de este rubro en específico.

Metodología

Síntesis de NPs de cobalto

Se sintetizaron las 5 NPs de $Co_xFe_{3-x}O_4$ por el método de coprecipitación química en medio fuertemente alcalino, basado en el método de Masart M. *(1981)*, empleando las cantidades estequimétricas de las sales de Co(II), Fe(II) y Fe(III) para la obtención de las ferritas de Co(II) nominal 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 (M1, M2, M3, M4 y M5 respectivamente). Cada una de las muestras (M1-M5) se aforó a 100 mL para utilizarse como "ferrofluido" en los experimentos de eliminación de AM.

Síntesis de NPs con grafito

Se realizó la mecanosíntesis de GM2-a y GM2-b a partir de grafito amorfo y M2 en una relación Grafito:M2 1:1 (GM2-a) y 9:1 (GM2-b) en peso, en un molino de alta energía, con una relación de balines 4:1 en volumen del vial (Fig. 1.1), en 3 horas con pausas de 10 minutos cada 30 para evitar el sobrecalentamiento del molino.

.

Caracterización

Se caracterizaron por espectroscopía Raman (usando un espectrógrafo Ocean Optics modelo QE65000 con láser infrarrojo cercano a una longitud de onda de 785 nm en un intervalo espectral de 0 a 2100 cm^{-1} con una resolución espectral de 3 a 4 cm^{-1}), técnica que permite analizar los modos vibracionales de cada una de las NPs, esta técnica permite comprender la microestructura de los materiales en tamaño nanométrico, transición estructural, entre otros parámetros [10].

Remoción de AM usando NPs de cobalto

Se prepararon soluciones de AM 50 mg/L a pH 5, utilizando 10 mL de AM y 1 mL de cada NPs, previamente aforadas como "ferrofluido" cuya concentración es de 1 g/L, en presencia de un flujo constante de 600 mg/h de ozono. Se realizó un segundo experimento utilizando 10 mL de colorante y únicamente ozono a la misma condición. Se cuantificaron las concentraciones de AM por espectroscopía Raman (aplicando la Ley de Beer-Lambert), realizando una curva de calibración y utilizando como referencia el área bajo la curva del modo vibracional principal Raman del AM a partir de soluciones estándares (AM 5, 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L).

En la siguiente serie de experimentos, se realizó la fotodegradación de AM con una lámpara de luz xenon de 100 W y oxalato de sodio como lo reportó Xu P. et al (2014). El procedimiento se realizó en matraces de 10 mL colocando 8 mL de AM, 1 mL de oxalato de potasió 20 mM y 1 mL de NPs a concentración de 1 g/L (se consideró el efecto dilución de cada sustancia utilizada para que la concentración de los 10 mL de solución sea de 50 mg/L de AM y 2 mM de oxalato de sodio) a los siguientes tiempos de exposición con la luz: 0, 1, 5, 10, 30, 60, 120 y 240 minutos. Las muestras se mantuvieron en agitación a 200 rpm (Fig. 1.1). Al término de las pruebas las muestras se decantaron con ayuda de un imán de neodimio.

En la serie de experimentos de adsorción de AM con las muestras de NPs sintetizadas por molienda mecánica con grafito (GM2-a y GM2-b), el procedimiento consistió en agregar una cantidad de 0.01 g de cada muestra en 10 mL de AM 50 ppm (lo equivalente a la concentración 1 g/L de NPs) a tiempos de contacto 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10 y 30 minutos. Una vez transcurrido cada tiempo de contacto la solución fue filtrada cuidadosamente a través de papel filtro Whatman #42 y cuantificada la concentración de AM por espectroscopía Raman.

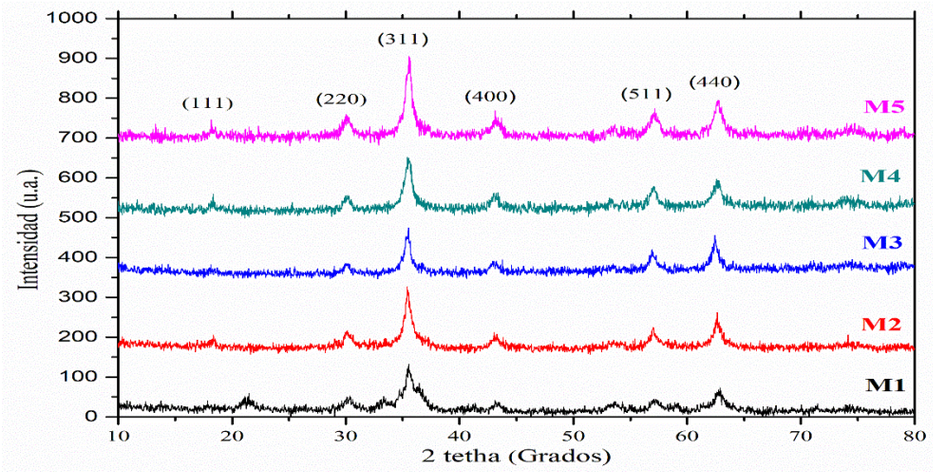
Figura 1.1 Montaje del equipo de fotodegradación

Resultados

Caracterización

Los difractogramas de DRX (Gráfico 1.1) de las NPs de M2 a M5 presentan ligeras variaciones con respecto a la muestra inicial M1 (la cual presentó mezcla de fases: Goetita y Magnetita), coincide con el estándar de magnetita comprobado con la tarjeta DRX 99-203-7367, que indica que se trata de una estructura de espinela inversa, observándose ensanchamientos y corrimientos en los picos principales, debido a la presencia del Co(II) que sustituye progresivamente a los iones Fe^{2+}, que influye en cambios estructurales como el parámetro de red.

Gráfico 1.1 Patrón de DRX



Fuente: Elaboración Propia

Con los datos obtenidos de DRX se calculó el tamaño de partícula usando la ecuación de Debye-Scherrer *(Kumar, Y.2018)*:

$$D = 0.9\lambda / \beta cos\theta, \quad (1)$$

donde:
D= tamaño de cristalito
λ = longitud de onda del rayo X

B= anchura media máxima en radianes
θ= ángulo de Bragg

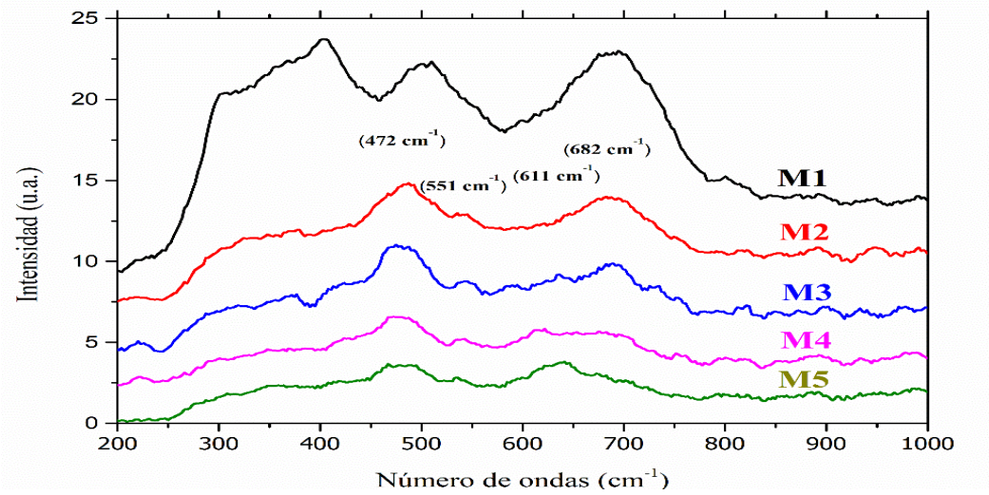
Los resultados de tamaño de cristalito se presentan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Tamaños de cristal obtenidos para las muestras de NPs

Muestra	FWHM	Tamaño de cristal (nm)
M1	2.4	3.47
M2	0.67169	12.4
M3	0.49802	16.73
M4	0.5934	14.04
M5	0.73866	11.28

La técnica de espectroscopía Raman arrojó los espectros característicos de las NPs de ferrita de cobalto *(Kumar Y 2018)* (M2-M5) y magnetita (M1), y se pudieron observar los cambios en las bandas de las distintas muestras relacionados a los modos vibracionales entre los diferentes enlaces de la estructura cristalina (Gráfico 1.2), fue posible relacionar los cocientes del área bajo la curva de los modos vibracionales Ag1/T2g con la morfología de las nanopartículas de las muestras (*Naik R. et. al. 2013)* M2-M5 con estructuras esféricas.

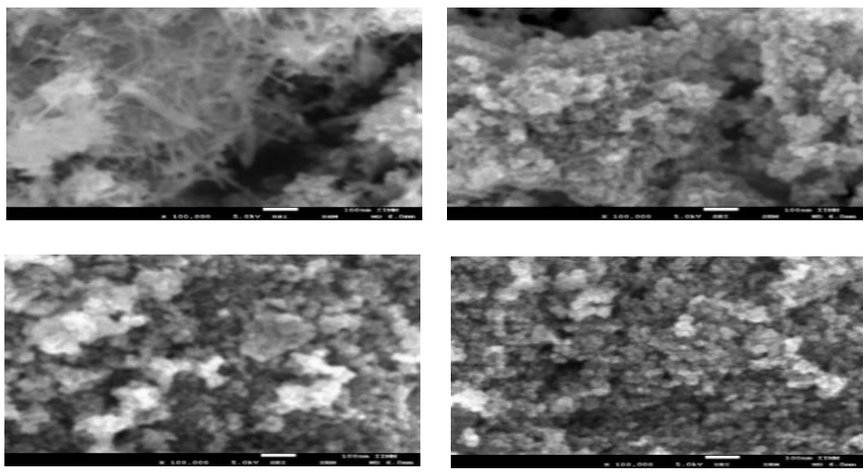
Gráfico 1.2 Perfil Raman de las muestras experimentales



Fuente: Elaboración Propia

Las micrografías obtenidas por MEB (fig. 1.2) revelaron que las NPs presentan formas cuasi-esféricas (excepto M1, la cual exhibe diversas morfologías debido a que presentó mezcla de fases) y hacer validación de los resultados obtenidos con la ecuación de Debye-Scherrer

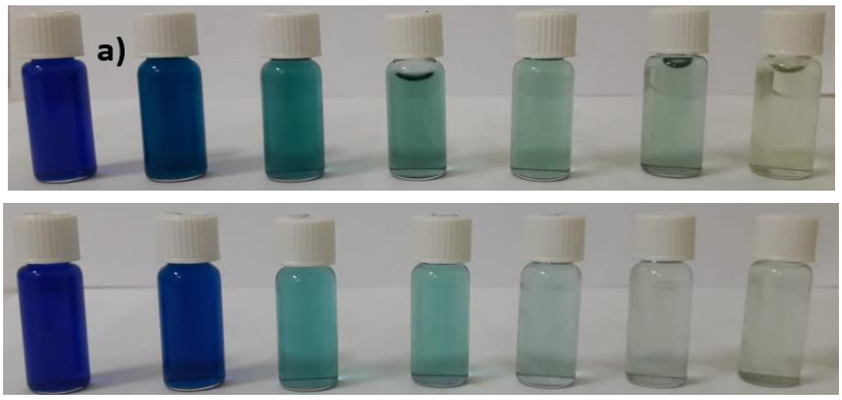
Figura 1. 2. Micrografías MEB M1(a), M2 (b), M3(c), M5 (d).



Degradación por ozonificación

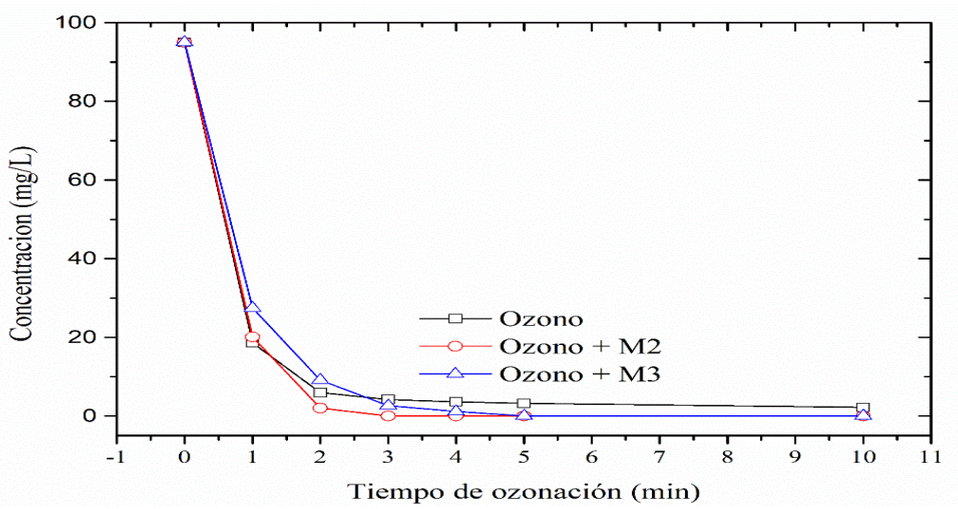
La degradación por ozonificación de AM usando las NPs de ferritas de cobalto como catalizadores, resultó ser un poco más efectiva que en ausencia de estas; visualmente es posible apreciar la degradación del AM por la decoloración de las soluciones con respecto al tiempo de ozonización en la figura 1.3, en donde se observa mayor decoloración cuando se emplean las Nps, el tiempo 0 equivale a 89.8 mg/L (concentración inicial).

Figura 1.3 Degradación de AM por ozonización al tiempo 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 10 min (izquierda a derecha) sin M3 (a) y con M3(b)



Fuente: Elaboración Propia

Gráfico 1.3 Cambio de la concentración de AM con respecto al tiempo de ozonización



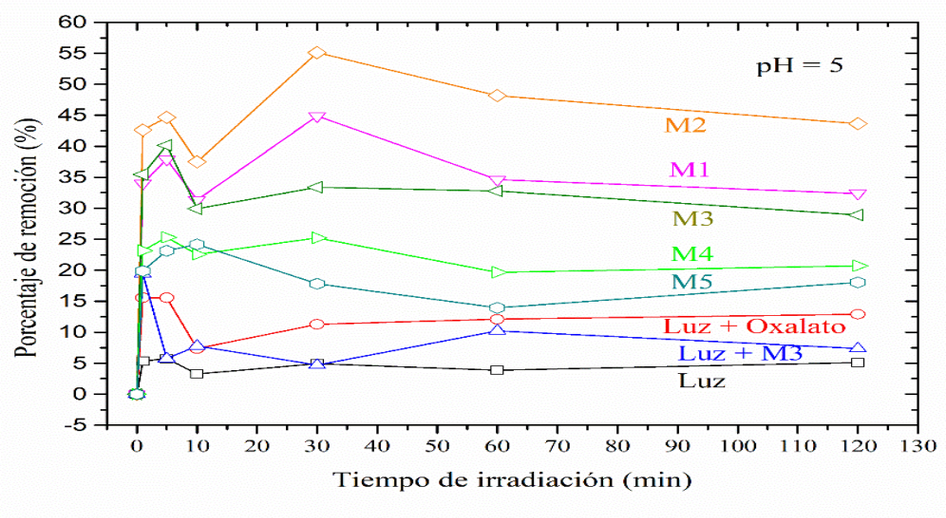
Fuente: Elaboración Propia

En el Gráfico 1.3 se observa la disminución de la concentración de AM en solución con respecto al tiempo de ozonización con y sin NPs de ferritas de cobalto (M2 y M3), presentando una mayor disminución de la concentración cuando se emplea M3 como catalizador, especialmente en los primeros 1 y 2 minutos de ozonización. Estos resultados se asemejan a lo reportado por Zhang et al. (2009).

Fotodegradación

Los experimentos realizados con luz visible Xenon a 100 W y oxalato de sodio, mostraron que la presencia de las NPs tiene un efecto distinto en el proceso de degradación del colorante, el gráfico 1.4 indica cómo cada una de las NPs tienen un efecto distinto en la concentración del AM con respecto al tiempo, dicho comportamiento asociado con la cantidad de cobalto presente en la estructura del material y el tamaño de partícula, se observó que una menor proporción de Co proporciona una mayor actividad fotodegradante, sin embargo, la ausencia de éste elemento como en la muestra M1 de magnetita no es más efectiva como lo es la muestra M2 con la menor concentración de cobalto.

Gráfico 1.4 Cambio en la concentración de AM con respecto al tiempo para las distintas NPs empleadas

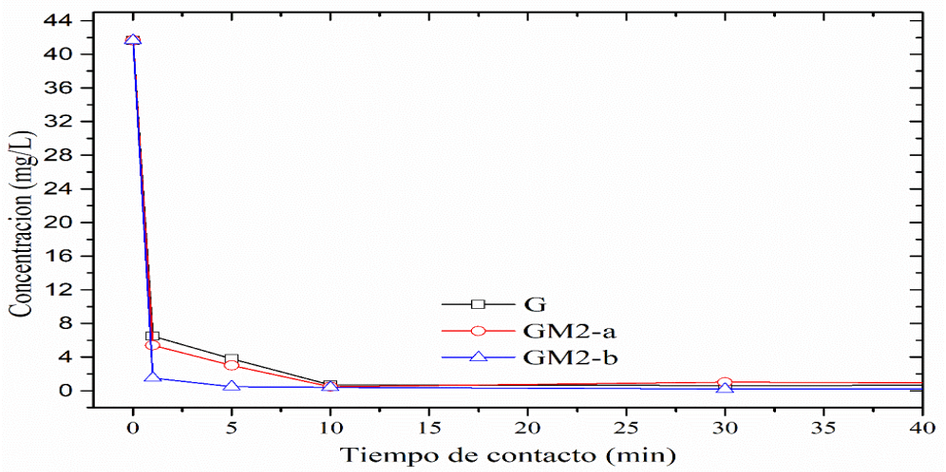


Fuente: Elaboración Propia

Adsorción

Experimentos previos en donde se utilizaron únicamente NPs no arrojaron resultados significativos para la adsorción de AM, sin embargo, los experimentos realizados con NPs mecanosintetizadas con grafito, mostraron un aumento considerable de la adsorción que sólo utilizando grafito. En el gráfico 1.5 es posible observar las series de experimentos realizados, en donde las 3 muestras sintetizadas presentaron comportamientos distintos, se pudo distinguir que el material obtenido al reducir la relación grafito-NPs en la molienda, favorece a un material con mayores propiedades adsorbentes

Gráfico 1.5 Cambio en la concentración de AM con respecto al tiempo, a distintas muestras adsorbentes



Fuente: Elaboración Propia

Conclusiones

Los resultados obtenidos en las pruebas de ozonificación indican que la mayor parte de la degradación de AM la realiza el ozono, por lo que el efecto catalítico de las NPs observado es mínimo. Por lo contrario, los procesos de fotodegradación, en donde la participación de las NPs influye directamente en la degradación del colorante, así como su relación con las cantidades de cobalto presentes en la estructura del material sintetizado. En los procesos de adsorción, se demostró que el grafito sintetizado por molienda mecánica con M2 (GM2-a y GM2-b) aumentó la adsorción de AM en un tiempo menor comparado con el grafito y M2 únicamente. Este efecto se puede atribuir a que el área superficial específica en GM2-a y GM2-b es mayor.

Recomendaciones

– Probar la fotodegradación de azul de metileno a distintas condiciones de pH y de concentración de oxalato de sodio, así como la implementación de una fuente de luz ultravioleta.

– Realizar la adsorción de azul de metileno utilizando todas las combinaciones posibles de NPs bajo distintas condiciones de pH.

Referencias

J. Chang *et al.*, "Adsorption of methylene blue onto Fe3O4/activated montmorillonite nanocomposite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 119, pp. 132–140, 2016.

J. S. T. Hernandez, A. A. Muriel, J. A. Tabares, G. A. P. Alcázar, and A. Bolaños, "Preparation of Fe $_3$ O $_4$ Nanoparticles and Removal of Methylene Blue through Adsorption," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 614, p. 012007, 2015.

J. Zhang, K. Lee, L. Cui, and T. Jeong, "Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 15, pp. 185–189, 2009.

K. N. Jallad, "Chemical imaging of iron oxides and oxyhydroxides using near infrared Raman imaging microscopy," vol. 17, no. November, pp. 1479–1486, 2001.

L. Ai *et al.*, "Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis," *J. Hazard. Mater.*, vol. 198, pp. 282–290, 2011.

L. Ai, M. Li, and L. Li, "Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: Kinetics, isotherms, and thermodynamics," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 8, pp. 3475–3483, 2011.

M. Sun, X. Han, and S. Chen, "Synthesis and photocatalytic activity of nano-cobalt ferrite catalyst for the photo-degradation various dyes under simulated sunlight irradiation," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 91, no. November 2018, pp. 367–376, 2019.

R. Massart, "Ieee transactions on," vol. M, no. 2, pp. 1980–1981, 1981.

S. Martinez-Vargas *et al.*, "Arsenic adsorption on cobalt and manganese ferrite nanoparticles," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 11, pp. 6205–6215, 2017.

S. R. Naik, A. V. Salker, S. M. Yusuf, and S. S. Meena, "Influence of Co2+distribution and spin-orbit coupling on the resultant magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals," *J. Alloys Compd.*, vol. 566, pp. 54–61, 2013.

Y. Kumar, A. Sharma, and P. M. Shirage, "Impact of different morphologies of CoFe2O4 nanoparticles for tuning of structural , optical and magnetic properties Impact of different morphologies of CoFe 2 O 4 nanoparticles for tuning of structural , optical and magnetic properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 778, no. November, pp. 398–409, 2018.

Y. Li *et al.*, "Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 2, pp. 361–368, 2013.

Capítulo 2 Análisis Numérico de las Fuentes de Generación de Calor en un Aero-Stack

Chapter 2 Numerical Analysis of the Heat Generation Sources on a PEMFC Aero-Stack

HERNANDEZ-HERRERA, Christian Emmanuel†, SIERRA-GRAJEDA, Juan Manuel Tadeo*, FIGUEROA-RAMIREZ, Sandra Jazmín y MANDUJANO-RAMIREZ, Humberto Julián

Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Facultad de Ingeniería, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México

ID 1er Autor: *Christian Emmanuel, Hernández-Herrera* / **ORC ID:** 0000-0002-8813-1878, **CVU CONACYT ID:** 852143

ID 1er Coautor: *Juan Manuel Tadeo, Sierra-Grajeda* / **ORC ID:** 0000-0002-0565-6450, **CVU CONACYT ID:** 219284

ID 2do Coautor: *Sandra Jazmín, Figueroa-Ramírez* / **ORC ID:** 0000-0003-1968-1741, **CVU CONACYT ID:** 164797

ID 3er Coautor: *Humberto Julián, Mandujano-Ramírez* / **ORC ID:** 0000-0003-3714-5564, **CVU CONACYT ID:** 266189

DOI: 10.35429/H.2019.1.9.22

* 070145@mail.unacar.mx

Resumen

Las Celdas de Combustible de Membrana de intercambio Protónico o PEMFC (por sus siglas en inglés) han captado la atención de la comunidad científica debido a su alta eficiencia, modularidad y por su peculiaridad de producir cero emisiones de contaminantes. En una celda de combustible tipo PEM al igual que una maquina térmica, el calor es disipado a través del sistema lográndose observar una relación, respectivamente, entre el potencial eléctrico neto y el calor liberado del sistema hasta $50\% - 50\%$. En este artículo se presenta un estudio de dinámica de fluidos computacional (CFD, siglas en inglés) de una PEMFC. La finalidad del estudio está enfocado a la transferencia de calor producido por un Aero-stack de 10 celdas (el suministrado en el cátodo es por aire). Las fuentes de generación de calor en una celda de combustible se manifiestan principalmente de 3 formas: calor por entropía de las reacciones, calor óhmico (efecto joule) y calor por condensación de vapor de agua (calor latente). Entender estas fuentes de generación de calor proporciona información útil para resolver problemas relacionados con segmentos de la celda donde se observan temperaturas altas que resultan en la degradación del ensamble membrana/electrodos, la sobrehidratación o deshidratación de la membrana, entre otros. En este estudio a partir de los resultados numéricos obtenidos del Aero-Stack se observa que la temperatura de la celda de combustible es directamente proporcional a la densidad de corriente. Sin embargo, se logra observar que a potenciales altos el gradiente de temperatura es aproximadamente de 5 °C. El incremento en la densidad de corriente provoca una tendencia exponencial en la temperatura en la cual se observan gradientes de temperatura superiores a 60 grados.

Fuentes de Generación de Calor, Celda de Combustible tipo PEM, Transferencia de calor, Dinámica de Fluido Computacional (CFD)

Abstract

Proton-Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) have drawn the attention of the scientific community due to their high efficiency, modularity and the peculiarity of producing zero pollutant emissions. As in a thermal machine, the main energy losses from the conversion of the fuel to electricity are dissipated as heat through an auxiliary system. In fuel cells, the energy is released in form of electricity and heat by a ratio of 50%-50%. In this paper a Computational Fluid Dynamics (CFD) study in a PEM fuel cell is presented. The purpose of this study is focused on heat transfer produced in a fuel cell aerostack (10 cells). It is known that there are basically 3 sources of heat generation in a PEMFC, which are called as entropic heat of reactions, heat from the ohmic resistance (joule effect) and heat from the condensation of water vapor (latent heat). The understanding of these sources of heat generation provide useful information to solve the problems of hot zones in the PEMFC which result in the degradation of the membrane and the catalyst, the dehydration or overhydration of the membrane, among others. This study was demonstrated that temperature is directly related to the current density of the fuel cell. However, it is observed that at high potentials the gradient of temperature in the aerostack is approximately 5 degrees. The increases in the current density causes an exponential tendency in the temperature that show gradients higher than 60 degrees.

Heat Sources, PEM Fuel Cell, Heat Transfer, CFD

Introducción

El uso indiscriminado de combustibles fósiles (gas natural, petróleo, entre otros) ha impulsado la búsqueda de nuevas formas de procesar y obtener energía eléctrica. En este sentido, las energías renovables (eólicas, solar, hidráulica, etc.) y su transformación por medio de las distintas tecnologías relacionadas al hidrógeno, se convierten una alternativa viable para la disminución de gases de efecto invernadero. Las celdas de combustible tipo PEM (PEM, es el acrónimo en inglés de membrana de intercambio protónico) usan hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante. Algunos dispositivos que utilizan aire como fuente de oxígeno son llamados sistemas “Aero-Stack o “Auto-Respirables”. La operación particular de una celda de combustible es ilustrada en la Fig. 1. En el ánodo, el combustible (H_2) es oxidado liberando electrones y produciendo protones. Los electrones libres fluyen hacía el cátodo, a través de un circuito externo, donde los protones se combinan con el oxidante disuelto (O_2) el circuito eléctrico se complementa con la transferencia de protones desde el ánodo al cátodo a través de un electrolito sólido (membrana). La reacción real en el ánodo y cátodo está dada por las siguientes ecuaciones:

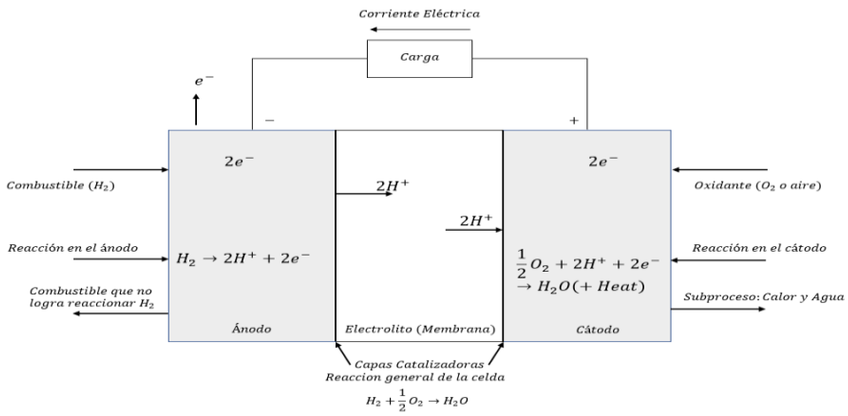
$$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^- \quad (1)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O(+ Calor) \quad (2)$$

En las PEMFC además de electricidad se obtiene agua desionizada como producto de las reacciones de electrodo, la cual es desplazada hacia afuera del sistema junto con el resto del oxidante que no logró reaccionar. Al igual que en una máquina térmica, el calor producido por la celda de combustible es disipado a través del sistema lográndose observar una relación, entre el potencial eléctrico neto y el calor liberado del sistema hasta un $50\% - 50\%$, respectivamente (F. Barbir, 2013).

La generación de calor es uno de los principales problemas que se puede observar en las celdas de combustible tipo PEM, debido a que la presencia de altas temperaturas afecta a la membrana y al mismo tiempo a su rendimiento. Estas fuentes de calor se producen principalmente por tres razones: 1) calor por la entropía de las reacciones, 2) calor por efecto Joule (resistencia eléctrica de los materiales) y 3) calor por condensación de vapor de agua (calor latente). El manejo adecuado de estos mecanismos de gestión térmica es un problema crítico por resolver en un stack debido a los bajos gradientes de temperaturas y el entorno operativo en el que se encuentra.

Figura 2.1 Principio de operación de una celda de combustible tipo PEM



Fuente: Elaboración Propia

Para comprender estos procesos, se han empleado diferentes estudios experimentales y métodos numéricos para estudiar los fenómenos físicos que se generan dentro de una celda de combustible, como el transporte de calor, energía y masa, la cinética de los electrodos, comportamiento de los potenciales, entre otros. (J. Ramousse, 2005) propuso un estudio numérico en 2D de transferencia de calor en una PEMFC, para comprender los principales fenómenos que rigen el rendimiento de una celda de combustible. En el modelo consideraron la difusión del agua y el transporte electro-osmótico a través de la transferencia de calor tanto en el conjunto membrana/electrodos (MEA, por sus siglas en inglés, Membrane Electrodes Assembly) como en las placas bipolares.

Sin embargo, la generación de calor se produce debido a la absorción o desorción del flujo de agua, que puede ser importante en ausencia de corriente eléctrica cuando existe una gran diferencia entre la presión parcial de agua en hidrógeno y aire (oxidante). Por lo tanto, se debe enfatizar la importante diferencia entre las temperaturas en el MEA y la temperatura del circuito de enfriamiento. (Y. Wang y M. Ouyang, 2007) desarrollaron un estudio de dinámica de fluidos computacional (CFD) en un modelo 3D para una celda de combustible tipo PEM utilizando aire como oxidante con coeficientes de transferencia de calor y masa no adimensionales. Las ecuaciones de energía y de Navier Stokes se resolvieron utilizando una herramienta comercial de CFD, STAR-CD; en el cual fue construido el modelo y fueron consideradas soluciones en estado estable y no isotérmico.

La dirección de los campos de flujo en el ánodo y el cátodo son considerados en flujo cruzado. Sin embargo, las desventajas de su modelo fueron proponer una membrana sólida, la resistencia óhmica en las placas bipolares y omitir el calentamiento óhmico en los demás componentes. (N. Djilali y D. Lu, 2007) realizaron un análisis de los fenómenos de transporte que se presentan en una PEMFC, con un enfoque en el modelado y evaluación de los efectos de la difusión a través de los medios porosos con un combustible y oxidante totalmente humidificado; así como la generación y la transferencia de calor, el transporte convectivo y electro-osmótico de agua líquida en los electrodos y la membrana. El modelo se resuelve numéricamente y se encuentra que las distribuciones de temperatura y presiones no uniformes tienen un gran impacto en los flujos de vapor y agua líquida en las capas difusoras del ánodo y cátodo.

Entre los resultados que obtuvieron indican que los requerimientos para el manejo del agua en las celdas (es decir, la humidificación o la eliminación del agua) para prevenir la posible deshidratación o la inundación de los electrodos son mucho más conservadores que lo previsto, asumiendo las condiciones isotérmicas.

En este trabajo se presenta un estudio de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) 3D, en estado estacionario y no isotérmico para una celda de combustible tipo PEM. El propósito de este estudio está enfocado en la transferencia de calor producida por un Aero-Stack de 10 celdas conectadas en serie; con campos de flujo en serpentín y canales en paralelo, alimentadas con hidrógeno y aire para el ánodo y cátodo, respectivamente. Este diseño de Aero-Stack se propuso con el objetivo de evaluar los efectos de los gradientes de temperatura y presencia de agua sobre el rendimiento de la celda; así como observar que fuente de generación de calor predomina en cada componente de la celda de combustible. De acuerdo con estos objetivos, el primer análisis consistió en estudiar la variación de la temperatura en función de la densidad de corriente, así como la distribución de la temperatura a través del ensamble membrana/electrodos.

Metodología del modelo computacional

En el modelado de una celda de combustible tipo PEM, es importante considerar ciertas ecuaciones de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) como las ecuaciones de conservación de masa, cantidad de movimiento y energía, así como las ecuaciones electroquímicas, entre otras que representen el comportamiento de una PEMFC.

Construcción de la geometría para el Aero-Stack

Para evaluar un modelo computacional de una PEMFC se requiere la construcción de una geometría que constituya los parámetros físicos de una celda completa como, por ejemplo:

Tabla 2.1 Parámetros físicos para la construcción de un modelo en 3D para una celda de combustible

El área activa de la celda	Representa la carga total teórica obtenida por unidad de área ($1\ A/cm^2$)
El diseño de los campos de flujos	Se encargan de distribuir los gases reactantes de una forma uniforme en la PEMFC. Existen diferentes diseños como; canales, serpentín, tipo pin, integrados, inter-digitados, entre otros y se diseñan en serie o paralelo para ánodo y cátodo, respectivamente.
Espesor de los componentes	Ayuda a conocer el volumen total de la geometría y planificación temprana en la construcción de malla.

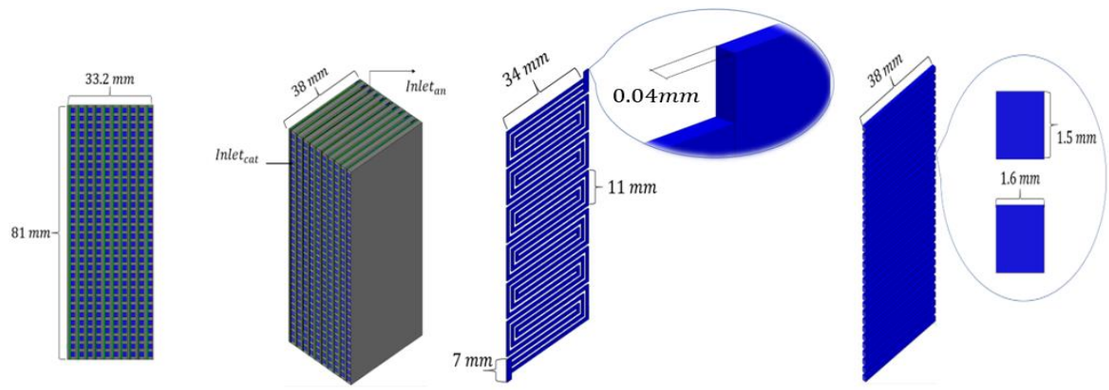
Fuente: Elaboración Propia

En este trabajo se elabora un modelo se celda de combustible denominado Aero-Stack. Se diseña de acuerdo a las de una Aero-Stack comercial $Horizon - 100W$, con un área activa de $30.78\ cm^2$. Los componentes de la celda son 2 colectores de corriente monopolares (MP), Capas difusoras de gas (GDL), capas catalizadoras (CL) y el electrolito sólido (membrana). Se considera que el hidrógeno y aire se suministran a contra flujo, como se muestra en la *Fig. 2.* El diseño de los campos de flujo para el ánodo y cátodo fueron 3 canales paralelos en "serpentín tipo Z" y 32 canales rectos en paralelo, respectivamente.

Descripción de los diseños de campos de flujo

Dos diferentes geometrías son implementadas para la distribución de los gases reactantes con la finalidad de que la distribución del combustible y del oxidante pueda abarcar un área activa de $30.78\ cm^2$. Para el diseño de los campos de flujo en el Aero-Stack se consideran serpentines con 3 canales en paralelo para el ánodo y 32 canales rectos para el cátodo. Este diseño es implementado para cada una de las celdas como se muestra en la Fig. 2, respectivamente.

Figura 2.2 Diseños de la geometría y campos de flujo para el modelo del Aero-Stack



Fuente: Elaboración Propia

Construcción de la malla para el modelo

La construcción de una malla estructurada para las celdas de combustible PEM no solo es importante para disminuir la capacidad de cómputo o el tiempo de solución. Una malla estructurada nos permite observar contornos más definidos y la transición de los fenómenos de transferencia de calor y masa en una PEMFC. Para el modelo del Aero-Stack se utiliza una malla estructurada de hexaedros con un tamaño de intervalo de $0.25\ mm$ así como se muestra en la Tabla2.1.

El total de elementos que se obtienen por cada celda es de 1,600,000, por lo que el tiempo computacional calculado para obtener una curva de polarización fue alrededor de 272 hrs, en un equipo de cómputo (Workstation) con un CPU XEON Gold de 3.4 Ghz y 64 Gb de RAM.

Tabla 2.2 Características de la Geometría y Dimensiones de malla del Aero-Stack

Componentes	Dimensiones ($Largo \times Ancho \times Espesor$)	Malla: Tamaño en el Cuerpo/ Borde
Capas Difusora de Gas (GDL's)	38 mm x 81 mm x 0.25 mm	0.25 mm x 0.0625 mm
Membrana (MEM)	38 mm x 81 mm x 0.18 mm	0.25 x 0.045 mm
Capas Catalizadoras (CL's)	38 mm x 81 mm x 0.02 mm	0.25 mm x 0.005 mm
Canal de flujo (ánodo)	N/A x 1 mm x 0.4 mm	0.25 mm x 0.1 mm
Canal de flujo (cátodo)	N/A x 1.5 mm x 1.6 mm	0.25 mm x 0.4 mm
Plato del ánodo	38 mm x 81 mm x 0.6 mm	0.25 mm x 0.1 mm
Plato del cátodo	38 mm x 81 mm x 2 mm	0.25 mm x 0.4 mm

Fuente: Elaboración Propia

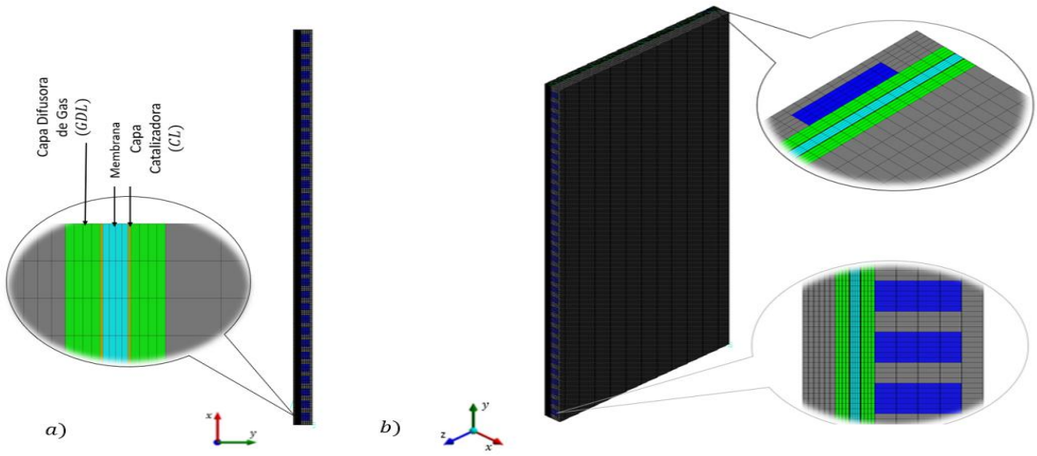
Consideraciones para la solución numérica del modelo

Para la solución numérica del modelo se asume que los modelos computacionales que se resuelven son los siguientes:

- Condiciones de estado estacionario.
- Análisis de medios porosos isotrópicos
- Solución de las reacciones electroquímicas en las capas catalizadoras.
- Transporte de especies en estado gaseoso.

– Transporte de agua líquida en la membrana.
– Generación de calor óhmico; causado por la resistencia de los materiales.
– Generación de calor de las reacciones; se consideran las pérdidas de calor por entropía.

Figura 2.3 a) Subdominio del modelo computacional de la PEMFC, b) Vista isométrica de la monocelda



En la sección a) de la Figura 2.3 se observan intervalos de malla de $0.25\ mm$ con 4 divisiones en la distribución de la malla para cada componente de la celda y en la sección b) se observa la distribución y la forma de la malla que se empleó en la PEMFC.

Modelo Matemático

Los fenómenos físicos como el comportamiento de los fluidos, la transferencia de calor y las reacciones electroquímicas, se pueden resolver con un análisis de CFD. Las ecuaciones que representan los procesos que ocurren dentro de una celda de combustible tipo PEM son las de conservación de masa, momentum (cantidad de movimiento), energía, especies y transporte de carga.

Ecuación de Continuidad

La ecuación de continuidad establece que la velocidad constante de crecimiento de la masa contenida en un volumen de control es exactamente igual al flujo neto de masa hacia el mismo volumen de control y se aplica para todos los fluidos. La ecuación de conservación de masa en estado estable o estacionario y se describe como:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \tag{3}$$

donde ρ es la densidad del fluido y $\vec{v}$ es el vector de velocidad.

El término $\nabla \cdot (\rho \vec{v})$ corresponde a la velocidad espacial de un volumen de control y S_m es la masa añadida a la fase continua de la segunda fase dispersa (por ejemplo, debido a la evaporación de las gotas de líquido) y de cualquier otra fuente. La ecuación general de continuidad se aplica para todos los procesos que se presentan dentro de la celda de combustible, tales como la difusión, cambio de fase, el flujo de un fluido y las reacciones electroquímicas.

Conservación de Cantidad de Movimiento

La conservación de la cantidad de movimiento establece la velocidad constante a la cual el movimiento de una masa de fluido está cambiando es igual a la fuerza neta externa que actúa sobre la masa, siendo una aplicación de la segunda ley de Newton a un fluido.

La ecuación de conservación de movimiento en estado estacionario y en un marco de referencia no inercial (no acelerado) es descrita por:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}\vec{v}) = -\nabla \rho + \nabla \cdot (\mu^{eff} \nabla \vec{v}) + S_p \quad (4)$$

Donde ρ es la presión estática, μ^{eff} es la viscosidad promedio de la mezcla, $S_p$es un término fuente que contiene las características del medio poroso y se define como:

$$S_p = -\frac{\mu}{k} \cdot \epsilon \vec{v} \quad (5)$$

En el cual μ es la viscosidad del gas $(kg/m \cdot s)$, $\vec{v}$ es el vector de velocidad superficial en el medio poroso (m/s), k la permeabilidad y ϵ la porosidad de las capas difusoras de gas y las capas catalizadoras $(GDL\ y\ CL)$.

Conservación de Energía

La ecuación de conservación de energía deriva de la primera ley de la termodinámica y establece que el cambio de la energía de una partícula de fluido es igual a la suma del calor añadido a la partícula más el trabajo hecho por ésta misma y puede escribirse de la siguiente forma en cualquier dominio de la celda:

$$\left(\rho c_p\right)_{eff} (v \cdot \nabla T) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T\right) + S_e \quad (6)$$

Modelo Electroquímico

Para el modelo electroquímico es importante el cálculo de las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas. Estas velocidades se pueden definir como las fuerzas que promueven estas reacciones sólidas y el sobrepotencial de superficie.

Conservación de Carga

Los procesos electroquímicos de oxidación y reducción son tratados como reacciones heterogéneas que se llevan a cabo dentro de las superficies catalizadoras (ambos lados de la membrana). Para la conservación de carga en estado estacionario se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\nabla \cdot (\sigma_{sol} \nabla \phi_{sol}) + R_{sol} = 0 \quad (7)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_{mem} \nabla \phi_{mem}) + R_{mem} = 0 \quad (8)$$

donde;
σ= conductividad eléctrica $(1/ohm \cdot m)$.
ϕ= Potencial eléctrico $(volts)$.
R= transferencia de corriente volumétrica o corriente de intercambio volumétrica (A/m^3).

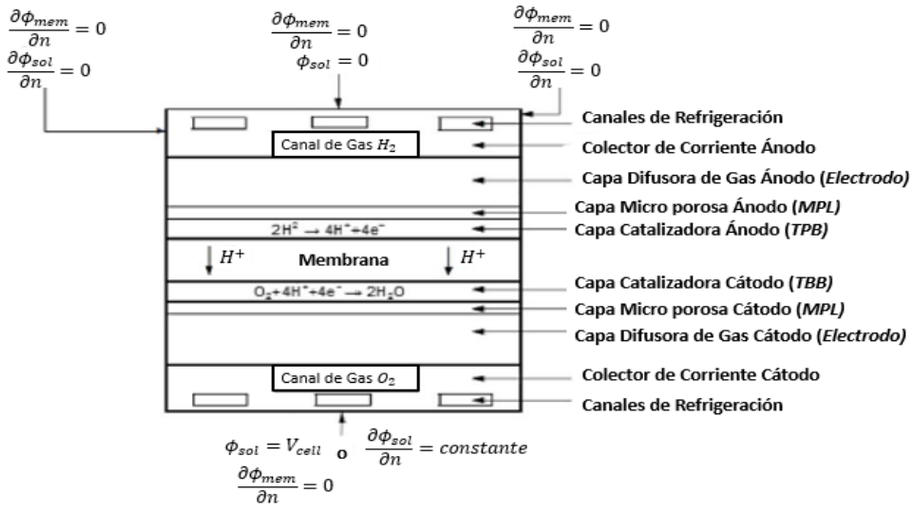
La ecuación encargada del transporte de electrones en los colectores y medios porosos esta descrita por la $Ecuación\ 7$ y se define como el potencial para la fase sólida. La $Ecuación\ 8$ representa el transporte iónico de los H^+ del potencial de la fase membrana o electrolito. Sin embargo, en las fronteras de contacto externo, se establecen valores fijos para ϕ_{sol} llamadas "condiciones de frontera potenciostáticas". En el lado de ánodo se establece un valor de cero y el cátodo el voltaje de la celda (valor positivo), como se muestra en la $Fig.\ 4$.

La transferencia de corriente, o los otros términos fuente de las $Ecuaciones\ 5\ y\ 6$, son diferente de cero solamente dentro de las capas catalizadoras y son calculadas de la siguiente forma:

– Para la fase sólida, $R_{sol} = -R_{an} (< 0)$ en el lado del ánodo y $R_{sol} = -R_{ca} (> 0)$ en el lado del cátodo.

– Para la fase membrana, $R_{mem} = R_{an} (> 0)$ del lado del cátodo y $R_{mem} = -R_{ca} (< 0)$ en el lado del cátodo.

Figura 2.4 Condiciones de frontera para resolver ϕ_{sol} y ϕ_{mem}



Fuente: Elaboración Propia

Los términos fuente de las $ecuaciones\ 9\ y\ 10$ también son llamados corriente de intercambio volumétrica (A/m^3) y se tienen las siguientes definiciones generales:

$$R_{an} = \left(\zeta_{an}\, j_{an}(T)\right)\left(\frac{H_2}{|H_2|_{ref}}\right)^{\gamma_{an}}\left(e^{\alpha_{an}F\eta_{an}/RT} - e^{-\alpha_{cat}^{an}F\eta_{an}/RT}\right) \tag{9}$$

$$R_{cat} = \left(\zeta_{cat}\, j_{cat}(T)\right)\left(\frac{O_2}{|O_2|_{ref}}\right)^{\gamma_{cat}}\left(e^{\alpha_{an}^{cat}F\eta_{cat}/RT} - e^{-\alpha_{cat}F\eta_{cat}/RT}\right) \tag{10}$$

$j(T)$= densidad de corriente de intercambio, referencia por el área activa (A/m^2).
ζ=Superficie de área activa especifica $(1/m)$
$[\ ]$, $[\ ]_{ref}$= Concentración local de las especies, Valor de referencia $(kmol/m^3)$.
γ=dependencia de concentración $(adimensional)$.
α= coeficiente de transferencia respectivamente $(adimensional)$.
η=sobrepotenciales de activación, $Ecuación\ 13\ y\ 14$.
F=constante de Faraday $(9.65 \times 10^7\ C/kgmol)$.
R=Constante universal de los gases.

La densidad de corriente de intercambio de referencia $j(T)$ del ánodo y del cátodo es dependiente de las temperaturas locales y se pueden definir de la siguiente manera:

$$j_{an}(T) = j_{an}^{ref}\, e^{-E_{an}/RT\left(1 - T/T_{an}^{ref}\right)} \tag{11}$$

$$j_{cat}(T) = j_{cat}^{ref}\, e^{-E_{cat}/RT\left(1 - T/T_{cat}^{ref}\right)} \tag{12}$$

donde $E_{an,cat}$ es la energía de activación de la capa catalizadora, T_{ref} es la temperatura de referencia $(295.17\ K)$ y $j_{an,cat}^{ref}$ es la densidad de corriente de intercambio referente a una temperatura de referencia.

El sobrepotencial de superficie local, η, también conocido como pérdidas por activación, son las fuerzas que provienen de la cinética de las reacciones. Generalmente es la diferencia entre el potencial sólido y el de la membrana, ϕ_{sol} y ϕ_{mem}.

$$\eta_{an} = \phi_{sol} - \phi_{mem} - U_{an}^0 \tag{13}$$

$$\eta_{cat} = \phi_{sol} - \phi_{mem} - U^0_{cat} \quad (14)$$

La membrana se modela como un medio poroso, por lo tanto, una de las propiedades que más influyen fuertemente en ella son la conductividad iónica σ_{mem} y el coeficiente de arrastre electro-osmótico que son evaluados como una función del contenido de agua λ.

$$\sigma_{mem} = (0.00514\lambda - 0.00326)e^{1268\left(\frac{1}{303}-\frac{1}{T}\right)} \quad (15)$$

$$\lambda = 0.043 + 17.81a - 39.84a^2 + 36a^3 \quad (a < 1)$$
$$\lambda = 14 + 1.4(a-1) \quad (a > 1) \quad (16)$$

donde a es la actividad de agua.

El modelo de saturación es usado para la formación y transporte de agua líquida en el ensamble membrana/electrodos.

Condiciones de operación y parámetros electroquímicos para el Aero-Stack

Las condiciones de operación y parámetros electroquímicos que son utilizados para la simulación son adquiridas por datos experimentales (J. Macedo, 2016) y de la literatura (J.M. Sierra, 2014). Estos valores se muestran en las siguientes tablas 2.3 y 2.4.

Tabla 2.3 Condiciones de operación para la simulación del Aero-Stack.

Parametro	Symbol	Unit	Value
Presión	P	atm	1
Temperatura de la celda	T_c	K	300
Temperatura del flujo	T_{flow}	K	300
Fracción masa de combustible $\boldsymbol{H_2}$	X_{H_2}	-	0.9
Fracción masa de agua en el ánodo $\boldsymbol{H_2O}$	X_{H_2O}	-	0.1
Fracción masa del oxidante $\boldsymbol{O_2}$	X_{O_2}	-	0.21
Fracción masa de agua en el cátodo $\boldsymbol{H_2O}$	X_{H_2O}	-	0
Flujo másico del ánodo $\boldsymbol{H_2}$	$\dot{M}_{H_2}$	$kg \cdot s^{-1}$	3.21×10^{-7}
Flujo másico de cátodo $\boldsymbol{O_2}$	$\dot{M}_{O_2}$	$kg \cdot s^{-1}$	1.05×10^{-7}

Fuente: Elaboración Propia

Tabla 2.4 Parámetros Electroquímicos para la simulación de Aero-Stack

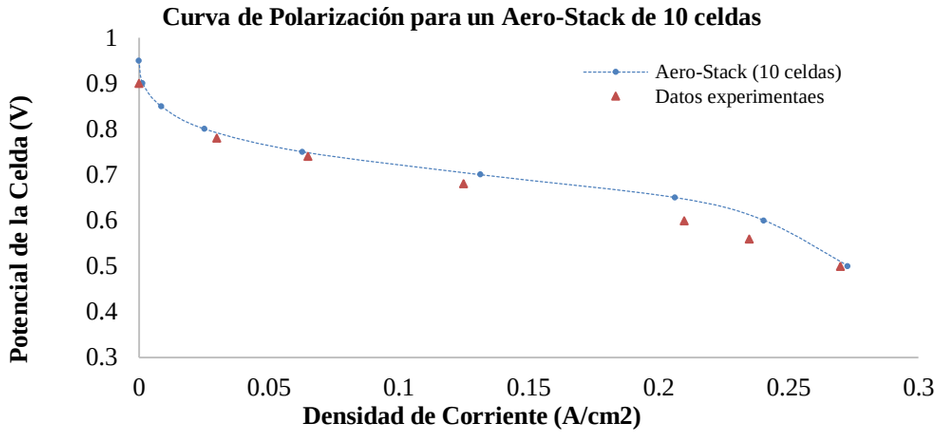
Parámetro	Symbol	Unit	Value
Densidad de corriente de intercambio de ref. (ánodo)	$j_{ref,an}$	$A\,m^{-2}$	7,500
Densidad de corriente de intercambio de ref. (cátodo)	$j_{ref,cat}$	$A\,m^{-2}$	20
Coeficiente de transferencia de carga (ánodo)	α_{an}	-	2
Coeficiente de transferencia de carga (cátodo)	$\propto_{cat}$	-	2
Exponente de concentración (ánodo)	γ_{an}	-	0.5
Exponente de concentración (cátodo)	γ_{cat}	-	1
$\boldsymbol{CL's}$ porosidad	ε_{CL}	-	0.12
$\boldsymbol{CL's}$ resistencia viscosa	VR_{CL}	m^{-2}	1.3×10^{12}
$\boldsymbol{GDL's}$ porosidad	ε_{GDL}	-	0.4
$\boldsymbol{GDL's}$ resistencia viscosa	VR_{GDL}	m^{-2}	1.59×10^{09}

Fuente: Elaboración Propia

Resultados y Discusiones

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la simulación del Aero-Stack. Estos resultados numéricos corresponden a un potencial de $0.6V$, debido a que entre los potenciales de 0.5V y 0.7V se presenta la máxima potencia suministrada por una celda de combustible tipo PEM. No obstante, en la Fig. 2.5 se muestran las curvas de polarización del estudio experimental y del estudio de simulación para el Aero-Satck.

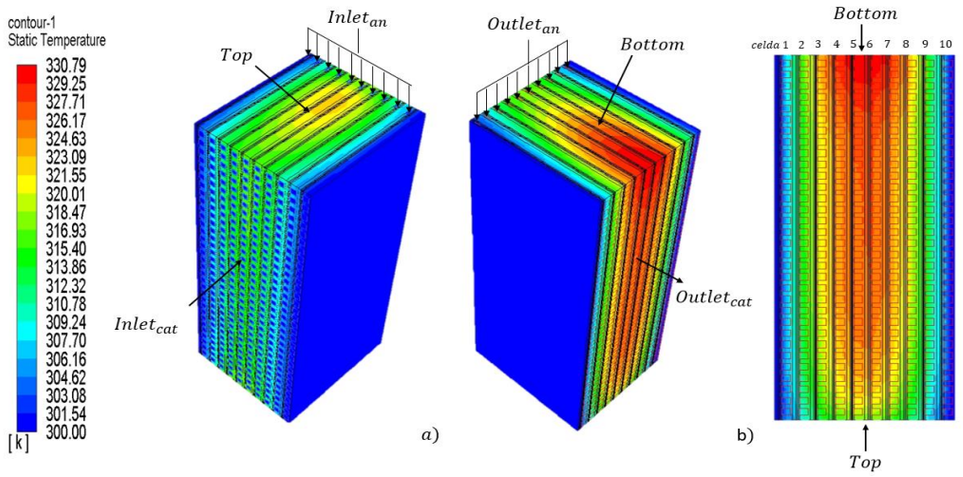
Figura 2.5 Curvas de polarización experimental y numérica para el modelo del Aero-Stack.



Fuente: Elaboración Propia

Las diferencias que se observan entre la curva obtenida por simulación y la experimental solo son importantes en la región de las pérdidas por transporte de masa y estas pueden atribuirse a las variaciones que pueden existir en los campos de flujo del ánodo para ambos diseños y así como en la dirección en la cual se sumistra el hidrógeno en la celda (Valencia, 2016, p.48); en la celda experimental la dirección de los flujos en el ánodo y cátodo inician del mismo lado. En el modelo propuesto las direcciones de los flujos son opuestas. Las variaciones en la curva de polarización debidas a la orientación de los flujos crean un incremento en el gradiente de temperatura al interior de la celda de combustible.

Figura 2.6 Distribución de temperaturas (K) en dos vistas isométricas del Aero-Stack

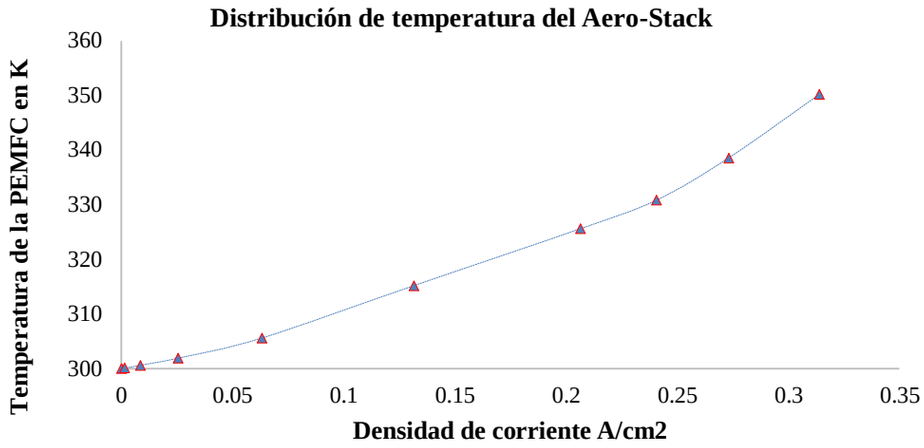


Fuente: Elaboración Propia

En los resultados experimentales se obtiene una temperatura aproximada de $324.50\,K$ en los platos centrales y en la figura 2. 6 la solución del modelo en 3D del Aero-Stack presenta en las mismas zonas una temperatura de $330.79\,K$. Se observa de igual manera que las zonas donde se localizan los valores más altos de temperatura son cerca de las salidas del cátodo.

El incremento en la temperatura en la celda de combustible aumenta la eficiencia de la celda y el gradiente de temperatura es aproximadamente 6 grados Celsius. Sin embargo, a medida que la densidad de corriente aumenta el incremento de temperatura es exponencial, así como se muestra en la figura 2.7. Estos incrementos exponenciales de temperatura podrían causar una degradación o daños en el ensamble membrana/electrodos.

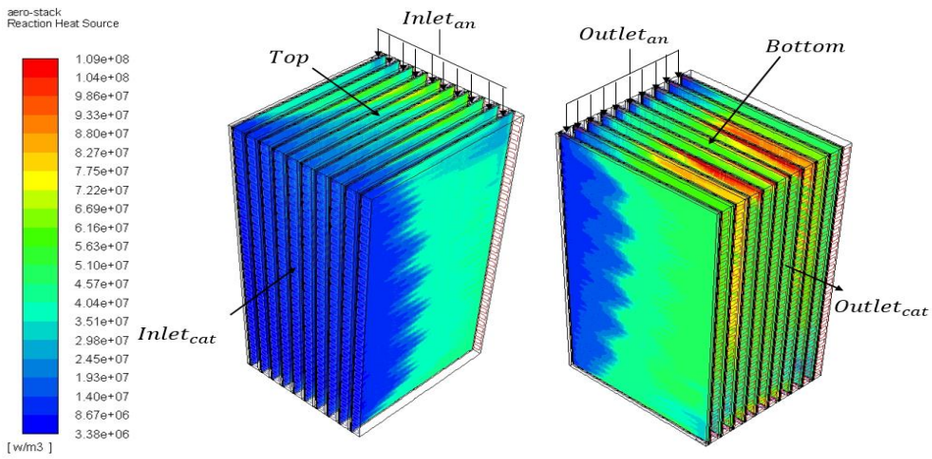
Figura 2.7 Gráfica de Densidad de corriente vs Temperatura



Fuente: Elaboración Propia

Las fuentes de calor por reacción con mayor presencia en el modelo del Aero-Stack se presentan en las capas catalizadoras del cátodo con una distribución como fuente de calor máxima de $1.09 \times 10^8\ W/m^3$ y un mínimo de $3.88 \times 10^6\ W/m^3$, como se muestra en la Fig. 2.8.

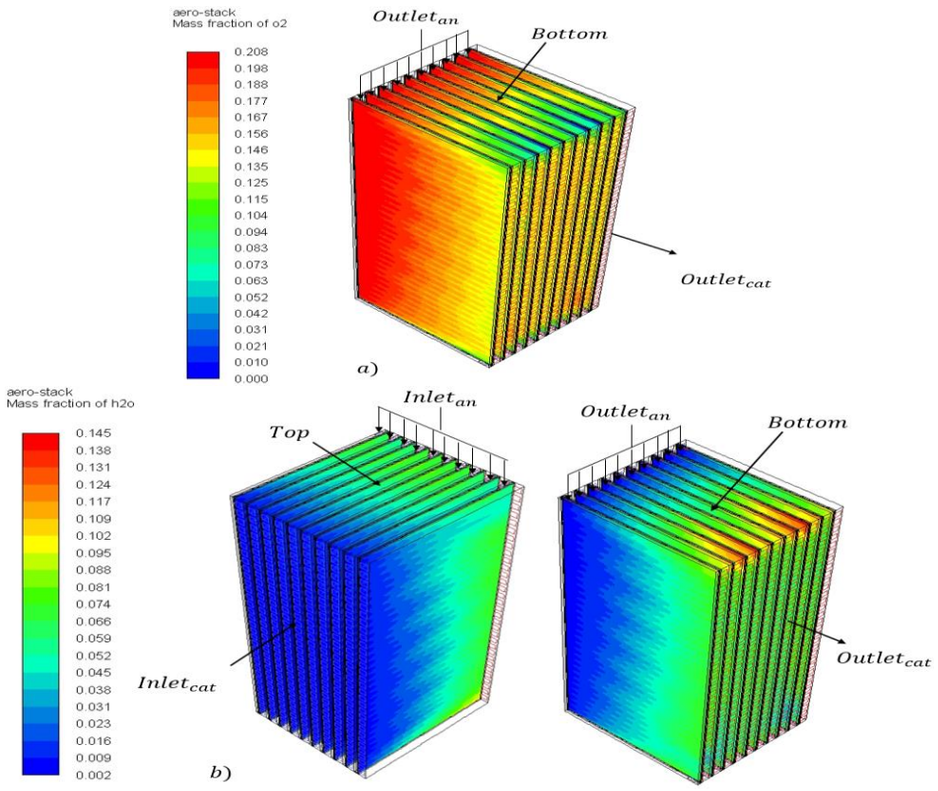
Figura 2.8 Fuentes de calor por la entropía de las reacciones.



Fuente: Elaboración Propia

Las fuentes de calor por entropía de las reacciones están relacionadas con la concentración de agua en el cátodo. Cuando existe estancamiento de agua las velocidades de reacción disminuyen y parte del hidrógeno atómico (H^+) no es capaz de reaccionar con el poco oxidante que logra pasar la adsorción de agua en las capas difusoras. En la figura 2.9 se muestran las concentraciones de oxígeno y de agua en la capa catalizadora del cátodo.

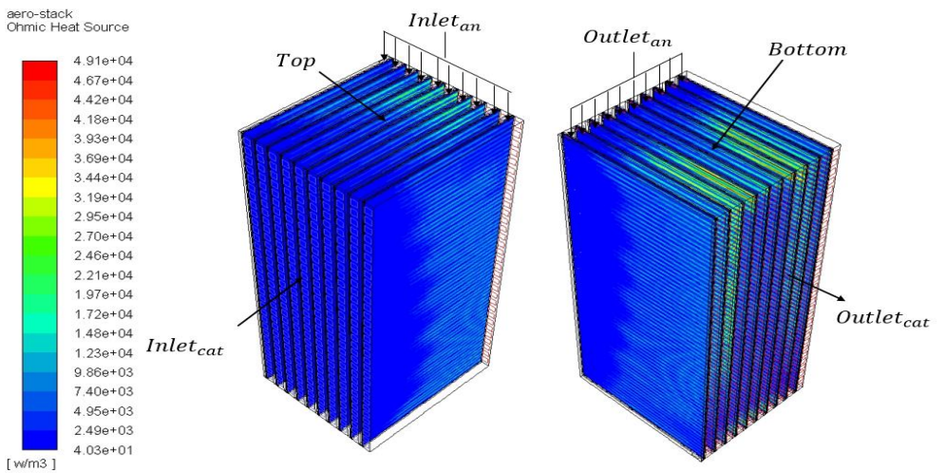
Figura 2.9 Contornos de fracción masa de agua y oxígeno en las capas catalizadoras del cátodo



Fuente: Elaboración Propia

Las fuentes de calor por resistencia óhmica se muestran en las figuras 2.10 y 2.11. Estas se manifiestan en todos los componentes de la celda, pero su mayor presencia se observa en la membrana y capas catalizadoras. Sin embargo, se observa que la resistencia iónica de la membrana es la que predomina en la generación de calor óhmico, así como se muestra en las siguientes figuras.

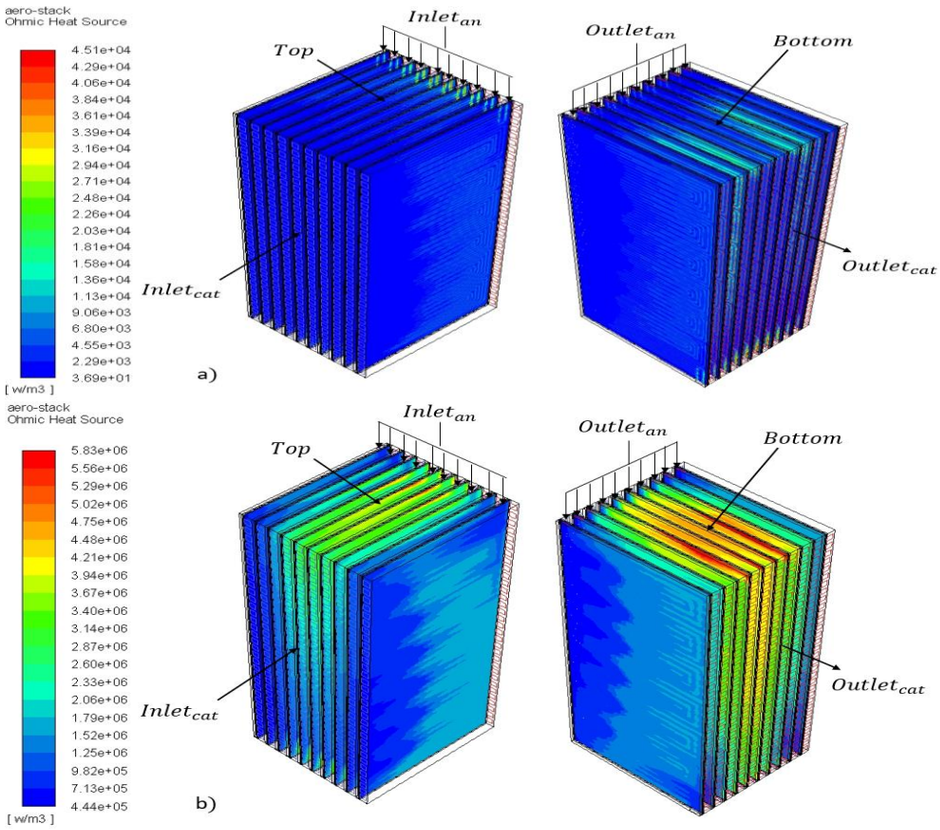
Figura 2.10 Contornos de calor por resistencia óhmica en las capas catalizadoras del cátodo del Aero-Stack



Fuente: Elaboración Propia

En la *Fig. 2.11* se observan los contornos de calor óhmico en el Aero-Stack. Para este caso, el calor óhmico predominante se presenta la interfaz de la membrana del lado del cátodo.

Figura 2.11 a) Contornos de calor óhmico en la membrana del lado ánodo, b) Contornos de calor óhmico en la membrana del lado cátodo



Fuente: Elaboración Propia

Conclusiones

En este trabajo se presentó un estudio numérico en 3D sobre las fuentes de generación de calor en un Aero-Stack. La forma en que se realizó el estudio demostró que la temperatura de la celda de combustible tipo PEM está directamente relacionada con la densidad de corriente. También a partir de los resultados de la simulación se puede deducir que la orientación de los campos de flujo y la ubicación de las entradas y salidas de los flujos pueden afectar el rendimiento de la celda de combustible, principalmente por la acumulación de agua en determinadas zonas de la celda, lo cual se refleja en las velocidades de las reacciones en las capas catalizadoras. De la misma forma, un incremento en el gradiente de temperatura de la celda puede provocar una deshidratación y degradación no uniforme de la membrana. Las temperaturas más altas se observaron en las salidas del cátodo y su distribución está directamente relacionada con las fuentes de calor por resistencia óhmica, principalmente de la membrana y el calor por entropía de las reacciones electroquímicas. Finalmente, se puede concluir que de las 3 distintas fuentes de calor analizadas en este trabajo, la fuente de calor por entropía de las reacciones es la más alta y se presenta en las salidas de flujo del cátodo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UNACAR el apoyo otorgado para realizar las simulaciones numéricas en sus equipos informáticos y el uso de la licencia de software Ansys ®. Además, el autor agradece a CONACyT la beca de maestría y el apoyo financiero del proyecto 254667 "Consolidación del Laboratorio de Energía Renovable del Sureste (LENERSE)".

Referencias

Frano Barbir. (2013). Theory and Practice. United States of America: Elsevier.

J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, and D. Maillet. (2005). Modelling of Heat, Mass and Charge Transfer in a PEMFC Single Cell. Journal of Power Sources, 145, 416-427.

Y. Wang. M. Ouyang. (2007). Three-dimensional Heat and Mass Transfer Analysis in an Air-breathing Proton Exchange Membrane Fuel Cell. Journal of Power Sources, 164, 721-729.

N. Djilal, D. Lu. (2007). Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells. International Journal of Thermal Sciences , 41, 2-40.

Ansys Inc. (2013). ANSYS Fluent Fuel Cell Modules Manual. En Fluent Manual (1-10). Canonsburg, PA.

Josue Macedo. (2016). Estudio numérico y experimental de la transferencia de calor en una pila de combustible tipo PEM. Ciudad del Carmen: UNACAR

J. M. Sierra, S. J. Figueroa Ramírez, S.E. Díaz, J. Vargas, P. J. Sebastian. (2014). Numerical evaluation of a PEM fuel cell with conventional flow fields adapted to tubular plates. Int. Journal of Hydrogen Energy, 39, 16694-16705.

S. Litster, J.G. Pharoah, G. McLean, and Djilali. (2005). Computational Analysis of Heat and Mass Transfer in a Micro-Structure PEMFC Cathode. Elsevier. Journal of Power Sources.

J. Larminie, A. Dicks. (2006). Fuel Cell System Explain. California USA.

S. Shahsavari, A. Desouza, M. Bahrami, and E. Kjeang. (2012). Thermal Analysis of Air-Cooled PEM Fuel Cells. Elsevier. International Journal of Hydrogen Energy, 37, 18261-18271.

Capítulo 3 Estudio de la corrosión del Al-5154 en agua de mar sintética

Chapter 3 Study of the corrosion of Al-5154 in synthetic seawater

MENDOZA-MÁRQUEZ, Obed Jair†, FIGUEROA-RAMIREZ, Sandra Jazmín, PATIÑO-CARACHURE, Cristóbal y FLORES-CHAN, José Enrique*

Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Facultad de Ingeniería, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

ID 1er Autor: *Obed Jair, Mendoza-Márquez* / **ORC ID:** 0000-0002-9736-6994, **CVU CONACYT ID**: 851928

ID 1er Coautor: *Sandra Jazmín, Figueroa-Ramirez* / **ORC ID:** 0000-0003-1368-1741, **CVU CONACYT ID:** 164797

ID 2do Coautor: *Cristóbal, Patiño-Carachure* / **ORCID ID:** 0000-0002-1436-1259, **CVU CONACYT ID:** 226327

ID 3er Coautor: *José Enrique, Flores-Chan* / **ORCID ID:** 0000-0003-4714-686X, **CVU CONACYT ID:** 175430

DOI: 10.35429/H.2019.1.23.30

* jeflores@pampano.pampano.unacar.mx

O. Benavides (Dir.). Ingeniería. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Campeche, 2019.

Resumen

En esta investigación, se estudió el proceso corrosión de la aleación Al-5154 en agua de mar sintética (AMS), ajustada con hidróxido de sodio (NaOH) a pH 8, 12 y 14 a temperatura ambiente. Se fundieron arillos de latas de aluminio reciclado por colada convencional para fabricar lingotes de la aleación y así obtener las probetas de trabajo. Se realizaron ensayos de Potencial de circuito abierto (PCA), Curvas de polarización potenciodinámicas (CPP) y Resistencia a la polarización lineal (RPL). La caracterización microestructural y ensayos electroquímicos mostraron que la aleación $AlMg_{3.5}$ resistió más a la corrosión a pH 8 que a pH 12. Los PCA de las probetas oscilaron en rangos de potenciales similares y se movieron en regiones activas al aumentar el pH, de forma similar la E_{corr} e i_{corr} aumentaron y desplazaron a valores mayores mostradas en las CPP, siendo congruente estos valores a los obtenidos en las gráficas de RPL. Las imágenes de MEB y graficas de DRX mostraron la evolución del proceso de corrosión al aumentar el pH del AMS, lo cual es atribuido a un mecanismo de corrosión por pares micro-galvánicos formados en la microestructura de la aleación.

Corrosión, Hidrógeno, Agua de mar, Aluminio, Electroquímica

Abstract

In this research the corrosion process of Al-5154 alloy in synthetic seawater (AMS), adjusted with sodium hydroxide (NaOH) at pH 8, 12 and 14 at room temperature was studied. Recycled aluminum canned aluminum rings were cast to make alloy ingots to obtain working specimens. Open Circuit Potential (OCP), Potentiodynamic Polarization Curve (PPC) and Linear Polarization Resistance (LPR) tests were performed. The microstructural characterization and electrochemical tests showed that the alloy Al-5154 resisted more corrosion at pH 8 than at pH 12. The OCP of the specimens oscillated in ranges of similar potentials and moved in active regions when increasing the pH, so similarly, the E_{corr} and i_{corr} increased and shifted to higher values shown in the PPC, these values being consistent with those obtained in the LPR graphs. The images of SEM and XRD graphs showed the evolution of the corrosion process by increasing the pH of the AMS, which is attributed to a mechanism of corrosion by micro-galvanic pairs formed in the microstructure of the alloy.

Corrosión, Hydrogen, Seawater, Aluminum, Electrochemistry

Introducción

La generación de hidrógeno mediante el proceso de corrosión en metales ha despertado mucho interés, ya que puede ser empleado como una fuente de energía renovable, sin embargo, para obtenerlo se requiere encontrar el método más eficiente, que no contamine el medio ambiente y reduzca costos. El aluminio es un buen candidato para este método de producción ya que se considera una fuente prometedora debido a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas; combinado con su baja densidad y su bajo costo [1]. Las propiedades que ofrece el aluminio en su microestructura ha permitido seleccionar este material como buen candidato para producir hidrógeno.

El aluminio es un metal termodinámicamente activo, con potencial electroquímico muy negativo de -1.66 V, por lo que al ser producido de su mineral de origen (boxita) espontáneamente se corroe en la presencia de oxígeno y humedad. La reacción de corrosión del aluminio en agua es representada por la ecuación 1:

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2AL(OH)_3 + 3H_2 \quad (1)$$

Donde dos moles de aluminio reaccionan con tres de agua para formar uno de hidróxido de aluminio más tres moléculas de hidrógeno. Sin embargo, como producto de la corrosión se forma una capa delgada del óxido de aluminio (Al_2O_3) de espesor no uniforme, con poros de tamaño menor que los de las moléculas de agua y de oxígeno, por lo que el metal entra en estado pasivo y su velocidad de corrosión disminuye significativamente. Esta capa de óxido es el principal obstáculo para la producción de hidrógeno ya que pasiva la reacción con el agua en pH's neutros.

Ahora bien, un factor importante para el uso del aluminio y sus aleaciones como metal energético es la degradación o remoción de esta capa de óxido. Los iones de hidróxido (OH) en soluciones fuertemente alcalinas pueden destruir la capa protectora de óxido en la superficie de aluminio.

Por lo tanto, el aluminio y sus aleaciones se disuelven fácilmente en ambiente alcalino incluso a temperatura ambiente, dando como resultado la producción de hidrógeno. La utilización de aditivos alcalinos como el NaOH en medio acuoso aumenta el pH mejorando así la cinética de la corrosión [2,3]. Con el incremento del pH en el medio se espera una mayor velocidad de corrosión por lo tanto una mayor cantidad de generación de hidrógeno esto relacionado de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$2AL + 6H_2O + 2NaOH \rightarrow 2NaOH(OH)_4 + 3H_2 \quad (2)$$

$$NaOH(OH)_4 \rightarrow NaOH + Al(OH)_3 \quad (3)$$

El NaOH agotado para la evolución del hidrógeno en la ecuación 2 se regenerará a través de la descomposición del $NaA_l(OH)_4$ en la ecuación 3. Por lo tanto, esencialmente, solo se consume agua durante el proceso si la reacción se controla adecuadamente. Al sumar la ecuación 2 y 3 se obtiene la reacción global de generación de hidrógeno en agua ecuación 1 [4,5].

Inicialmente, la reacción de generación de hidrógeno consume hidróxido de sodio, cuando la concentración de aluminato excede el límite de saturación, el aluminato sufre una reacción de descomposición que produce un precipitado cristalino de hidróxido de aluminio [3].

En general, las aleaciones de aluminio presentan comportamientos similares a los descritos para el aluminio, aunque la resistencia la corrosión suele ser menor, factores como el volumen, la composición, la localización y el potencial de los aleantes, así como defectos estructurales modifican dicha resistencia.

El comportamiento a la corrosión del aluminio es sensible a pequeñas cantidades de impurezas en el metal, muchas de las cuales a excepción del magnesio tienden a ser catódicas con relación al aluminio. Las pequeñas trazas de Cu^{2+} o de Fe^{3+} alteran la pasividad del aluminio debido a la formación de micro pilas galvánicas entre ellos, las aleaciones que presentan un contenido de magnesio mayor al 3.0 % son susceptibles a presentar corrosión intergranular debido a que se forman precipitados de la fase Al_3Mg_2 en las fronteras de grano que son fases más anódicas o catódicas que la matriz. [7]

La liberación de hidrogeno reduce las fuerzas de cohesión en el material provocando una ruptura en este aumentando así el área de reacción entre el aluminio y el medio acuoso.

De acuerdo con lo anterior, el objetivo este proyecto es de analizar el proceso de corrosión que se presenta en la interfase aluminio-agua de mar sintética (AMS), la cual es promovido con hidróxido de sodio (NaOH) ajustado a valores de pH 8, 12 y 14, con el fin de encontrar diferentes factores y condiciones de operación en la reacción que influye en la velocidad de reacción y en el rendimiento en la producción de hidrógeno.

Metodología

Materiales

Como materia prima se utilizó arillos de latas de Al reciclado los cuales se fundieron en un horno inducción eléctrica de la marca PREFINSA modelo HR C4/1200, posteriormente el material colado fue vertido en un molde de yeso de geometría rectangular, finalmente desmoldar el material sólido y obtener pequeños lingotes de Al-5154.

Se aplicaron las normas ASTM G31-72 y ASTM-D1141-98 [8,9] para el preparado de los ensayos electroquímicos y obtención del agua de mar sintética (como electrolito) respectivamente, para acentuar aún más el proceso de corrosión el AMS fue ajustado a pH 8, 12 y 14 añadiendo NaOH. Para revelar la microestructura del Al-5154 la superficie fue desbastada con SiC No. 220-600, 1500 y pulida con pasta de diamante de 1µ y finalmente atacada con el reactivo KELLER (2 ml de HF, 3 ml de HCl, 5 ml HNO_3, 190 ml H_2O) [4,10].

Pruebas electroquímicas y caracterización

Los ensayos electroquímicos consistieron en; medicines de potencial de circuito abierto (PCA), curvas de polarización potenciodinámicas (CP) y resistencia a la polarización lineal (Rp). Las mediciones de los PCA se realizaron durante 1800 s vs ECS y las curvas de polarización potenciodinámica en un rango de -0.5 a 1V con respecto E_{corr} a una velocidad de barrido de 0.001 V/s. Las pruebas de Rp consistieron en una polarización de ± 0.020 V con respecto a E_{corr}. Se utilizó un potensiostato/galvanostato Modelo Autolab PGSTAT302N controlado por el software NOVA 2.1.4 instalado en una computadora.

La celda electroquímica fue conformada por; la probeta de Al como electrodo de trabajo (0.5 cm^2 de exposición), un electrodo de calomel saturado (ECS), como de referencia y finalmente una barra de grafito como contraelectrodo.

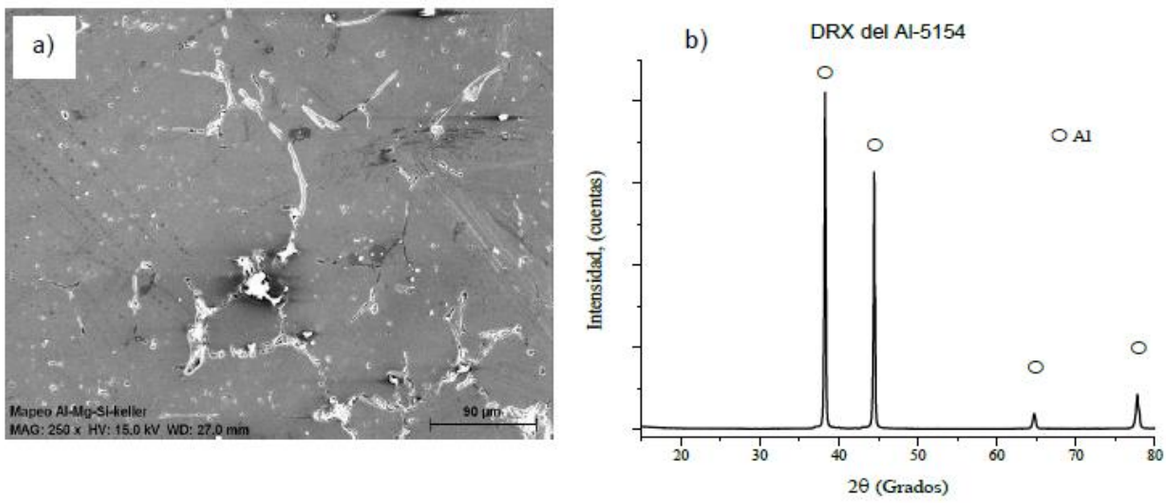
La caracterización de fases presentes y morfología de la aleación de Al se realizó antes y después de cada experimentación empleando un difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE DAVINCI y un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-7600F), con micro analizador adaptado marca BRUKER modelo XFlash 6130.

Resultados

Caracterización microestructural de llegada

En la figura 3.1 se muestra la microestructura del Al-5154 que consiste en una matriz de solución sólida de aluminio, junto con precipitados de partículas de Al_3Mg distribuidas en los límites de grano. En los espacios interdendríticos: se observan precipitados de Mg_2Si con tonos oscuros y compuestos intermetálicas de base hierro, en tono gris claro y con morfología acicular, precipitados preferentemente en los límites de grano [4].

Figura 3.1 Caracterización microestructural de la aleación Al-Mg



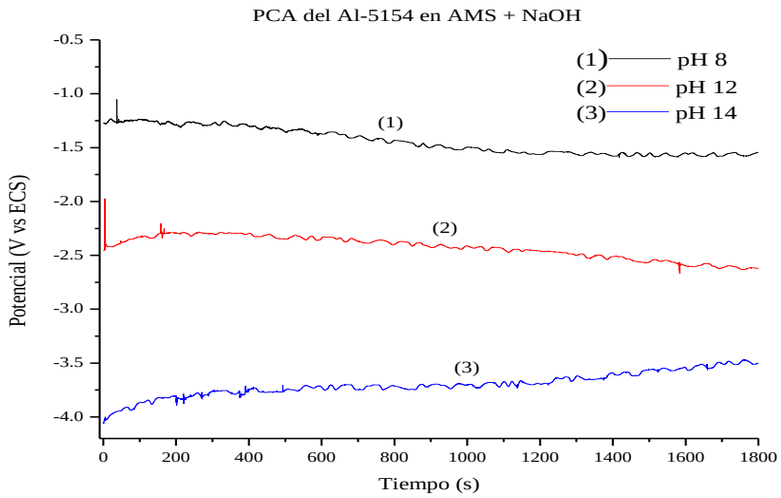
Fuente: Elaboración Propia

Ensayos electroquímicos

Potencial de circuito abierto (PCA)

En la figura 3.2 se muestra la evolución de los potenciales de circuito abierto (PCA) del Al-5154 inmerso en agua de mar sintética (AMS), ajustado a pH 8, 12 y 14 con NaOH. Todos los valores de PCA se desplazaron en rangos de potenciales muy similares en dirección negativa al aumentar el pH; a pH 8 fue de -1.25 a -1.60 V, a pH 12 de -2.30 a -2.61 V y finalmente a pH 14 de -3.48 a -3.98 V, estabilizándose en potenciales activos (pH's 8 y 12) y en dirección nobles (pH 14) al finalizar la experimentación. Las inestabilidades en los rangos de potenciales se relacionan con la geometría y cambios microestructurales presentes en las fronteras de grano de la aleación, lo cual mueven a los potenciales en regiones de activación y pasivación. Por otro lado, variación de la capa pasiva formada sobre la superficie del material contribuye a un más en la inestabilidad de los potenciales.

Figura 3.2 Curvas de potencial de circuito abierto para el Al-5154 en AMS a diferentes valores de pH ajustados con NaOH

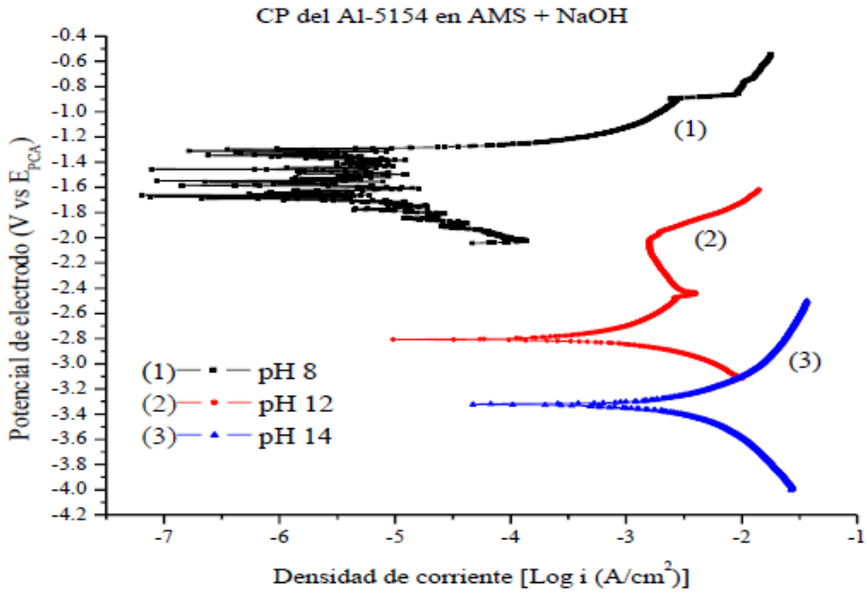


Fuente: Elaboración Propia

Curvas de polarización potenciodinámicas (CP)

En la figura 3.3 se muestra las curvas de polarización potenciodinámicas (CP), los potenciales de corrosión y densidades de corriente. La E_{corr} del Al-5154 disminuyeran de -1.6 a -3.3 V debido a la presencia de fases intermetálicas, al aumentar el pH del agua de mar sintética (AMS). Por el contrario, las densidades de corriente (i_{corr}) aumentaron de 2.06 $x10^{-6}$ a 7.36$x10^{-3}$ A/cm^2. La microestructura del Al-5154 al estar en contacto con el AMS aceleró más la reacción de corrosión al incrementar el pH, creando una celda galvánica, siendo el ánodo la matriz de Al y como cátodo las fases de Al_3Mg y Mg_2Si distribuidas en los límites de grano y espacios interdendríticos. Por otro lado, la presencia y destrucción de la capa porosa hidratada sobre la superficie de la aleación permitió finalmente obtener precipitados de $Al(OH)_3$ que se relaciona con la evolución de hidrógeno, siendo mayor a pH 14 [11,12]. Los cambios abruptos de los potenciales a pH 8 y 12 evidenciaron los potenciales de picadura (E_{pit}) -0.9 y -2.45 V en las ramas anódicas [13]. Siendo más acentuado para el pH 12.

Figura 3.3 Curvas de polarización potenciodinámicas del Al-5154 en soluciones de AMS a diferentes valores de pH promovida con NaOH



Fuente: Elaboración propia

El comportamiento típico presentado en los segmentos catódicos en todas las curvas de polarización, ha sido observado en investigaciones similares [11], lo cual se relaciona con las transformaciones en la mezcla de sales disueltas en AMS. La i_{corr} fue calculada utilizando el método de Tafel, extrapolando la parte lineal de las curvas anódicas y catódicas a la Ecorr de cada muestra. Los parámetros electroquímicos (E_{corr}, i_{corr}, βa, βc y Rp) de las CP en la aleación a diferentes valores de pH fueron determinados simultáneamente y se encuentran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización de la aleación Al-5154 en soluciones de agua de mar a diferentes valores de pH con adición de NaOH

Electrolito	pH	E_{corr} V	i_{corr} A/cm^2	V_{corr}	mpy	βa V/$_{decade}$	βc V/$_{decade}$	R_p Ω
Agua de mar	8	-1.69	4.13 x10^{-6}		0.135	0.601	0.2121	3.29x10^4
Agua de mar + NaOH	12	-2.8	2.07 x10^{-3}		67.69	0.6635	0.3069	88.008
	14	-3.32	14.7 x10^{-3}		481.68	1.3487	0.8263	30.198

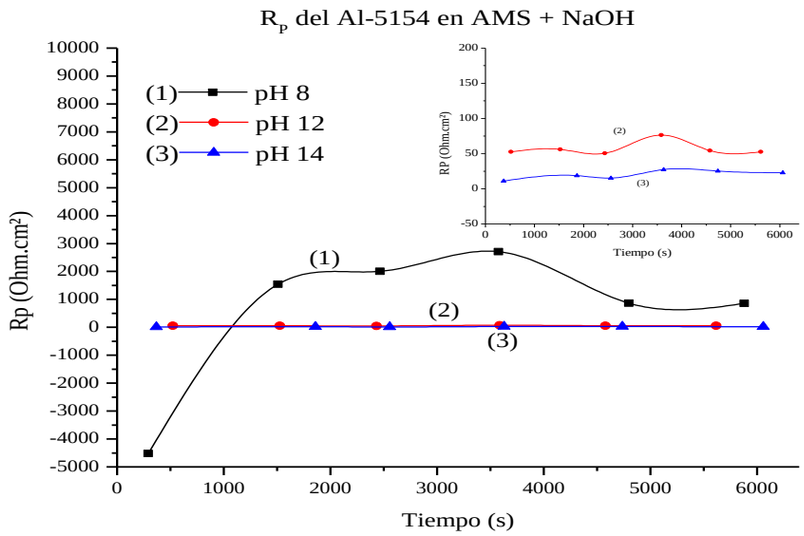
Fuente: Elaboración Propia

Resistencia a la polarización lineal (Rp)

En la figura 3.4, se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de Rp del Al-5154 en AMS, ajustado a diferentes valores de pH, se observa el efecto de la adición de NaOH.

Los valores de Rp disminuyeron en un rango de 100 a 30 Ohms-cm2 pH 12 y 14, variando de 50 a 76 Ohms-cm2 para el pH 12 y de 11 a 27 Ohms-cm2 a pH 14, indicando mayor resistencia a pH 8, sin embargo, la Rp fue mucho menor a pH 14 lo cual se relaciona con una mayor corrosión. En este caso, los valores de Rp disminuyeron a pH mayores, lo cual se atribuyó a la remoción o destrucción de la capa pasiva y al proceso de pasivación-repasivación causado por los elementos del agua de mar sobre la superficie del Al-5154.

Figura 3.4 Rp de las probetas de Al-5154 en AMS a diferentes valores de pH ajustados con NaOH.



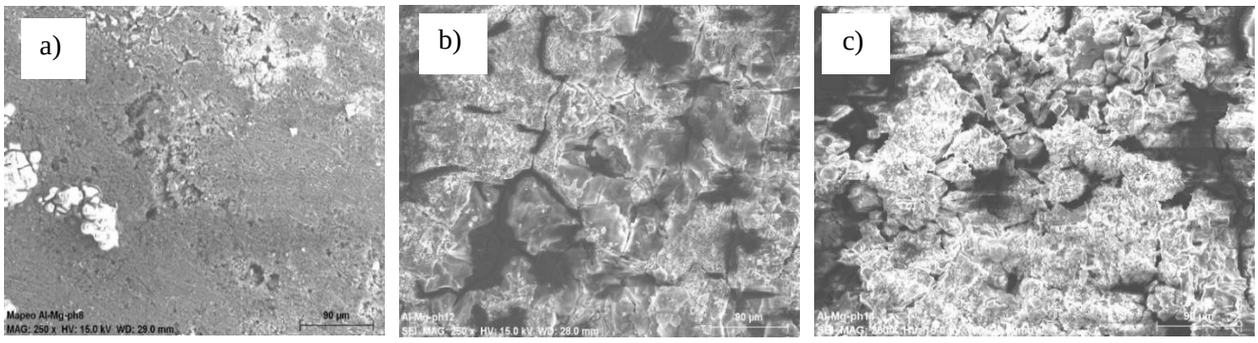
Fuente: Elaboración Propia

Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 3.5 se muestran imágenes de la superficie corroída del Al-5154 a diferentes pH's ajustada con NaOH. A pH 8, 12 y 14 se observa una capa homogénea semi-deteriorada, siendo más notorio a pH 14. También se tiene la presencia de partículas adheridas y productos de corrosión provenientes de la reacción del agua de mar con el electrolito lo cual impide que el electrolito penetre y moje la superficie del material retardando la disolución del metal, sin embargo, a pH 14, se aprecia un mayor deterioro y desprendimiento de la capa formada.

El aspecto de estas imágenes obtenidas experimentalmente nos indica un claro ejemplo de la remoción o destrucción de la capa que contribuye en un aumento en algún tipo de mecanismo de corrosión que de manera cualitativa se relaciona con la evolución de hidrógeno al originarse reacciones electroquímicas.

Figura 3.5 Micrografía MEB del Al-5154 en AMS a diferentes valores de pH ajustados con NaOH: a) pH 8, b) pH 12, c) pH 14



Agradecimientos

El Autor y Couatores expresan su agradecimiento al CONACYT por el apoyo financiero otorgado al becario para el desarrollo de esta investigación, también agradecen al personal de los laboratorios de la Facultad de Ingeniería de la UNACAR y al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH.

Conclusiones

Después de los análisis de las pruebas de corrosión a la aleación Al-5154, expuesta en soluciones alcalinas de agua de mar sintética a pH 8, 12 y 14, mediadas con la adición de NaOH, se derivaron las siguientes conclusiones:

- La microestructura de la aleación reveló la formación de granos de tipo poligonal equiaxiales de Al, rodeados de partículas Al_3Mg distribuidas en los límites, precipitados de Mg_2Si y compuestos intermetálicos de base hierro en espacios interdendríticos.

- Los PCA del Al-5154 se desplazaron en rangos muy similares en zonas activas al aumentar a pH 8 y 12, y en dirección pasiva a pH 14. Estos comportamientos de los PCA se atribuyen a las características microestructurales y geométricas del tamaño de partícula en las fases del material.

- Las CP del Al-5154, mostraron un comportamiento activo de disolución anódica inestable en rangos de potenciales similares y de pequeñas a mayores regiones pasivas y cambios abruptos a pH 12 y 14, acentuándose más a pH 14 con la adición de NaOH, indicando una mayor icorr al aumentar el pH.
- Se confirma que el Al-5154, es más susceptible a la corrosión a pH 14 al presentar menores Rp que a pH menores. En este sentido, los valores de Rp de la aleación disminuyeron. Las propiedades electroquímicas de la solución modificaron la capa pasiva, permitiendo que sea más permeable, promovido por la adición de NaOH.

- Las imágenes de MEB indicaron la formación y rompimiento de una capa estable que obstruyó y retardó el proceso de corrosión, mostrando mayor permeabilidad al agregar NaOH a pH 14 y mayor disolución de la aleación. Por lo tanto, esta aleación podría ser una candidata para generar hidrógeno a partir de la descomposición del agua de mar.

Referencias

Asensio-Lozano, J., & Suarez-Pena, B. (2012). Quantitative analysis and morphological characterization of 6063 alloy. Microstructural and mechanical comparison between periphery and center of semi-continuous casting round billets. *Revista de Metalurgia*, *48*(3), 199-212.

Curioni, M., & Scenini, F. (2015). The mechanism of hydrogen evolution during anodic polarization of aluminium. *Electrochimica Acta*, *180*, 712-721.

Elia, G. A., Marquardt, K., Hoeppner, K., Fantini, S., Lin, R., Knipping, E., & Hahn, R. (2016). An overview and future perspectives of aluminum batteries. *Advanced Materials*, *28*(35), 7564-7579.

Hui Liua, Fuli Yang, Bochao Yanga, Qian Zhanga, Yujun Chaia, Ning Wanga, "Rapid hydrogen generation through aluminum-water reaction in alkali solution". Catalysis Today 318 (2018) 52–58.

L. Martinez, M. Amaya, J. Porcayo-Calderon, E. J. Lavernia. High-temperature electrochemical testing of spray atomized and deposited iron aluminides alloyed with boron and reinforced with alumina particulate. Materials Science and Engineering: A, 258(1998)306-312.

Liang, J., Gao, L. J., Miao, N. N., Chai, Y. J., Wang, N., & Song, X. Q. (2016). Hydrogen generation by reaction of Al–M (M= Fe, Co, Ni) with water. *Energy*, *113*, 282-287.

Porciúncula, C. B., Marcilio, N. R., Tessaro, I. C., & Gerchmann, M. (2012). Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *29*(2), 337-348

Salvador, M. D., Amigó, V., Bloem, C., Carsí, M., & Caruana, G. (2007). Evolución microestructural y mecánica de una aleación de aluminio de la serie 3xxx obtenida por el proceso Hazelett.

Soler, L., Candela, A. M., Macanás, J., Munoz, M., & Casado, J. (2009). In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate. *Journal of Power Sources*, *192*(1), 21-26.

Standard, A. S. T. M. (2004). G31-72: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. *ASTM International: West Conshohocken, PA, USA*

Standard, A.S.T.M, D. (1998). 1141-98:"Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water". *American Society for Testing and Materials, USA*

Torres-Islas, A., Carachure, C., Serna, S., Campillo, B., & Rosas, G. (2012). Corrosion of mechanically alloyed nanostructured FeAl intermetallic powders. *Advances in Materials Science and Engineering*, *2012*.

Zhang, J., Klasky, M., & Letellier, B. C. (2009). The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *Journal of Nuclear Materials*, *384*(2), 175-189

Capítulo 4 Diseño de un sistema energético undimotriz para generación de electricidad en costas de Campeche

Chapter 4 Design of a wave energy system for the generation of electricity in coasts of Campeche

GARCÍA-JUNCO, José Osmar†*, ROMERO-SOTELO, Francisco Javier, MARTÍNEZ-VARGAS, Sergio y SIERRA-GRAJEDA, Juan Manuel Tadeo

Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Facultad de Ingeniería, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

ID 1er Autor: *José Omar, García-Junco* / **ORC ID:** 0000-0001-9804-7066, **CVU CONACYT ID:** 851913

ID 1er Coautor: *Francisco Javier, Romero-Sotelo* / **ORC ID:** 0000-0002-2499-3970, **CVU CONACYT ID:** 377427

ID 2do Coautor: *Sergio, Martínez-Vargas* / **ORC ID:** 0000-0003-4605-0557, **CVU CONACYT ID:** 100782

ID 3er Coautor: *Juan Manuel Tadeo, Sierra-Grajeda* / **ORC ID:** 0000-0002-0565-6450, **CVU CONACYT ID:** 219284

DOI: 10.35429/H.2019.1.31.38

*ingenierogajo@hotmail.com

O. Benavidez (Dir.). Ingeniería. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Campeche, 2019.

Resumen

Investigación sobre nuevas formas de energía renovable se ha convertido en un tema de interés durante las últimas décadas, innovando para aprovechar las diferentes fuentes de energía que nos rodean. De las cuales las más distintivas son la energía solar y eólica. Sin embargo, a esto se agrega el interés por las energías del océano, debido al alto potencial energético que contiene; siendo la energía undimotriz la más representativa por la gran cantidad de energía contenida, por lo que nos centraremos en este tipo de energía. En el presente trabajo, se diseñó un sistema convertidor de energía de las olas que permite absorber la energía contenida en las olas, basada en tres elementos principales: boya, mecanismo de biela manivela, fijado a una plataforma elevada del fondo del mar. El modelo propuesto convierte el movimiento lineal ascendente y descendente de la boya en movimiento rotatorio a través del mecanismo de la biela. Se simuló el comportamiento mecánico del equipo (hecho de acero galvanizado y madera de balsa) y se realizó el análisis estructural de ambos materiales. Además, las condiciones de oleaje se simularon con los datos obtenidos en la presente investigación a la que se someterá el equipo. Los resultados mostraron que las mejores propiedades mecánicas para el equipo simulado son la plataforma de acero galvanizado y la boya de madera de balsa, en comparación con la estructura hecha completamente de madera de balsa, ya que soportó las cargas a las que será sometido en condiciones reales, Al mismo tiempo, indicamos que el dimensionamiento era apropiado para cada pieza del sistema, esto se verificó mediante parámetros de factor de seguridad y desplazamientos estructurales, respectivamente.

Diseño, Energía undimotriz, Simulación, Materiales

Abstract

Research on new forms of renewable energy has become a topic of interest during the last decades, innovating in taking advantage of the different sources of energy that surround us. Of which the most distinctive are solar and wind energy. However, to these is added the interest for the energies of the ocean, due to the high energy potential it contains; being wave energy the most representative for the large amount of energy contained, so we will focus on this type of energy. In the present work, a wave energy converter system was designed which allows absorbing the energy contained in the waves, based on three main elements: buoy, crank-connecting rod mechanism, fixed to a raised platform of the bottom of the sea. The proposed model converts the ascending and descending linear movement of the buoy into rotational movement through the crankshaft mechanism. The mechanical behavior of the equipment (made of galvanized steel and raft wood) was simulated and the structural analysis was carried out for both materials. Also, wave conditions were simulated with the data obtained in the present investigation to which the equipment will be subjected. The results showed that the best mechanical properties for the simulated equipment are the platform made of galvanized steel and raft wood buoy, in comparison to the structure made entirely of raft wood, since it withstood the loads to which it will be subjected under conditions real, at the same time we indicated that the dimensioning was appropriate for each piece of the system, this was checked by means of safety factor parameters and structural displacements, respectively.

Design, Wave energy, Simulation, Materials

Introducción

La generación de energía basada en combustibles fósiles es responsable de las emisiones de carbono a la atmosfera, al igual que contribuye al calentamiento global. Lo cual, en las últimas décadas, ha puesto en escena a las energías alternas como su principal solución. Actualmente, el uso de las energías oceánicas es emergente, siendo una alternativa atractiva para la sustentabilidad energética, ya que los océanos son, de forma directa o indirecta, la fuente de muchas formas de energías renovables, dado que su gran superficie, volumen y capacidad calorífica hacen que sea el principal colector y acumulador de la energía solar en el planeta (Fernández, 2014). Además, el 75% de la superficie terrestre está cubierta por agua de mar, que representa el 97% del total de agua que posee el planeta.

México está rodeado por dos océanos, lo que le permite contar con un gran recurso natural, económico y energético; su mar territorial se extiende aproximadamente hasta unos 22.2 km mar adentro a partir de la línea de costa, cuenta con 11,112 km de costa (González et al. 2017), de los cuales 523.3 km pertenecen a Campeche; por lo que explorar nuevos campos de energía undimotriz juega un papel importante en la generación de energía eléctrica por medio de esta fuente.

Se estima que el potencial teórico mundial de energía oceánica podría aportar 82,950 TWh/año (López et al. 2014). Existen diferentes formas de energías oceánicas (undimotriz, mareomotriz, corrientes marinas, gradiente térmico, gradiente salino), siendo la energía undimotriz la que más aporta con el 36%, la cual la convierte en la energía de estudio para el diseño del equipo. La energía undimotriz es la energía de las olas, a diferencia de la mareomotriz que aprovecha la energía cinética de las corrientes marinas que se relacionan con la subida y bajada de las mareas, la undimotriz pretende captar toda la energía de las olas por medio de sistemas variados como la flotación o el efecto balanceo. Actualmente hay pocos proyectos en el mundo que la utilizan.

Por otro lado, el diseño y simulación de sistemas mecánicos por computadora ha tomado importancia gracias al proceso de optimización que se puede obtener en base a los materiales a utilizar, las pruebas estructurales y de funcionamiento antes de fabricar un prototipo, lo cual reduce los costos de producción.

Los primeros trabajos de generación de energía undimotriz a partir de las olas por conversión de movimiento lineal a rotacional fueron implementados convenientemente, debido a la sencillez en la trasformación del movimiento, desarrollado en un experimento con condiciones controladas en amplitud y periodo de las olas (Bora et al. 2011).

Es por ello que en el presente trabajo se realiza la simulación del análisis estructural de un sistema undimotriz y comportamiento mecánico a través de la transformación del movimiento lineal a rotacional, donde se comparan dos materiales (acero galvanizado y madera balsa). Con apoyo del software SolidWorks 2016. Obteniendo, qué el material que proporcione mejores condiciones mecánicas será el que posteriormente, y con los datos de oleaje registrados en Cd. del Carmen, Campeche, se simule bajo condiciones reales de oleaje a las que se encontrará sometido, con la finalidad de describir el comportamiento real del equipo, mediante la herramienta AQWA, la cual es una extensión del ANSYS 18.1.

Metodología a desarrollar

Características del oleaje en Cd. del Carmen, Campeche

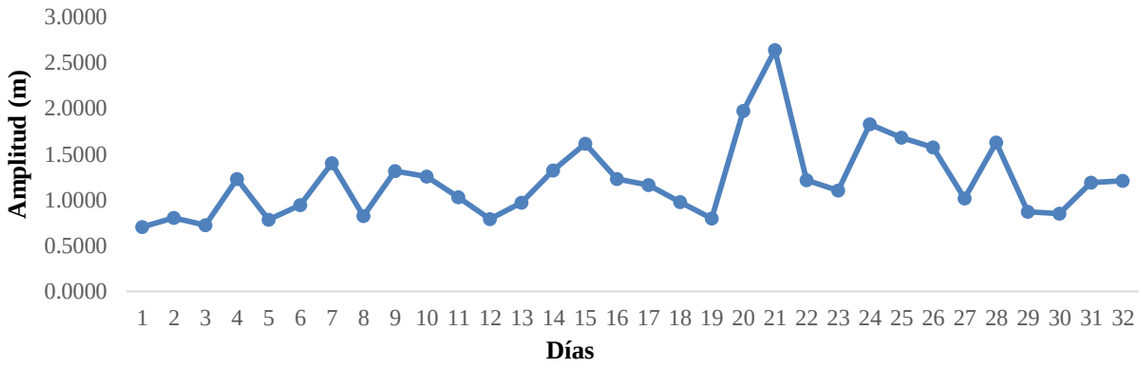
Las variables a analizar para el estudio son la altura significativa y el periodo del oleaje, con lo cual se determina el potencial energético contenido en las olas. Los valores son calculados con la siguiente ecuación:

$$P = \frac{\rho g^2 H_S^2 T}{64\pi} \approx 0.49 H_S^2 T \quad \left[\frac{kW}{m}\right] \tag{1}$$

Donde:
P: Densidad de potencia de una ola [kW/m]
ρ: Densidad del agua de mar [1025 kW/m^3]
Hs: Altura o amplitud de la ola [m]
T: Periodo de la ola [s]

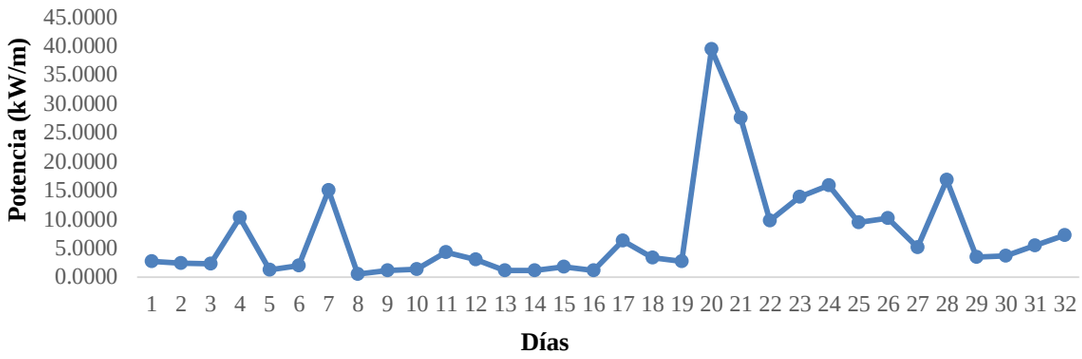
El análisis sobre las características de oleaje en Cd. del Carmen determinó que la altura preponderante (gráfica 4.1) se encuentra entre 0.7 m y 0.8 m, a su vez se determinó el potencial teórico que se puede extraer de cada ola para la obtención de energía eléctrica, como se muestra en la gráfica 4.2.

Gráfica 4.1 Registro mensual de la máxima amplitud de oleaje



Fuente: Elaboración Propia

Gráfico 4.2 Registro mensual de potencial teórico de oleaje



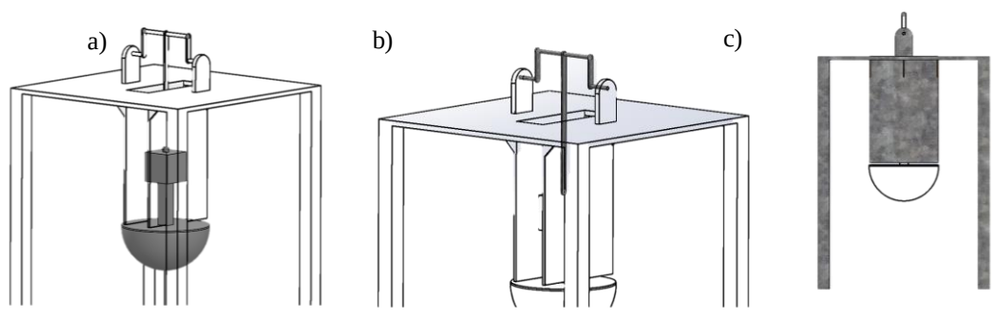
Fuente: Elaboración Propia

Modelo propuesto

El sistema undimotriz está compuesto principalmente por tres elementos: flotador, mecanismo biela manivela y la plataforma; los cuales fueron modelados en un software de diseño asistido por computadora (CAD por sus siglas en inglés), llamado SolidWorks, 2016. La figura 4.1 muestra los componentes. El flotador es una media esfera con un diámetro de 60 cm que cuenta con un soporte que lo fija a la biela. La biela tiene 79.5 cm de largo entre los centros que conecta la boya con la manivela, y el mecanismo manivela está compuesta por dos manivelas independientes de 16.5 cm de largo entre centros, conectadas por un eje de manivela de 2 cm de diámetro y 41 cm, el cual será el encargado de transferir la potencia que le transmite la biela.

El principio de funcionamiento se basa en el contacto que tiene la ola incidente con el flotador, el cual convierte el movimiento lineal en movimiento rotacional, transferido a la biela y posteriormente de ésta a las manivelas.

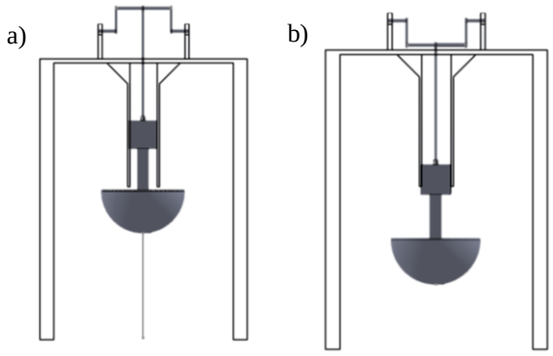
Figura 4.1 Componentes del sistema undimotriz: a) Flotador; b) Mecanismo biela manivela; c) Plataforma (vista lateral)



Fuente: Elaboración Propia

El estudio realizado sobre las características del oleaje indicó que la distancia a la que se encontrará el flotador con respecto a la parte superficial del agua es de 75 cm, y donde irá asentado a su vez en relación al fondo del mar es de 45 cm (Figura 4.2).

Figura 4.2 Distancia del flotador respecto al fondo del mar: a) en elevación; b) en descenso



Fuente: Elaboración Propia

Para simular la estructura del sistema undimotriz se usaron acero galvanizado y madera balsa, debido a la resistencia que presentan a las condiciones marinas (tales como la corrosión). Las principales propiedades de estos materiales se indican en la tabla 4.1

Sin embargo, para el primer caso se combinaron las ventajas que presentan ambos materiales, asignando a la plataforma y al mecanismo biela-manivela las propiedades del acero galvanizado, y al flotador la madera balsa (Figura 4.3a).

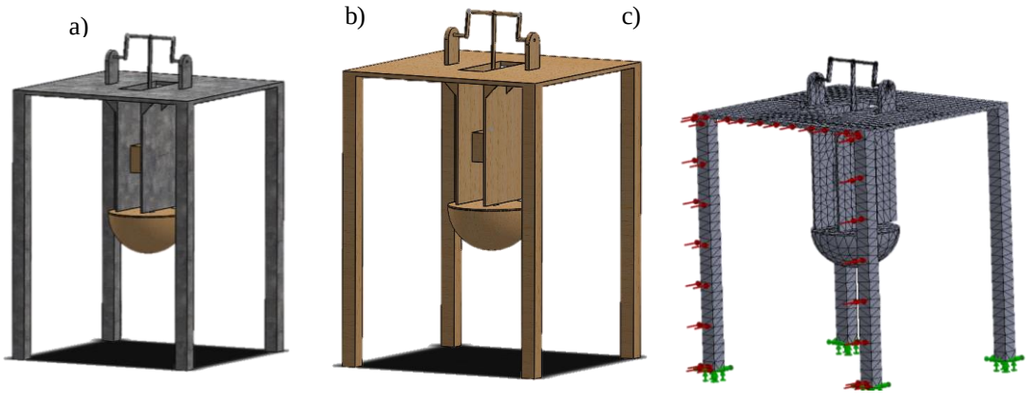
Para el segundo caso se escogió la madera balsa para todo el equipo (4.3b). Para conservar la consistencia de los modelos en la simulación, se empleó el tipo de mallado solido con elementos tetraédricos (4.3c). Se ejerció la fuerza de 1131.2 N para simular la carga que se distribuye en las patas de la plataforma de forma perpendicular, teniendo las sujeciones en la parte inferior de las patas de la plataforma. Los resultados a obtener son la tensión de Von Mises y el desplazamiento del equipo undimotriz.

Tabla 4.1 Propiedades del acero galvanizado y madera balsa

Material	Densidad (kg/m^3)	Modulo elástico (Pa)	Limite elástico (Pa)
Acero galvanizado	7870	$2x10^{11}$	$2x10^{8}$
Madera balsa	160	$3x10^{9}$	$2x10^{7}$

Fuente: Elaboración Propia

Figura 4.3 a) Caso de estudio 1; b) Caso de estudio 2; c) Mallado de la estructura con elementos tetraédricos

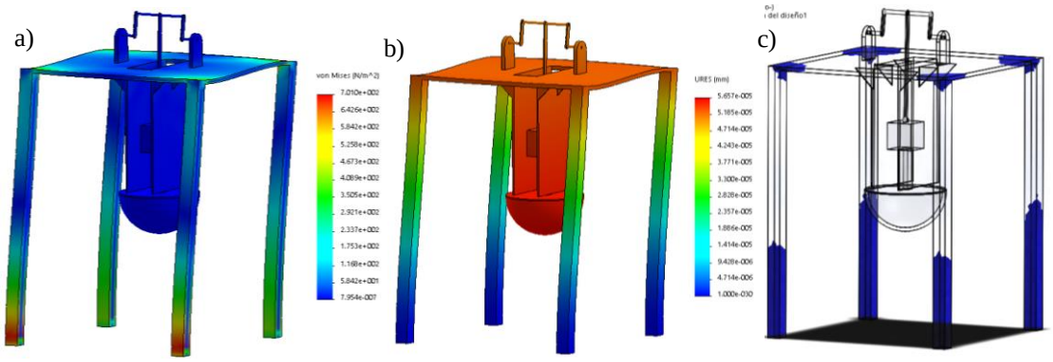


Fuente: Elaboración Propia

Resultados

Al aplicar la fuerza perpendicular a la plataforma se obtuvo que el comportamiento en tensión de Von Mises y al desplazamiento varían ampliamente para ambos materiales. La tensión máxima para el acero galvanizado fue de $7.01x10^2$ N/m^2 situado en la parte inferir de las patas de la plataforma, y el desplazamiento máximo que podría sufrir resultó de $5.657x10^{-5}$ mm (Figura 4.4).

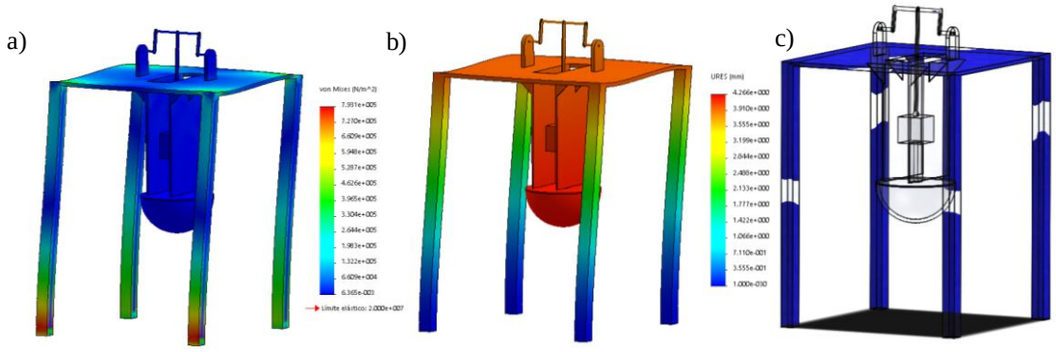
Figura 4.4 Análisis con acero galvanizado, a) Tensión de Von Mises; b) Desplazamientos; c) Percepción de falla



Fuente: Elaboración Propia

En el caso del empleo de la madera balsa, ésta sufrió una mayor tensión y desplazamiento, de $7.931x10^5$ N/m^2 y 4.266 mm respectivamente (Figura 4.5a y 4.5b), demostrando que estructuralmente el acero galvanizado presenta mejores propiedades a la carga sometidas. En forma visual, esto se representa en las figuras 4.4c y 4.5c respectivamente, por medio de la percepción de falla se corroboró la mayor resistencia en el sistema construido de acero galvanizado.

Figura 4. 5 Análisis con madera balsa, a) Tensión de Von Mises; b) Desplazamientos; c) Percepción de falla

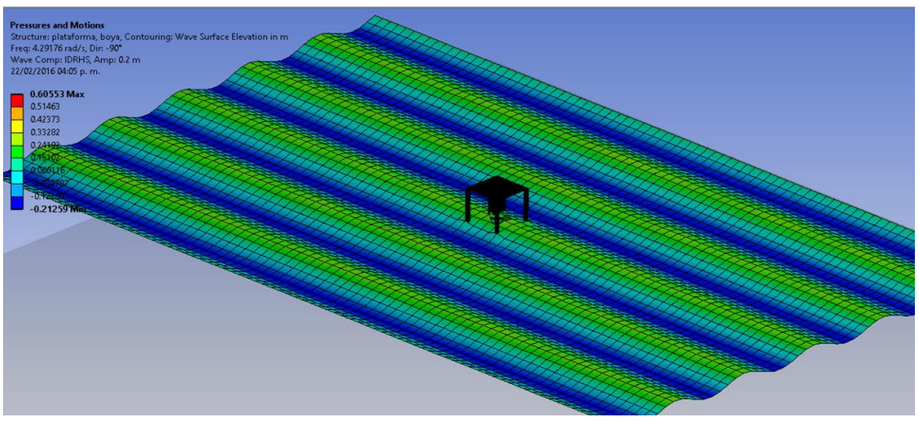


Fuente: Elaboración Propia

Después de obtener los resultados estructurales, se simuló bajo las condiciones reales a las que se encontrará sometido el equipo, por medio del software ANSYS AQWA 18.1. Cabe mencionar que al flotador se le asignó como material madera balsa, y al resto de los componentes acero galvanizado, esto por las condiciones de flotabilidad que presenta la madera balsa.

En la figura 4.6 se observa que las condiciones de elevación de la ola (o amplitud) no sobrepasan aquellas obtenidas en el análisis del oleaje; presenta una máxima elevación de 0.60553 m y una mínima de -0.21259 m, teniendo una diferencia de 0.81812 m, encontrándose en el intervalo de elevaciones aceptable a las que se sometería el sistema.

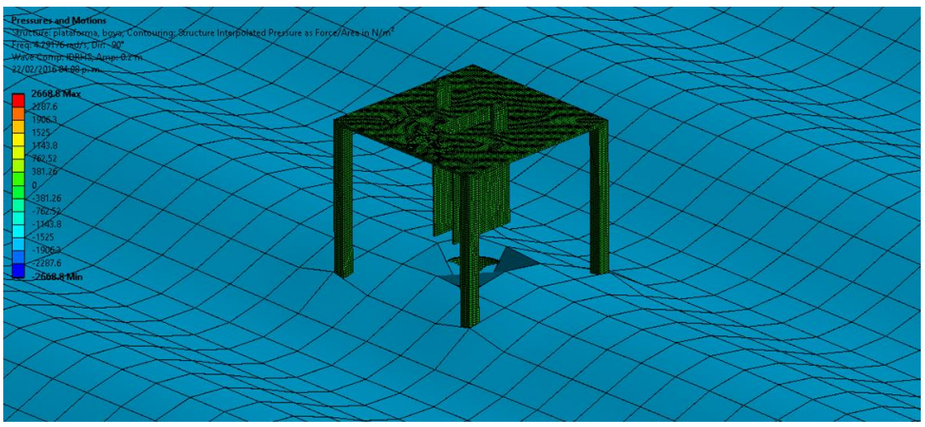
Figura 4.6 Elevación máxima de la ola de 0.60553 m



Fuente: Elaboración Propia

Los contornos de presiones generados en el equipo se encuentran entre los intervalos ±2668.8 N/m^2, demostrando que el equipo sometido bajo la presión de una ola alcanza un valor máximo de 381.26 N/m^2, estando por debajo del límite estructural. Lo que corrobora que el dimensionamiento propuesto y la geometría de los elementos fueron adecuados, ya que no excede la tensión máxima de los materiales.

Figura 4.7 Contorno de presiones del equipo undimotriz



Fuente: Elaboración Propia

Conclusiones

Los resultados de la simulación demostraron que en el análisis estructural se presentan mejores propiedades mecánicas (tensión de Von Mises y desplazamiento) para la estructura del primer caso de estudio (plataforma de acero galvanizado y boya de madera balsa), puesto que soportó las cargas a las que se encontrará sometido en condiciones reales, al presentar mayores condiciones de tensión y disminuir el desplazamiento en la plataforma, respectivamente.

Para el caso de estudio dos (equipo simulado en su totalidad con madera balsa), donde las tensiones y desplazamientos aumentan, debido al menor limite elástico que posee la madera balsa, en comparación del acero galvanizado, obteniendo así, una estructura que puede presentar fallos bajo las condiciones de oleaje que se estudiaron.

El oleaje máximo presentó una amplitud de 0.81812 m, lo cual muestra similitud con los datos recolectados para el estudio el cual arrojó una preponderancia del oleaje alrededor de los 0.8 m, siendo una diferencia del 2.2%.

Referencias

Bora Karayaka, H., Mahlke, H., Mehrubeoglu, M. (2011). The Development of a Rotational Wave Energy Conversion System: design and simulation.

Fernández, P. (2014). Energía de las Olas.

González, X., Hernández, I., Barrios, H. (2017). Potencial energético undimotriz en nodos costeros de México – parte 1: Estimación energética.

López, A., Somolinos, J., & Núñez L. (2014). Modelo energético de convertidores primarios para el aprovechamiento de las energías renovables marinas.

Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. (2018). Highlights of the REN21 renewables 2018 global status report in perspective.

Secretaria de Energía. (2017). Reporte de avances de energías limpias primer semestre 2017.

Capítulo 5 Diseño, construcción y evaluación de un destilador solar ecológico

Chapter 5 Design, construction and evaluation of an ecological solar distiller

FUENTES-ALBARRÁN, María del Carmen†*, ALARCÓN-HERNÁNDEZ, Fidel Benjamín, GADEA PACHECO, José Luis y PALACIOS-SANTIAGO, Gloria Alejandra

Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc. Av. Nicolás Bravo s/n, Parque Industrial Cuautla, C.P. 62717 Xalostoc, Ayala, Morelos, México.

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

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

ID 2do Coautor: *José Luis, Gadea-Pacheco* / **ORC ID:** 0000-0001-9341-9289, **CVU CONACYT ID:** 160429

ID 3er Coautor: *Gloria Alejandra, Palacios-Santiago* / **ORC ID** 0000-0003-4111-8729, **CVU CONACYT ID:** 1022108

DOI: 10.35429/H.2019.1.39.49

M. Fuentes, F. Alarcón, J. Gadea, R. Camacho y G. Palacios

* carmeen.fuentes@uaem.mx

O. Benavides (Dir.). Ingeniería. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Campeche, 2019.

Resumen

En este trabajo se diseñó, construyó y evaluó el desempeño de un destilador elaborado con botellas de PET, empleando energía solar para su funcionamiento. La primera etapa, consistió en la construcción y ensamble del dispositivo. Posteriormente, se evaluó la eficiencia del sistema experimental, efectuando pruebas fisicoquímicas para determinar el grado de calidad del agua obtenida, de acuerdo a la Normas ASTM 1193: 2001 (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales) e ISO 3696: 1987 (Organización Internacional de Normalización). El dispositivo se mantuvo en exposición a la radiación solar durante un período de 12 horas, y se monitoreo por 6 días. Los parámetros considerados, para evaluar la calidad del agua fueron: temperatura, pH, conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos, carbón orgánico total y absorbancia. Los resultados mostraron un volumen de destilación del 50% del total considerado. Las pruebas fisicoquímicas demostraron el cumplimiento de las normas antes mencionadas, obteniendo agua destilada tipo II, la cual es adecuada para su uso en la mayoría de las pruebas analíticas y generales de laboratorio.

Energía solar, Sustentabilidad, Destilador ecológico, Agua destilada

Abstract

In this study was designed, construction and evaluated the performance of a distiller made with PET bottles, using solar energy for its operation. The first stage consisted in the construction and assembly of the device. Subsequently, the efficiency of the experimental system was evaluated, performing physicochemical tests to determine the degree of water quality obtained, according to ASTM 1193: 2001 (American Society for Testing and Materials) and ISO 3696: 1987 (International Organization for Standardization). The device was kept exposed to solar radiation during a period of 12 hours, and monitored for 6 days. The parameters considered to evaluate the quality of the water were: temperature, pH, electrical conductivity, dissolved total solids, total organic carbon and absorbance. The results showed a distillation volume of 50% of the total considered. The physicochemical tests showed compliance with the aforementioned standards, obtaining distilled water type II, which is suitable for use in most general laboratory tests.

Solar energy, Sustainability, Ecological distiller, Distilled water

Introducción

En la actualidad los combustibles fósiles suplen cerca del 80% del consumo de energía a nivel mundial, sin embargo, la combustión de estos recursos, tiene como consecuencia enormes emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera (Aleixandre et al., 2019). Este gas tiene un importante efecto de invernadero y podría estar provocando el calentamiento global de todo el planeta, con severos efectos en el cambio climático (Logan, 2008). El uso de energías renovables ha cobrado gran importancia durante los últimos años, ya que constituyen una alternativa para mitigar los efectos ambientales provocados por el uso excesivo de combustibles fósiles (Bogdanovet al., 2019). Fuentes de energía renovable tales como; biomasa, hidráulica, eólica, geotérmica, oceánica y solar, pueden proveer servicios de energía sostenible a largo plazo, incrementando la diversidad en el mercado energético internacional. (Devabhaktuni et al., 2013). En particular, la energía solar está mostrando promesas alentadoras, debido a las grandes cantidades de flujo de irradiación solar que llega a la Tierra. La energía solar disponible llega sobre la superficie de la tierra a una tasa de aproximadamente 120 petawatts, lo que significa que la cantidad de energía recibida del sol en un solo día puede satisfacer la demanda energética de todo el mundo por más de 20 años (Khan y Arsalan, 2016).

Las tecnologías de energía solar son de naturaleza diversa, y responden a los usos que se les confieren, por ejemplo; calefacción y electricidad (Braun et al., 2011; Gao et al., 2015; Koberle et al., 2015; Sharon y Reddy 2015; Xu et al., 2016). La energía solar puede ser utilizada en diferentes procesos tales como secado (Pirasteh et al., 2014; Mustayen et al., 2014), calentamiento (Bukker y Riffat, 2015), cocción y destilación (Blanco et al., 2009; Eltawil et al., 2009). Una de las aplicaciones prácticas importantes, es su uso para la operación de destiladores de agua, con la finalidad de potabilizar este líquido, ya sea para fines domésticos o de laboratorio (Instituto de Energías Renovables, 2017).

En diferentes Instituciones de Educación Superior, se cuentan con laboratorios de docencia e investigación, donde una de las necesidades es la obtención de reactivos y sustancias de uso común, entre ellas principalmente el agua destilada. El agua destilada es la más común después del agua corriente, puede emplearse en la limpieza de materiales, calibración de equipos, como disolvente en la preparación de soluciones químicas o como sustancia de referencia. El grado de calidad de ésta, dependerá en gran medida del uso al que se destine. En la Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc, de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, la demanda de este recurso fue de aproximadamente 200 L durante el 2015, demanda que seguirá creciendo con el aumento de la matrícula estudiantil.

Por otro lado, una de las problemáticas identificadas dentro de la institución y en general en nuestro país, es la contaminación generada por las botellas de Polietilén Tereftalato o Politereftalato de etileno (PET), debido al alto consumo de bebidas embotelladas. La gran cantidad de éstas, brinda una oportunidad para el aprovechamiento de este material, ya que por sus características físicas ayuda a la absorción de radiación solar a través de las paredes de la botella. Los materiales como el PET pueden ser empleados para construir dispositivos que sean ecológicos, brindando la oportunidad para el aprovechamiento de los recursos naturales para aplicaciones prácticas (Díaz y Yubeto, 2019; Rojas 2019). Desde esta perspectiva, en este trabajo se diseñó, construyó y evaluó el desempeño de un destilador construido con botellas de PET, empleando energía solar para su funcionamiento, con el propósito de satisfacer parte de la demanda de agua destilada en la Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc. Esta propuesta surge como una alternativa ecológica a la tecnología convencional y atractiva desde el punto de vista ambiental. La primera etapa de la investigación, consistió en el diseño, construcción y monitoreo el destilador solar. Posteriormente, se evaluó la eficiencia del sistema experimental, efectuando pruebas fisicoquímicas para determinar el grado de calidad del agua obtenida, de acuerdo a la Normas ASTM 1193:2001 (American Society for Testing and Materials) y la ISO 3696: 1987 (International Organization for Standardization), por sus siglas en inglés.

Metodología

Diseño y construcción del destilador

Para la construcción del destilador solar se emplearon materiales reciclados, como botellas de PET de 3 y 4 L, así como las tapas de estas botellas. Además, se utilizaron tubos de PVC de 1 ¼ pulgadas. Para el sistema hidráulico, se emplearon mangueras de silicona para pecera de 4 mm de diámetro interno y jeringas de 5 y 10 mL para el control del flujo de agua. Para la base del dispositivo, se usó fierro reciclado y electrodo 6013 para la soldadura.

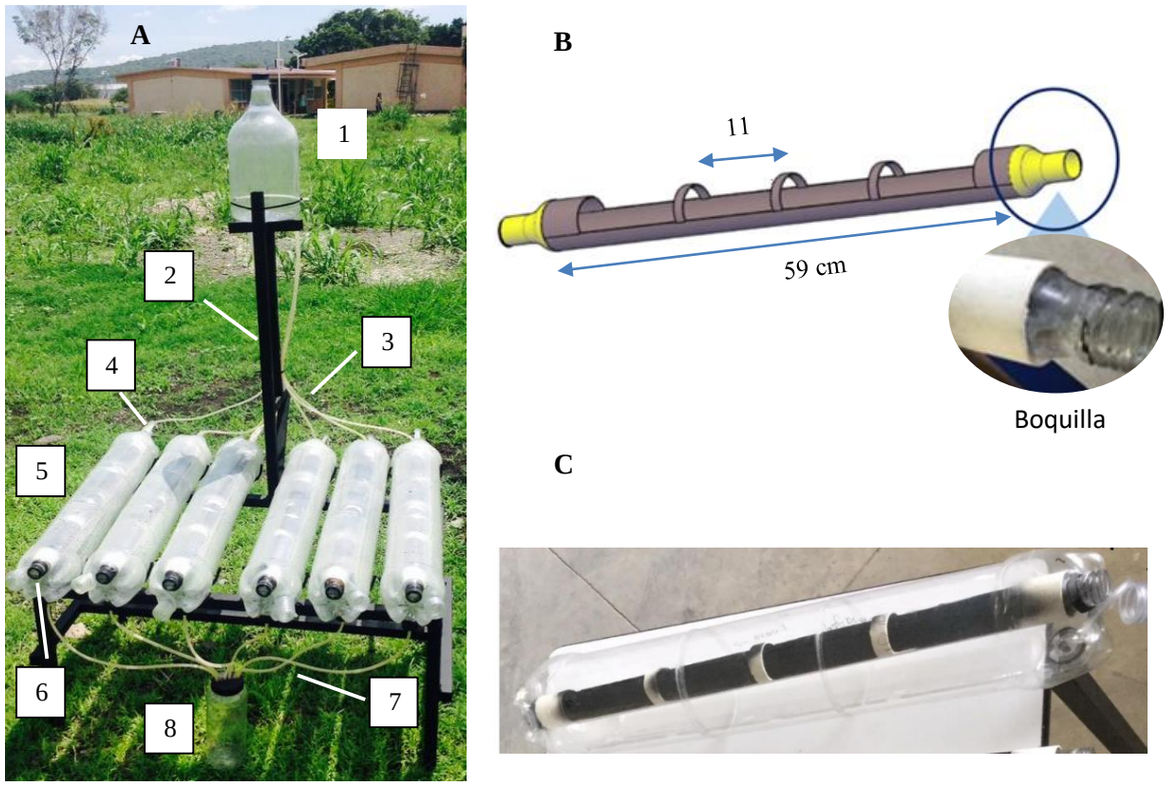
Tabla 5.1 Materiales utilizados en la construcción del destilador solar ecológico y algunas de sus características.

Uso en el destilador	Tipo de material	Descripción
Parte externa (Condensadores).	Plástico PET, botellas de 3 L.	Material ubicado en la parte externa del destilador individual.
Contenedor interno (Evaporador).	Tubos de PVC de 1 ¼ pulgadas.	Estructuras ubicadas en el interior de los condensadores.
Control de llenado.	Jeringas de 5 y 10 mL.	Permitieron controlar el flujo de agua que ingresa por las mangueras de alimentación hacia los evaporadores.
Sistema hidráulico.	Manguera de silicona para pecera.	Constituido por mangueras de 4 mm diámetro interno y 6 mm diámetro externo. Se emplearon para permitir el flujo del agua del contenedor de agua de la llave a los evaporadores, y de éstos al colector de destilación.
Base metálica.	Fierro.	Base de fierro reciclado sobre la cual se fijó el destilador, con espacios designados para cada condensador, y una columna que elevó el contenedor de agua de la llave para abastecer a los evaporadores.
	Soldadura.	Electrodo 6013.
Contenedores	Plástico PET, botellas de 4 L.	Se emplearon dos contenedores. El que alimenta los evaporadores con agua de la llave, y el que se utiliza para recolectar el agua destilada de todos los destiladores individuales.
Contenedores.	Boquillas de botellas de PET.	Puntos de observación en las tapas finales de los evaporadores que marcan el nivel de llenado correcto de agua.

Fuente: Elaboración Propia

Los materiales utilizados en la construcción del destilador solar se enlistan en la Tabla 5.1, también se menciona el uso que se le dio en el destilador y una breve descripción de su función en el dispositivo. En la Figura 5.1 se muestra un esquema del dispositivo, donde se muestran cada uno de sus componentes.

Figura 5.1 A. Componentes del destilador solar ecológico: 1. Contenedor de agua de la llave, 2. Base metálica, 3. Mangueras de alimentación, 4. Control de llenado, 5. Evaporador/Condensador, 6. Nivel de referencia, 7. Mangueras de recolección de agua destilada, 8. Colector de agua destilada. B. Vista del evaporador, C. Sistema evaporador/Condensador (destilador individual).



Fuente: Elaboración Propia

Operación del destilador solar

El desempeño del destilador solar se monitoreo entre los meses de Mayo y Junio del 2017, en las instalaciones de la Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc, en el estado de Morelos. El volumen inicial del agua de la llave para cada uno de los evaporadores fue de 100 mL, con un total de 600 mL dentro del sistema. El destilador se mantuvo en exposición a la radiación solar durante 12 horas, de 7 am a 19:00 horas, por un período de 6 días, cuantificando el volumen de destilación para cada destilador individual al final de cada proceso. Para examinar el efecto de la temperatura ambiente en el sistema, se seleccionaron un día considerado como nublado y uno soleado (con temperatura ambiente promedio de 27°C y ~30°C, respectivamente), monitoreando la temperatura interna de cada destilador individual cada media hora, empleando un termómetro de mercurio.

Pruebas fisicoquímicas

Para evaluar la calidad del agua obtenida con el destilador, se efectuaron pruebas fisicoquímicas de acuerdo a las Normas ASTM 1193: 2001 e ISO 3696: 1987.

Las pruebas realizadas fueron; conductividad eléctrica (CE), sólidos disueltos totales (SDT), pH, absorbancia y carbón orgánico total (COT). Se utilizó un potenciómetro HANNA Instruments HI 9811, para las mediciones de CE, SDT y pH. Para las pruebas de absorbancia y COT se empleó un Espectrofotómetro HACH DR 3900. Todos los equipos fueron calibrados antes de cada medición, se trabajó a una temperatura de 25°C.

Resultados

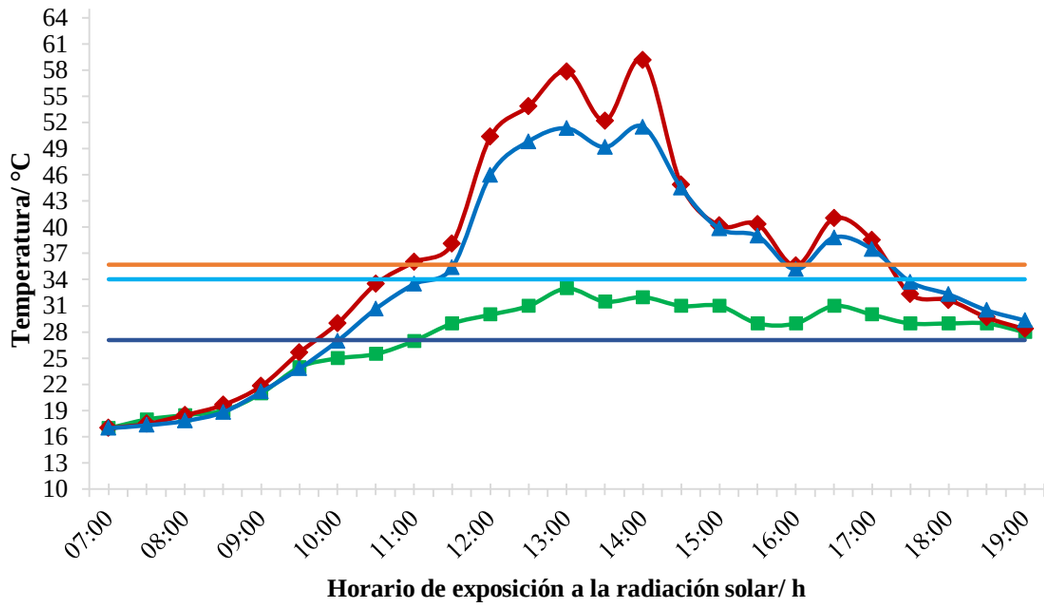
Temperaturas de operación

En el estado de Morelos, la temperatura media anual es de 21.5 °C, siendo los meses de Marzo, Abril, Mayo y Junio los más calurosos, con temperaturas que llegan a superar los 40 °C en la zona oriente y sur del estado (INEGI, 2016). El destilador solar se mantuvo en operación entre Mayo y Junio del 2017.

Las temperaturas registradas para cada uno de los destiladores individuales se promediaron, examinando temperaturas del agua interna en los evaporadores, la temperatura interna del destilador, así como la temperatura ambiente. Si bien las condiciones del clima fueron variables, los destiladores siguieron operando incluso en días nublados o con temperaturas por debajo del promedio en la zona.

El día 6 de junio fue un día registrado como nublado, con una temperatura ambiente promedio de 27°C. Este día se obtuvo una cantidad de agua destilada de 190 mL aproximadamente, comprobando la funcionalidad del dispositivo incluso en días nublados.

Gráfico 5.1 Comportamiento de las diferentes temperaturas registradas en un día nublado. (Día 06 de Junio 2017). ♦ Interna-vapor destilador, ▲ Agua dentro del destilador, ■ Temperatura Ambiente. Temperaturas promedio: ─ Interna-vapor destilador, ─ Agua dentro del destilador, ─ Temperatura ambiente.

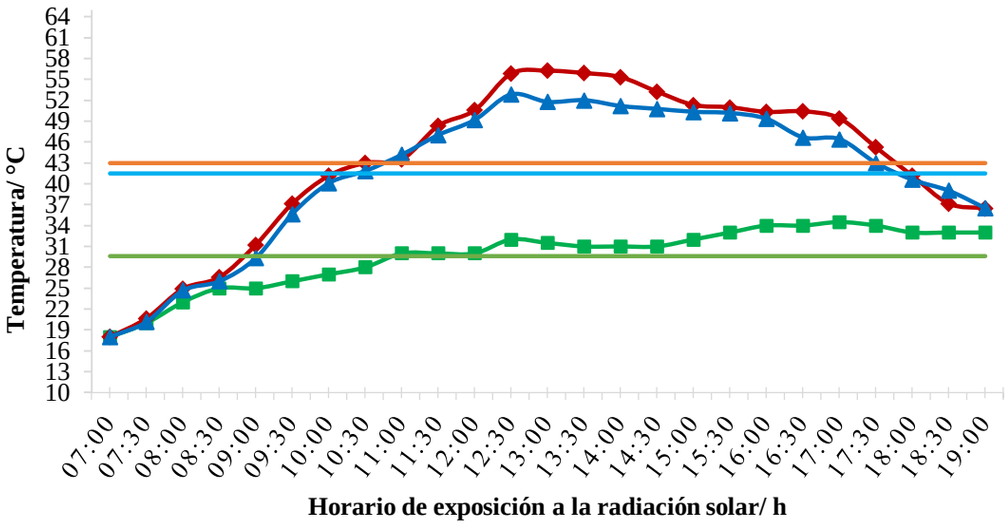


Fuente: Elaboración Propia

En la Gráfica 5.1 se puede observar que durante las primeras horas de mediciones, la temperatura interna dentro del destilador (línea roja ♦), fue incrementando de manera ascendente, desde los 17 °C hasta alcanzar los 38 °C al mediodía cuando la temperatura ambiente (línea verde ■) osciló entre los 17 y 29 °C. Éste es el intervalo de tiempo donde comienza la producción de agua destilada ya que la evaporación alcanza su punto máximo y comienzan a descender las gotas de vapor por las paredes de los condensadores a medida que la temperatura dentro y fuera del destilador disminuye.

Después del mediodía, la temperatura interna del destilador se incrementó rápidamente, alcanzando un máximo pico de 59 °C a las 14: 30 horas. A partir de las 15:00 horas la temperatura empiezó a descender hasta llegar a los 29 °C. Mientras que la temperatura ambiente se mantuvo casi estable, entre los 27 y 31 °C. La temperatura del agua en el destilador (línea azul ▲) mostró un comportamiento similar a la temperatura interna del destilador. El día 11 de Mayo fue un día registrado como soleado con una temperatura ambiente promedio de 29.5°C. Este día se obtuvo una cantidad de agua destilada de 320 mL aproximadamente, casi dos veces mayor que la obtenida en un día nublado. Esto demuestra que con la temperatura ambiente normal de la zona es posible producir agua destilada sin necesidad de otro tipo de energía ni costo adicional de operación.

Gráfico 5.2 Comportamiento de las diferentes temperaturas registradas en un día soleado. (Día 11 de Mayo del 2017). ♦ Interna-vapor destilador, ▲ Agua dentro del destilador, ■ Temperatura Ambiente. Temperaturas promedio: ─ Interna-vapor destilador, ─ Agua dentro del destilador, ─ Temperatura ambiente.



Fuente: Elaboración Propia

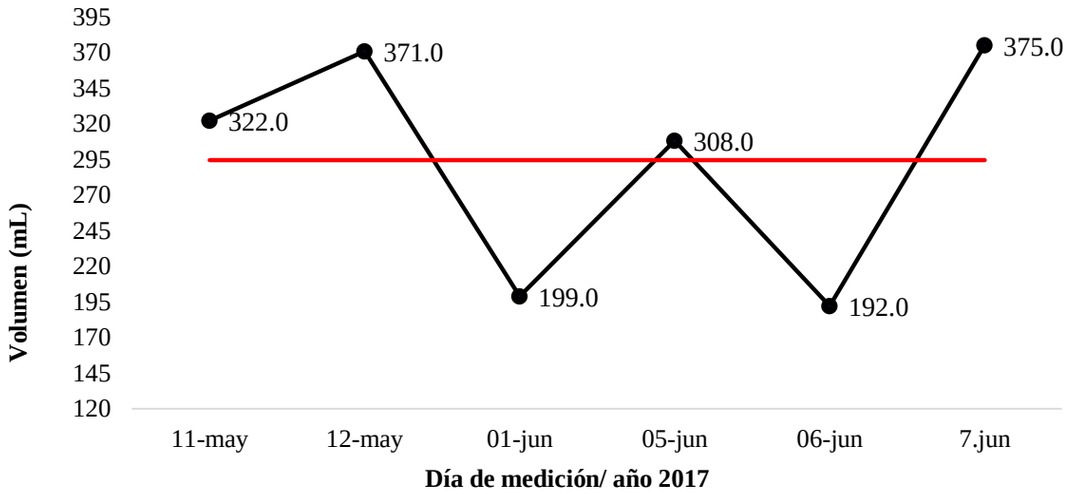
En la Gráfica 5.2 se puede observar que la temperatura interna dentro del destilador (Línea roja ♦), comienza a incrementarse rápidamente a la par de la temperatura interna del agua (Línea azul ▲), hasta llegar a una temperatura máxima al mediodía, manteniéndose casi estable en un intervalo de temperatura de 50 ± 5 °C aproximadamente durante 5 horas, para posteriormente ir descendiendo con el atardecer. Después de las 17:00 horas, tanto la temperatura interna dentro del destilador, como la del agua, continúan aproximadamente unos 5 °C por encima de la temperatura ambiente (Línea verde ■).

Esto permite que el destilador, a pesar de ya no estar expuesto directamente al sol, pueda seguir funcionando, por tanto, continúa produciendo agua destilada. La exposición prolongada del destilador a los rayos del sol facilita y aumenta la producción de agua destilada en comparación con un día nublado.

Volumen de destilación

Entre los parámetros que se examinaron, se encuentra el volumen de destilación obtenido al final de cada uno de los 6 días de operación del dispositivo. En la Gráfica 5.3, se observa que se puede obtener un volumen de destilación mínimo de aproximadamente 192 mL y un máximo de 375 mL en condiciones de temperaturas ambientales promedio de 28 ± 1 °C.

Gráfico 5.3 Volumen de destilación obtenido los días de prueba. ● Volumen de destilación por día (mL), ─ Promedio de agua destilada obtenido ~300 mL



Fuente: Elaboración Propia

Del volumen inicial de agua que ingresó al destilador, el 50% se destiló, 47% correspondió a residuos (agua sin destilar) y el 3% quedó distribuido en el interior del dispositivo y las mangueras, agua que no fue capaz de llegar al colector de destilación.

Considerando el promedio de destilación obtenido de aproximadamente 300 mL, con una producción diaria de 5 días a la semana, al final de un semestre se obtendrían 36 L de agua destilada, aproximadamente un tercio de la necesaria para abastecer los laboratorios de docencia dentro de la institución. El agua destilada estaría siendo producida única y exclusivamente con energía solar y agua común.

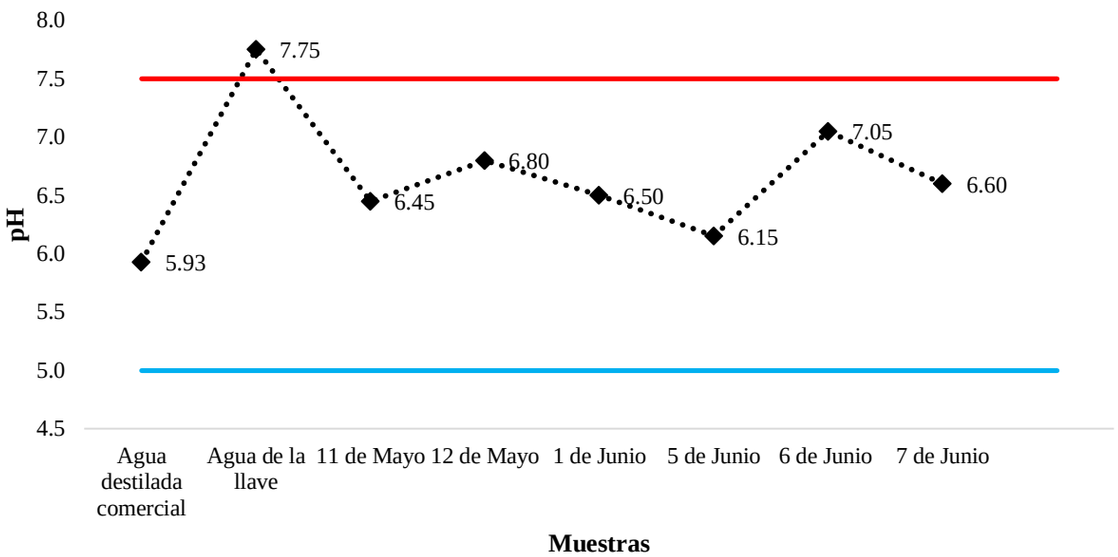
Pruebas fisicoquímicas

pH

De acuerdo a las Normas ASTM 1193: 2001, Standard specification for reagent water e ISO 3696: 1987 Water for analytical laboratory use – Specification and test methods, donde se hace referencia a los niveles de pureza y calidad de distintos tipos de agua de acuerdo a su uso (Valdivia et al., 2010).

El pH del agua destilada debe estar en un intervalo de 5 a 7.5. En la Gráfica 5.4 se muestra el pH del agua destilada obtenida, comparada con la comercial, y de la llave. Se puede observar que el pH del agua destilada obtenida en el dispositivo, está dentro de los límites permitidos por las normas, con un pH que se encontró en 6.5 ± 0.5, valores muy cercanos al del agua destilada comercial, y menores que el agua de la llave con la cual se alimentó el destilador.

Gráfica 5.4 Comparación de los valores de pH del agua destilada, respecto de las Normas ASTM 1193: 2001 e ISO 3696: 1987, agua destilada comercial y de la llave. ♦ pH de diferentes muestras. Límites según normas: — Mínimo 5.0, — Máximo 7.5

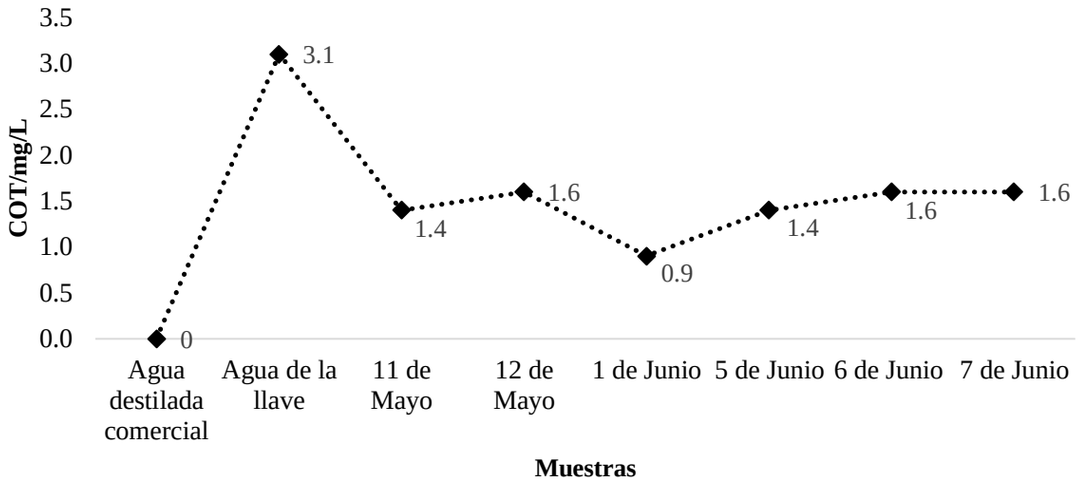


Fuente: Elaboración Propia

Carbón Orgánico Total (COT)

Los valores máximos permitidos de carbón orgánico total, indicados en las Normas ASTM 1193: 2001 son de 0 a 50 mg/L para el grado Tipo II, la cual es recomendada para la mayoría de las pruebas analíticas y generales de laboratorio, tales como los análisis hematológicos, serológicos y microbiológicos.

Gráfica 5.5 Valores de la prueba de COT, de los días seleccionado en Mayo y Junio del 2017



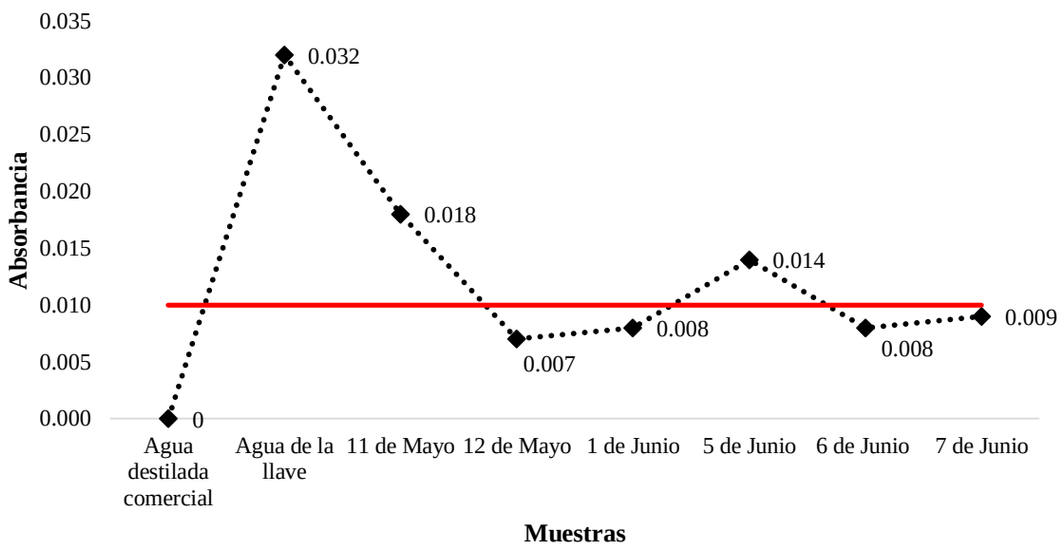
Fuente: Elaboración Propia

Se puede observar en la Gráfica 5.5, que los valores de COT del agua destilada están dentro de las especificaciones. Esta gráfica también muestra que los niveles de COT del agua de la llave disminuyen con el proceso de destilación solar, en aproximadamente un 50% de su valor inicial. Considerando esto se puede decir que existe la posibilidad de procesar nuevamente el agua destilada obtenida (bidestilación) para disminuir los niveles de carbón orgánico y aproximarlos al valor del agua destilada comercial.

Absorbancia

La espectrofotometría es uno de los métodos de análisis más usados, y se basa en la relación que existe entre la absorción de luz por parte de un compuesto y su concentración. Cada sustancia tiene su propio espectro de absorción, el cual es una curva que muestra la cantidad de energía radiante absorbida por la sustancia en cada longitud de onda del espectro electromagnético, es decir; a una determinada longitud de onda de la energía radiante cada sustancia absorbe una cantidad de radiación que es distinta a la que absorbe otro compuesto (Neira, 2010). La medición de los datos de la absorbancia fue realizada a una longitud de onda de 321 nm, puesto que es donde se encontró el pico de absorbancia más alto al momento de la medición con el espectrofotómetro. Los valores obtenidos se muestran en la Gráfica 5.6. Los niveles permisibles indicados en las normas consideran a 254 nm de longitud de onda un valor de 0.01.

Gráfica 5.6 Valores de la absorbancia del agua a una longitud de onda de 321 nm de Mayo a Junio del 2017. ♦ Absorbancia, ─ Nivel de referencia de acuerdo a normas



Fuente: Elaboración Propia

En los datos presentados en la Gráfica 5.6 se observa que las muestras obtenidas el día 11 de mayo y 5 de junio se encuentran sólo unas milésimas por arriba del nivel permitido para la calidad de agua destilada grado II según la ISO 3696: 1987, que es comparativa con el grado tipo II de la ASTM 1193: 2001. Las demás muestras cumplen satisfactoriamente con el valor de referencia de acuerdo a las normas.

Los valores del agua producida por el destilador, fueron comparados con los del agua destilada comercial utilizada en los laboratorios de docencia dentro de la Universidad, a fin de tener una referencia del grado de calidad del agua producida en el destilador. Los parámetros se encuentran dentro de las especificaciones de las Normas antes mencionadas, donde se señalan los valores máximos permitidos para la determinación del grado de calidad de agua para uso de laboratorios.

3.3.4. Conductividad eléctrica, Sólidos Disueltos Totales.

De acuerdo a las normas, el valor máximo de la conductividad eléctrica para el agua destilada calidad tipo II y grado II a 25°C debe ser de 1 µS/cm. En este estudio, el agua destilada tuvo una conductividad de 0 µS/cm, que se encuentra dentro del límite permisible, y es idéntico que el valor del agua comercial examinada. Los sólidos disueltos totales obtenido fueron de 0 g/L, idéntico que el valor del agua comercial examinada.

Agradecimiento

Se agradece a la Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc, perteneciente a la Universidad del Estado de Morelos, por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

Conclusiones

El destilador solar ecológico construido, permite aprovechar la radiación directa de los rayos del sol con el uso de botellas de PET transparentes. El estado de Morelos ofrece temperaturas en su mayoría cálidas, por lo cual el destilador puede funcionar satisfactoriamente. Además, se demostró que aún en un día nublado el dispositivo continúa con su funcionamiento sin afectar los parámetros de calidad. De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que el destilador ecológico tiene una producción promedio diaria de destilación de aproximadamente 300 mL, utilizando 600 mL de agua de la llave. Se concluye que la eficiencia del destilador es del 50% en condiciones diversas de clima y con un tiempo de exposición a la radiación solar de 12 horas. Queda demostrado que es posible obtener agua destilada con un dispositivo experimental que funcione única y exclusivamente con energía solar. Los resultados de las pruebas fisicoquímicas y el cumplimiento de los parámetros de calidad de agua con las Normas ASTM 1193: 2001 e ISO 3696: 1987 permiten concluir que el agua obtenida con el destilador es de calidad tipo II y grado II con respecto a los estándares antes mencionados. La pureza del agua obtenida, es la es adecuada para pruebas analíticas y generales de laboratorio, lo cual brinda la oportunidad para producir agua destilada de manera sustentable.

Sugerencias para futuros trabajos

En este trabajo se planteó la necesidad de proponer una alternativa para la producción de agua destilada empleando materiales reciclados, así como energía solar, como una aplicación práctica en la Institución. Sin embargo, la eficiencia del dispositivo aún es baja, así que para futuros trabajos se buscará incrementar la eficiencia del sistema, así como el volumen de destilación. Además, es necesario monitorear el desempeño del destilador considerando un mayor período de tiempo y condiciones ambientales.

Referencias

Aleixandre, J., L., Castelló, L., Cogollos, J., L. Aleixandre, J.,L., Aleixandre, R. (2019). Renewable energies: Worldwide trends in research, funding and international collaboration. *Renewable Energy*, 139, 268-278.

Blanco, J., Malato, S., P. Fernández-Ibáñez, Alarcón, P. D., Gernjak, W., Maldonado, M. I. (2009). Review of feasible solar energy applications to water processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 1437-1445.

Bogdanov, D., Farfan, J., Sadovskaia, K., Aghahosseini, A., Child, M., Gulagi, A., Oyewo, A., S., Barbosa, L., S., N., S., and Breyer, C. (2019). Radical transformation pathway towards sustainable electricity via evolutionary steps. *Nature Communications*, https://doi.org/10.1038/s41467-019-08855-1.

Braun, F.G., Hooper, E., Wand, R., Zloczysti, P. (2011). Holding a candle to innovation in concentrating solar power technologies: A study drawing on patent data. *Energy Policy.* 39, 2441-2456.

Buker, M. S., Riffat, S. B. (2015). Building integrated solar termal collectors – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*51, 327-346.

Castillo, M. (2017). Cap. 4. Sistemas termosolares para el sector industrial. *Aplicaciones térmicas de la energía solar en los sectores residencial servicios e industrial*, pp (101-134). Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Energías Renovables.

Devabhaktuni, V., Alam, M., Reddy, Depuru., S. S. R., GreenII, R. C., Nims, D., Near, C. (2013). Solar energy trends and enabling technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,19, 555-564.

Díaz, C., Yubeto, E. (2019). Evaluación de la eficiencia de los bioabonos del baño ecológico en la producción de plantones de quenual (polylepis incana) en elñ vivero forestal ubicado en la quebrada cáchina- distrito de Huallanca-provincia de Bolognesi -región Ancash-2018.

Eltawil, M. A., Zhengming, Z., Yuan, L. (2009). A review of renewable energy technologies integrated with desalination systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 2245-2262.

Gao, X. Z., Hou, Z. X., Guo, Z., Chen, X. Q. (2015). Reviews of methods to extract and store energy for solar-powered aircraft. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 44, 96-108.

INEGI. (2016). Cuéntame INEGI. Recuperado el 3 de Agosto del 2017 de http://cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/mor/territorio/clima.aspx?tema=me&e=17.

Khan, J., Arsalan, M. H. (2016). Solar power technologies for sustainable electricity generation – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews.55, 414-425.

Köberle, A. C., Gernaat, D.E.H.J., van Vuuren, D. P. (2015). Assessing current and future techno-economic potential of concentrated solar power and photovoltaic electricity generation. *Energy* 89, 739-756.

Logan, B., E. (2008). *Microbial Fuel Cells.* John Wiley & Sons Inc. New Jersey, USA.
Mustayen, .G.M.B., Mekhilef, S., Saidur, R. (2014). Performance study of different solar dryers: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 34, 463-470.

Neira M. (2010). Fundamentos de espectrofotometría. Recuperado el 1 de Junio del 2017 de https://www.u-cursos.cl/odontologia/2010/2/OD0903/1/material_docente/objeto/566977

Pirasteh, G., Saidur, R., Rahman, S. M. A., N.A.Rahim, N. A. (2014). A review on development of solar drying applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 31,133-148.

Rojas, J. I., (2019). Diseño a nivel conceptual de un biodigestor para la producción de biogás a nivel residencial.

Sharon, H., Reddy., K. S. (2015). A review of solar energy driven desalination technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 41, 1080-1118.

Valdivia, R.Y., Valdés, S. P., Gómez, M. L. (2010). Agua para uso en laboratorios. Recuperado el 1 de Junio del 2017 de http://www.redalyc.org/pdf/2230/223017807002.pdf

Xu, X., Vignarooban, K., Xu, B., Hsu, K., Kannan, A. M. (2016). Prospects and problems of concentrating solar power technologies for power generation in the desert regions. Renewable and Sustainable Energy Reviews 53, 1106-1131.

Capítulo 6 Crecimiento por tratamiento térmico de nanoestructuras de carbono obtenidas por mecanosíntesis

Chapter 6 Growth by thermal treatment of carbon nanostructures obtained by mechanosynthesis

VALLADARES-GÓMEZ, Alejandra Jamilett †, FLORES-GIL, Aarón, PÉREZ-HERNÁNDEZ, German y PATIÑO CARACHURE, Cristóbal*

Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Facultad de Ingeniería, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Camp., Mex.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Zona de la Cultura, Col. Magisterial, Centro, Villahermosa, Tabasco 86040, México

ID 1er Autor: *Alejandra Jamilett, Valladares-Gómez* / **CVU CONACYT ID**: 851862

ID 1er Coautor: *Aarón, Flores-Gil* / **ORC ID:** 0000-0002-2302-2056, **CVU CONACYT ID:** 121166

ID 2do Coautor: *German, Pérez-Hernández* / **OR CID**: 0000-0002-6284-4407, **CVU CONACYT ID:** 38893

ID 3er Coautor: *Cristóbal, Patiño-Carachure* / **ORC ID:** 0000-0002-1436-1259, **CVU CONACYT ID**: 226327

DOI: 10.35429/H.2019.1.50.60

A. Valladares, A. Flores, G. Pérez y C. Patiño

*cpatino@pampano.unacar.mx

O. Benavides (Dir.). Ingeniería. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Campeche, 2019.

Resumen

Fueron sintetizadas nanoestructuras de carbono por el método de molienda mecánica y fueron crecidas por tratamiento térmico. Para la síntesis de las nanoestructuras, fueron empleados polvos de grafito en un molino unidireccional que opera a 10 m/s con variaciones de energía de 8:1, 12:1 y 16:1 (peso de bolas/peso de muestra). Posteriormente las nanoestructuras fueron crecidas mediante tratamiento térmico en un horno eléctrico con una velocidad de 10 ºC/min, variando temperaturas de 250, 300, 400 y 450 ºC por 5 h. Las técnicas empleadas para la caracterización fueron, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido (MEB) y transmisión (MET). Los análisis de DRX y MEB muestran la disminución de tamaño de partículas y su comportamiento morfológico. Raman y MET confirman la formación y el crecimiento de nanoestructuras de carbono de múltiple pared. Los resultados mostraron que el incremento en la formación de nanoestreuctutas de carbono se favorece en función del incremento de la relación energética y el tiempo de molienda. La temperatura adecuada para el crecimiento y definición de las nanoestructuras de carbono oscila entre 400 y 450 ºC en condiciones normales.

DRX, MET, molienda mecánica, Espectroscopia Raman, Nanoestructuras de Carbono

Abstract

Carbon nanostructures were synthesized by the mechanical milling method and were grown by thermal treatment. For the synthesis of the nanostructures, graphite powders were used in a unidirectional mill operating at 10 m/s with energetic variations in the relationship of 8: 1, 12: 1 and 16: 1 (ball weight / sample weight). Subsequently, the nanostructures were grown by thermal treatment in an electric furnace with a speed of 10 ºC/min, at temperatures of 250, 300, 400 and 450 ºC during 5 h. The techniques used for the characterization were X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM). The analysis of XRD and SEM demonstrate the decrease in particle size and morphology behavior, Raman and TEM confirm the formation and growth of curved multiple-wall carbon nanostructures. The analyses showed that the increase in the formation of carbon nano-onions is favored as a function of the increase in the energy ratio (8:1) and the milling time (6 h). The temperature suitable for the growth and definition of carbon nanostructures ranges between 400 and 450 ºC at normal conditions.

XRD, TEM, Ball milling, Raman spectroscopy, Carbon Nanostructure

Introducción

Existen numerosas investigaciones acerca de los métodos de síntesis de nano estructuras de carbono, entre ellos los que más resaltan son: deposición química de vapor (CVD), descarga de arco voltaico, vaporización por láser, este último consiste en bombardear barras de grafito con pulsos del láser, dichos métodos han reportado la formación de nano estructuras de carbono, tales como nano-onions, nanotubos, fullerenos, nanorodillos, nanocapsulas (Bystrzejewski, 2010, Altman, 2005). Cabe resaltar que dichos métodos son muy sofisticados y energéticamente costosos para la industria o investigación. Sin embargo, el método de molienda mecánica (Suryanarayana, 2001), es una técnica de procesamiento de polvos que permite la producción de materiales homogéneos, y que con éste método también se han sintetizados nanoestructuras de carbono.

Recientemente (Patiño, 2017) ha publicado sobre la síntesis de nano-onions empleando únicamente el método de molienda mecánica en un molino de bolas de alta energía, y los materiales utilizados fueron cuasicristales del sistema Al-Cu-Fe y grafito. Por lo tanto, en este trabajo se presenta la síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica a partir de grafito amorfo, como método precursor para la formación de núcleos de nano-onions, los cuales subsecuentemente fueron crecidos variando la temperatura en un rango de 250 ºC a 450 ºC.

Método

En esta sección se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para la obtención de nanoestructuras de carbono. Polvos de carbono amorfo (99.98 %) fueron utilizados con la molienda mecánica de alta energía. El molino consiste de un sistema mecánico oscilatorio unidireccional acoplado a un motor eléctrico marca Siemens (1750 rpm), variando en el tiempo y relación de peso de bola a peso de muestra, posteriormente, los polvos molidos fueron sometidos a las técnicas de caracterizaron (DRX, RAMAN, MEB MET) para analizar el comportamiento de la microestructura morfológica, tamaños de partículas y composición química.

Molienda mecánica

Las condiciones de la molienda mecánica del carbono amorfo se muestran en la tabla 1. Para una muestra de 2 gramos se variaron el número de bolas como se muestra en la primera columna, dividiendo el peso de bolas sobre el peso de muestra se obtuvo la relación como se muestra en la segunda columna, es decir consiste en multiplicar el número de bolas a usar por el peso de cada bola dividido entre la cantidad de gramos de muestra que se utilizó (2 g), las bolas de acero son de 8 g y miden 1.27 cm de diámetro. Finalmente, las subsiguientes columnas pertenecen al tiempo empleado para cada muestra.

Tabla 6.1 Relación de peso de bolas a peso de muestras en función del tiempo de molienda

Polvos de carbono amorfo(2 g)				
Bolas	Relación	Tiempo de molienda (h)		
2	08:01	3	6	12
3	12:01	3	6	-
4	16:01	3	6	-

Fuente: Elaboración Propia

El molino empleado para la obtención de las muestras mencionadas anteriormente, fue un molino con movimiento unidireccional, con capacidad de variar la velocidad de 5, 10, 15 y 20m/s, para estas moliendas se trabajó con la velocidad de 5m/s. las técnicas de caracterización empleadas fueron, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia Raman y microscopia electrónica de trasmisión.

Tratamiento térmico

De acuerdo a la caracterización estructural de las muestras, fueron seleccionadas las muestras con mayor proporción de “nanoestructuras en formación” de cada una de las relaciones energéticas como se muestra en las primeras 3 columnas de la tabla 6.2. Para cada una de las muestras seleccionadas fue aplicado un tratamiento térmico por 5 h bajo una atmosfera de aire como se muestra en las subsiguientes columnas.

Tabla 6.2 Tratamiento térmico de las muestras molidas

Tiempo de molienda	**Relación 8:1**	**Relación 12:1**	**Relación 16:1**	**Tratamiento Térmico por 5 h en una atmosfera de aire**			
	3 h	3 h	3 h	250 ºC	300 ºC	400 ºC	450 ºC
	6 h	6 h	6 h	250 ºC	300 ºC	400 ºC	450 ºC
	12 h	-	-	250 ºC	300 ºC	400 ºC	450 ºC

Fuente: Elaboración Propia

El tratamiento térmico consistió en colocar los polvos molidos en crisoles de acero endurecido. Posteriormente se colocan en un horno de eléctrico tipo mufla variando la temperatura. Nuevamente se emplearon las técnicas de caracterización estructural antes mencionadas.

Resultados y discusión

En este apartado, los resultados se presentan en dos etapas, primeramente, consiste de la síntesis de nanoestructuras de carbono por activación mecánica, y en la segunda etapa se presentan los resultados obtenidos por el crecimiento de estas nanoestructuras por tratamiento térmico.

Estas etapas se describen cada una de ellas, en función de las técnicas de caracterización estructural como sigue:

– Microscopía electrónica de barrido
– Difracción de rayos X
– Espectroscopía Raman
– Microscopia electrónica de transmisión

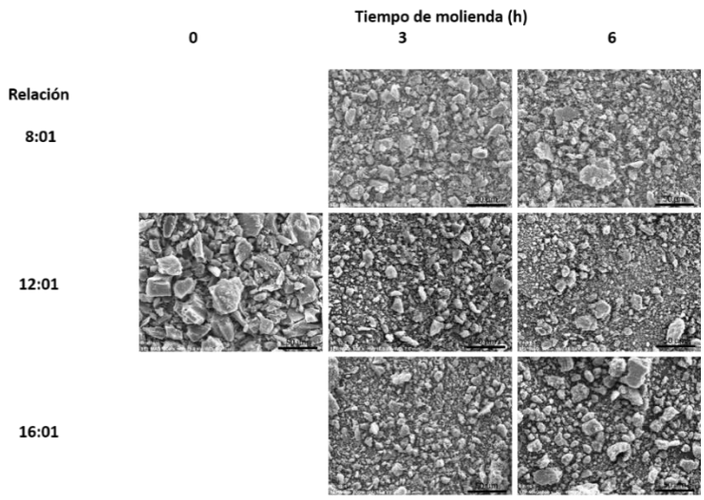
Síntesis de nanoestructuras de carbono por activación mecánica

Microscopia electrónica de barrido

Para observar los tamaños de partículas y la morfología de los polvos, se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido cuyas imágenes fueron obtenidas en modo de electrones secundarios. Así, en la figura 1 se muestran las diferentes distribuciones de partículas, en función de la relación peso de bolas a peso de muestra (dirección vertical), a diferentes tiempos de molienda (horizontal), donde en la relación 8:1 a 0 horas se aprecian tamaños de partícula del orden de 50 μm, mientras que la muestra de 3 h presenta tamaños de 25 micras aproximadamente, y la de 6 h presenta una mínima variación.

Así, en la relación 12:1 se puede observar que en la muestra de 3 h los tamaños de partículas siguen disminuyendo hasta el orden de 20 μm aproximadamente, y en la de 6 h, el tamaño de las partículas es aún más pequeño, mientras que en la relación 16:1, se observó que en la muestra de 3 h los tamaños de partículas están en el orden de 15 μm, por lo que las partículas siguen disminuyendo, pero en la muestra de 6 h, las partículas no disminuyen. De estos resultados se puede deducir que conforme aumente la relación y fijando el tiempo de molienda de 3 h, las partículas disminuyen ligeramente, mientras que disminuyen en el tiempo de 0 a 3 h significativamente y crecen en tamaño ligeramente hasta las 6 h de molienda. Indicando así, una posible aglomeración por la disminución del tamaño de partícula.

Figura 6.1. Micrografías por MEB de las diferentes relaciones y tiempo de molienda

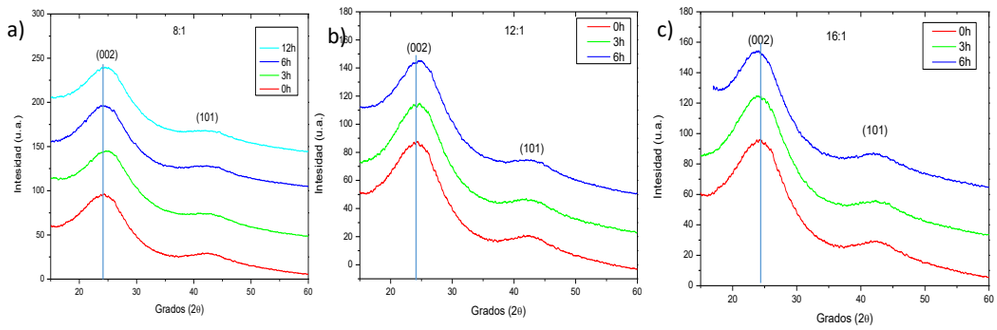


Fuente: Elaboración Propia

Difracción de rayos X

Para analizar los cambios estructurales en función del tiempo de molienda, fue empleada la técnica de DRX, donde se comparan los tiempos de molienda y la relación peso de bola a peso de muestra. En la figura 6.2, se muestran los patrones de DRX de las muestras sometidas a molienda mecánica diferentes relaciones de peso de bola a peso de muestra (8:1, 12:1 y 16:1), donde se aprecian los picos característicos de los planos (002) y (101) de la estructura del grafito hexagonal, cuyas distancias interplanares son de 3.3555 Å y 2.03356 Å respectivamente acorde a la base de datos PDF-065-6212.

Figura 6.2 Patrones de DRX correspondientes a la síntesis de tiempos de molienda por relación: a) relación 8:1, b) relación 12:1, c) relación 16:1



Fuente: Elaboración Propia

En los patrones de la figura 6.2 a) relación 8:1, se observa como los picos tienen un pequeño corrimiento a la derecha, lo que significa que la distancia interplanar se hace más pequeña, indicando así, que se forman partículas compuestas de varios cristales. Así mismo, sucede para la relación 12:1 figura 6.2 b) y para la relación 16:1 figura 2 c), los picos permanecen en su lugar. De estos resultados se puede deducir que la energía mecánica ha fomentado la formación se partículas compuestas de cristales pequeños para los diferentes tiempos dados. Por otro lado, se sugiere que se inicia la formación de núcleos de nanoestructuras de carbono de tipo poliedro.

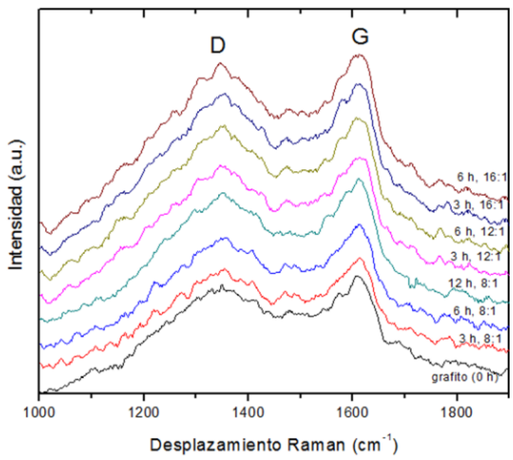
Espectroscopía Raman

Las principales bandas del grafito en espectroscopia RAMAN son la banda D y la banda G, ellas proporcionan la información más valiosa sobre la estructura de los materiales de carbono, las cuales se aprecian alrededor de 1602 cm^{-1} y 1345 cm^{-1} respectivamente. La banda G está asociada con las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-C dentro de las capas grafíticas y la banda D se vuelve más fuerte cuando la muestra contiene varios defectos, por ejemplo, distorsión de la red hexagonal, efectos de curvatura por la combinación de una red de hexágonos y pentágonos, los cuales son típicos de nanoestructuras de carbono tipo curveadas.

Se inicia con el espectro del grafito hexagonal sin moler (0 h), en el espectro de 3 h con relación 8:1, no presenta cambios, mientras que el de 6 h con relación 8:1, la banda D empieza a ensancharse y la banda G presenta un aumento en la intensidad con relación a la banda D. En el espectro de 12 h con relación 8:1, se observa que ambas bandas continúan su ensanchamiento y aumentan sus intensidades, siendo aún más intensa la banda G; cuando se aumenta la relación a 12:1, también se puede notar el crecimiento de ambas bandas más que en la relación 8:1, para ambos tiempos de molienda de 6h y 12 h las bandas aumentan y ensanchan incrementando la banda D. Para la relación 16:1, en la molienda de 3 h, ambas bandas siguen creciendo y al mismo tiempo ensanchando más que las relaciones 8:1 y 12:1, pero en la molienda de 6 h, la banda D comienza a crecer más que la banda G, por lo que las dos bandas tienden a quedar casi a la misma altura.

Se sabe que los cambios que presentan las bandas D y G se deben al desorden y a las vibraciones fundamentales de elongación tangencial, asociada a las vibraciones de los átomos de carbono. Por lo tanto, lo presentado en la relación 8:1 se observa que con el inicio del ensanchamiento de las bandas, los cristalitos se fueron uniendo en función del tiempo y la distancia interplanar disminuyo. Sin embargo, para la relación de 12:1 se puede deducir que los cristalitos continúan uniéndose y comienzan a curvearse, dando inicio a una etapa de formación de nano estructuras de carbono de tipo nano onions. Así mismo para la de 16:1 fácilmente se observa que a 3 h de molienda, la banda D presenta mayor distorsión, como para la de 6 h. Esto se debe al impacto mecánico suministrado por las bolas de acero, provocando la reacción de las partículas, generando deformaciones y distorsiones.

Figura 6.3 Comparación de los tiempos de molienda y relación peso de bola a peso de muestra



Fuente: Elaboración Propia

Para obtener mayor información de las bandas Raman, se les aplica una Lorenzana a cada una de las muestras molidas con diferentes relaciones, con la cual se obtiene el área de cada banda y se hace un cociente entre las intensidades como se muestra en la tabla 6.3, esto se asocia con la cantidad de defectos asociados a la distorsión o curvatura del grafito en la escala nanométrica.

Tabla 6.3 Variación de las intensidades de las bandas D y G

Muestra	I_D	I_G	I_D/I_G
0 h	746.66228	402.14785	1.8566
3 h, 8:1	748.76609	342.28717	2.1875
6 h, 8:1	838.33142	432.78065	1.93708
12 h, 8:1	1480.30368	502.1304	2.9480
3 h, 12:1	1190.50669	551.15314	2.1600
6 h, 12:1	1291.81152	557.45011	2.3173
3 h, 16:1	1184.70644	544.55221	2.1755
6 h, 16:1	1386.67937	693.97589	2

Fuente: Elaboración Propia

Al variar el tiempo de molienda y la relación, se observaron variaciones en las áreas de las bandas Raman (tabla 6.3), se aprecia un incremento en ambas bandas al ir incrementando el tiempo de molienda en cada relación, al obtener el cociente de las intensidades, se puede observar la cantidad de defectos que hay en cada muestra molida, con esto se asocia la relación del cociente de las intensidades, entre mayor sea el número más cantidad de defectos pueden existir en las muestras, ya que las nanoestructuras de carbono de tipo nano onion tienen muchos defectos, por lo que el cociente de las intensidades también confirma, el comienzo de la formación de estas nanoestructuras. Por ejemplo en la muestra de 12 h con relación 8:1 que tiene una relación I_D/I_G = 2.9480, al ser a que presenta mayor defecto, se deduce que es la que presenta mayor proporción de estructuras curveadas.

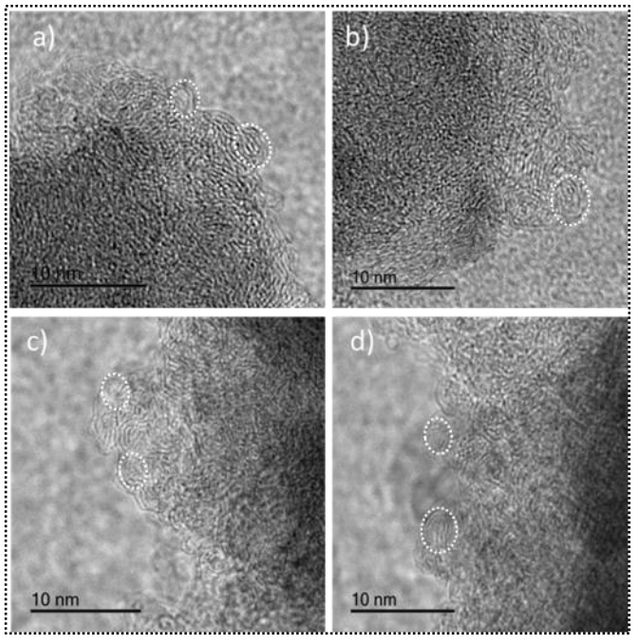
Microscopia electrónica de transmisión

En esta parte se presentan los análisis de las imágenes por microscopia electrónica de transmisión (MET) en modo de alta resolución, se caracterizaron las muestras con mayor número de defectos y distorsiones, según la tabla 1, las cuales corresponden 6 h con relación 12:1 (figuras a y b) y la de 12 h con relación 8:1 como se muestra en la figura 4.

En la figuras 6.4 a) y 6.4 b) se observa la distorsión típica de los planos grafiticos, donde se aprecian formas curveadas promovidas por la molienda mecánica, donde se aprecia la formación de pequeños núcleos redondeados de carbono (indicados por un circulo) del orden de 2 a 5 nm de diámetro aproximadamente. Así mismo se pueden observar los mismos núcleos pero más definidos en las figuras 6.4 c) y 6.4 d).

Por lo tanto, esto sugiere que la energía mecánica utilizada para este proceso es aprovechada para la formación de dichos núcleos, confirmando los resultados emitidos por Raman y por DRX. Con estos resultados se corrobora que la molienda mecánica ha promovido la formación de nanoestructuras de carbono con cierto grado de distorsión.

Figura 6.4. Imágenes de MET, molienda de 6 h con relación 12:1



Fuente: Elaboración Propia

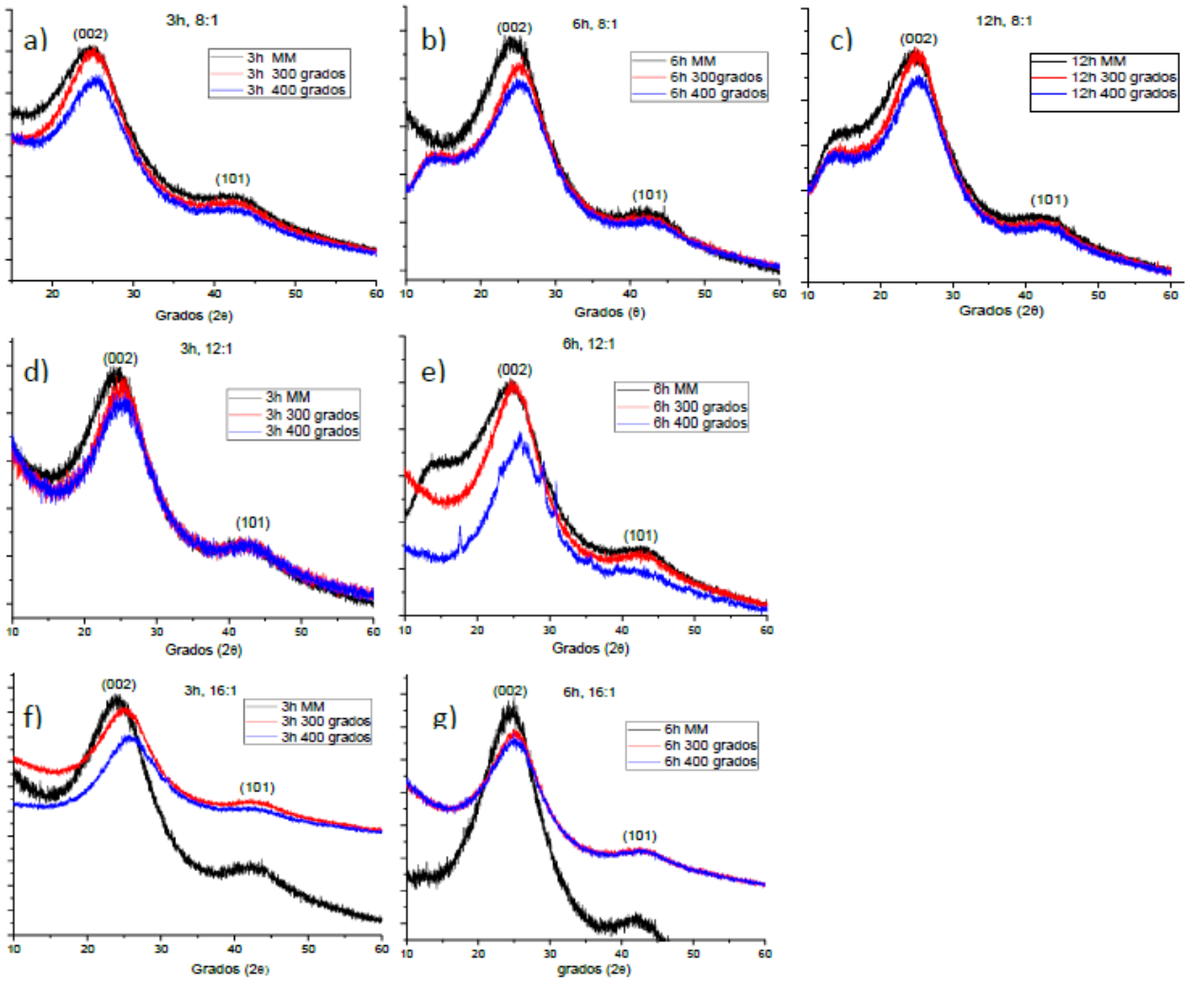
Crecimiento de nanoestructuras de carbono por tratamiento térmico

Difracción de rayos X

Se emplea ésta técnica para analizar los cambios estructurales en función de la temperatura, donde se comparan las variaciones de temperaturas para cada tiempo de molienda y para cada relación. Los 3 perfiles de DRX de la muestra de partida (molida mecánicamente), tratadas térmicamente por 300 y 400 ^{o}C son presentados en la figura 6.5 para cada relación de molienda.

La figura 6.5a) muestra los picos de DRX que corresponde a 3 h de molienda y relación 8:1, se puede observar un adelgazamiento de los picos cuyas muestran pertenecen a las tratadas térmicamente por 300 y 400 ºC, este fenómeno indica que el tamaño de cristal en la muestra crecen, con respecto a los obtenidos por molienda mecánica, de la misma manera se puede evidenciar este fenómeno en las demás muestras tratadas térmicamente mostradas en las figuras 6.5 b), 6.5 c), 6.5 d), 6.5 e), 6.5f) y 6.5 g). Con estos resultados se confirma que al aplicar el tratamiento térmico a las muestras molidas se definen y crecen los cristales formando nuevas estructuras de carbono. Por otro lado, también se observa un corrimiento de los picos hacia la derecha con respecto a la muestra de partida. Esto sugiere el reacomodo de los planos grafiticos disminuyendo su distancia interplanar.

Figura 6.5 Patrones de DRX correspondientes a los tratamientos térmicos de 300 y 400º C por tiempo de molienda: a) 3 h, 8:1, b) 6 h, 8:1, c) 12 h, 8:1, d) 3 h, 12:1, e) 6 h, 12:1, f) 3 h, 16:1, g) 6 h, 16:1



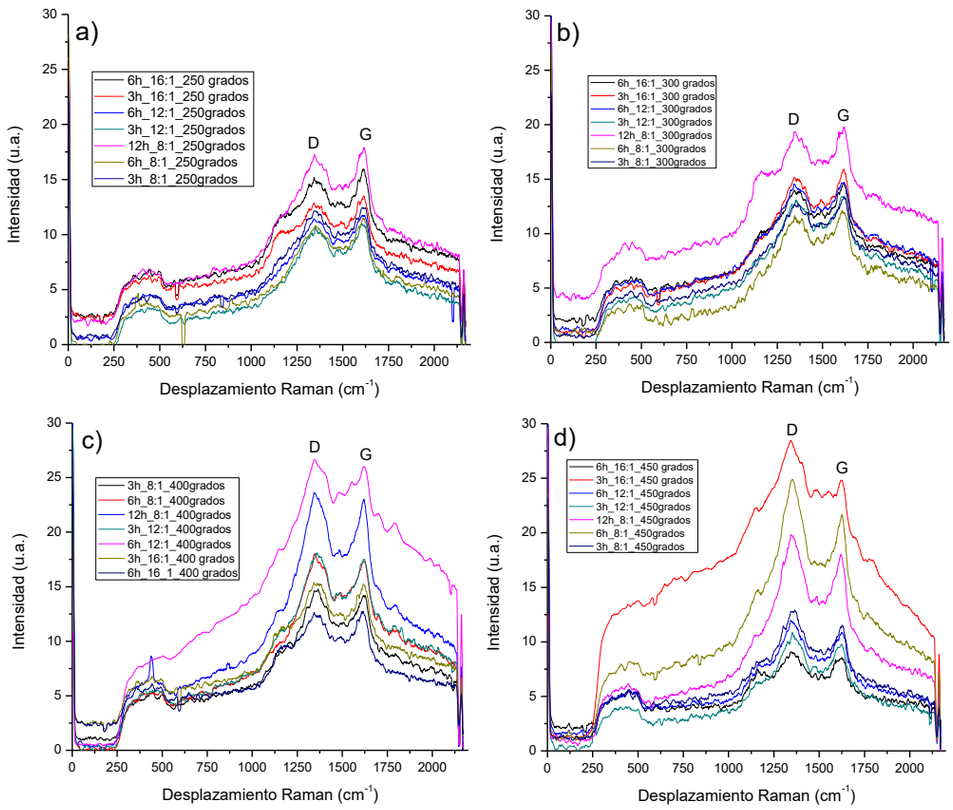
Fuente: Elaboración Propia

Espectroscopia Raman

Con el propósito de analizar el crecimiento y definición de éstas nanoestructuras por el efecto de la temperatura, a continuación se presentan los espectros Raman llevados a cabo. Se observa que, al aplicar el tratamiento térmico a dichas moliendas a diferentes temperaturas, se puede notar que a 250ºC (figura 6. 6 a), existe un pequeño crecimiento de las bandas D sin rebasar a las bandas G. Para la temperatura de 300º C (figura 6.6 b), se logra ver que la banda D crece hasta alcanzar la intensidad de la banda G.

En la temperatura de 400ºC (figura 6.6 c), las bandas D comienzan a crecer más sobre las bandas G, en dicha temperatura el cambio es más significativo y finalmente a la temperatura de 450º C (figura 6.6d), se puede observar aun mayor las bandas D sobre las bandas G, e incluso ambas bandas son más definidas. Todos los tiempos de molienda a diferentes relaciones tienen la misma tendencia, conforme se aumenta la temperatura ambas bandas van creciendo, sin embargo, en las temperaturas de 400 y 450º C, la banda G deja de crecer mientras que la banda D sigue creciendo.

Figura 6.6 Espectroscopia Raman de muestras tratadas térmicamente en atmosfera de aire: a) 250ºC, b) 300ºC, c) 400ºC y d) 450 ºC



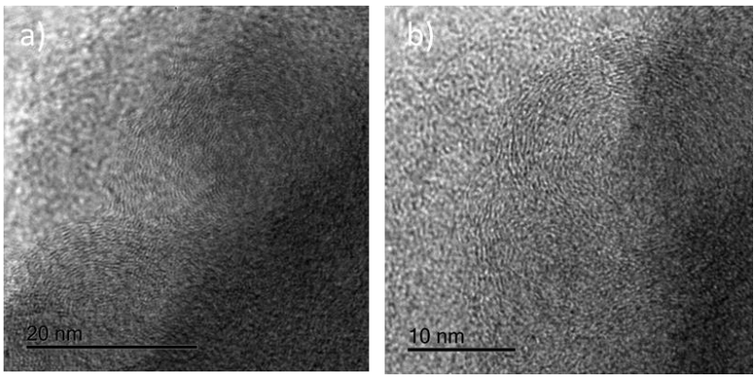
Fuente: Elaboración Propia

El crecimiento de la banda del desorden D afirma la definición y crecimiento de nanoestruturas de carbono de tipo de nano-onion en función de la temperatura, por lo tanto, la temperatura adecuada para el crecimiento y definición de los nano-onions oscila entre los 400 a 450 ºC en una atmosfera de aire.

Microscopia electrónica de transmisión

De las muestras anteriores se les aplico tratamiento térmico a diferentes temperaturas como se mostró en la tabla 6.1, de acuerdo a los análisis por Raman se determinó que la temperatura que promete el crecimiento de la banda D la cual se asocia a la formación de nanoestructuras de carbono curveadas fue la de 450º C. por lo tanto en la figura 6.7 a) y 6.7 b) que corresponden a la muestra molida por 6 h con relación 12:1 tratada térmicamente se aprecian nanoestructuras de carbono crecidas y definidas de tipo nano-onions con un tamaño de 20 nm de diámetro. Estos resultados confirman la formación y crecimiento de las nanoestrucuturas de carbono. Estos resultados son semejantes con el obtenido recientemente donde se han obtenido nanoestructuras de carbono por un proceso mecano-térmico, empleando temperaturas desde 950-1400 ºC en atmosfera controlada de gas argón (Mustafa, 2020).

Figura 6. 7 Molienda de 12 h con relación 8:1 tratada térmicamente a 450º C



Fuente: Elaboración Propia

Conclusiones

- La energía mecánica ha fomentado la formación de partículas compuestas de cristales pequeños para los diferentes tiempos de molienda y se inicia la formación de nácelos de nanoestructuras de carbono.

- Las nanoestructuras de cabrono de tipo nano-onion tienen muchos defectos, por lo que el cociente de las intensidades también confirma, el comienzo de la formación de estas nanoestructuras.

- Al aplicar el tratamiento térmico a las muestras molidas se forman y crecen las nanoestructuras de carbono de forma curveada

- Se ha encontrado que la temperatura adecuada para el crecimiento oscila entre los 400 y 450ºCen una atmosfera de aire.

- Se observaron los nano-onions en la molienda de 12 h con relación 8:1 con tratamiento térmico de 450º C.

- Estos resultados confirman la formación por molienda mecánica y crecimiento por tratamiento térmico de las nanoestrucuturas de carbono.

Referencias

Altman, I. S., & Choi, M. Analysis of the mechanism of the critical transition in irradiated acetylene that leads to generation of shell-shaped carbon nanoparticles. Carbon, 43 (2005) 2693–2700.

Arora, N., & Sharma, N. N. Effect of Current Variation on Carbon Black to synthesize MWCNTs using pulsed arc Discharge method. Materials Today: Proceedings, 4 (2017) 9394–9398.

M. Bystrzejewski, M.H. Rummeli, T. Gemming, H. Lange, & A. Huczko. Catalyst-free synthesis of onion-like carbon nanoparticles. New Carbon Materials 25 (2010) 1-8.

Milowska, K., Birowska, M., & Majewski, J. A. Mechanical and electrical properties of carbon nanotubes and graphene layers functionalized with amines. Diamond and Related Materials 23 (2012) 167–171.

Mubarak, N. M., Abdullah, E. C., Jayakumar, N. S., & Sahu, J. N. An overview on methods for the production of carbon nanotubes. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (2014) 1186–1197.

Mustafa, B., Seval, H. G. Synthesis of carbon nanostructures from corn stalk using mechano-thermal method. Journal of Molecular Structure 1199 (2020) 126976.

Patiño-Carachure, C., Flores-Chan, J. E., Flores Gil, A., & Rosas, G. Synthesis of onion-like carbon-reinforced AlCuFe quasicrystals by high-energy ball milling. Journal of Alloys and Compounds, 694 (2017) 46–50.

Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 46 (2001) 1–184.

Zhang, Y., Yang, W., Luo, R., & Shang, H. Preparation of carbon nanospheres by non-catalytic chemical vapor deposition and their formation mechanism. New Carbon Materials, 31 (2016) 467–474.

Capítulo 7 Evaluación de nanotubos de carbono multipared como soporte

Chapter 7 Evaluation of multiwalled carbon nanotubes films as support

PANTOJA-VELUETA, Diego Alonso†, FIGUEROA-RAMÍREZ, Sandra Jazmín*, SIERRA-GRAJEDA, Juan Manuel Tadeo y FLORES-GIL, Aarón

Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Facultad de Ingeniería, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

ID 1er Autor *Diego Alonso, Pantoja-Velueta* / **ORC ID**: 0000-0003-4002-2637, **CVU CONACYT ID**: 929989

ID 1er Coautor: *Sandra Jazmín, Figueroa-Ramírez* / **ORC ID:** 0000-0003-1368-1741, **CVU CONACYT ID:** 164797

ID 2do Coautor: *Juan Manuel Tadeo, Sierra-Grajeda* / **ORC ID:** 0000-0002-0565-6450, **CVU CONACYT ID**: 219284

ID 3er Coautor: *Aarón, Flores-Gil* / **ORC ID**: 0000-0002-2302-2056, **CVU CONACYT ID:** 121166

DOI: 10.35429/H.2019.1.61.70

D. Pantoja, S. Figueroa, J. Sierra y A. Flores.

*sfigueroa@pampano.unacar.mx

O. Benavides (Dir.). Ingeniería. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Campeche, 2019.

Resumen

En el presente trabajo se muestra la evaluación de diferentes películas de nanotubos de carbono multipared para su uso como soporte de partículas metálicas. Se evaluaron tres películas de nanotubos de carbono mediante SEM y espectroscopia raman para describir la superficie y las bandas características asociadas al grado de desorden del carbono, respectivamente. Mediante estudios de voltamperometría cíclica se determinó el área electroactiva y los grupos funcionales presentes en los nanotubos de carbono. Este estudio mostró que las películas MWCNTs♦ y MWCNTs* puede emplearse como material de electrodo para el almacenamiento de carga o como soporte de partículas metálicas. La película MWCNTs° responde a ambos sistemas; sin embargo, en la respuesta de voltamperometría hubo una ligera resistencia en la transferencia de carga, esto puede estar asociado con la interacción de los grupos funcionales en el sistema redox. Finalmente, el área electroactiva para las películas MWCNT♦ y MWCNT * son ligeramente más grandes que el área geométrica, esto se debe a que el ferricianuro de potasio tiene un mecanismo de esfera externa.

Nanotubos de carbono multipared, Soporte, Mecanismo de esfera externa

Abstract

In this work represents the systematic evaluation of different multi-walled carbon nanotubes films for use as a support for metal particles. Three films of carbon nanotubes were characterized by SEM and Raman spectroscopy to describe the surface of the films and the characteristic bands associated with their degree of disorder, respectively. Cyclic voltammetry studies were performed using a system in the absence and presence of electroactive species to assess stability, the presence of functional groups and the electroactive area. Through this study it was determined that the three films can be used as electrode material, the MWCNTs♦ and MWCNTs* can be used as electrode material for use as a charge storage or as a support for metal particles. The MWCNTs° film responds to both electrolytic systems, however, in the voltammetry response there was a slight resistance in the charge transfer, this may be associated with the interaction of the functional groups in the redox system. Finally, the electroactive area for MWCNTs♦ and MWCNTs* are slightly larger than the geometric area, this is because the potassium ferricyanide has an external sphere mechanism.

Multiwalled carbon nanotubes, Support, Outer-sphere mechanisms

Introducción

Los nanotubos de carbono (CNTs) son estructuras tubulares procedentes de una lámina de grafito (grafeno) enrollada sobre sí misma formando un cilindro. Existen tres geometrías en función de cómo se enrolle dicha lámina: armchair, zigzag y chiral. Los nanotubos conformados solamente por una lámina de grafeno se denominan nanotubos monocapa o SWCNTs (Single- Walled Carbon Nanotubes). Por otro lado también, existen nanotubos de carbono dispuestos de forma concéntrica los cuales se denominan MWCNTs (Multi-Walled Carbon Nanotubes). Un SWCNT es una única hoja de grafeno enrollada en sí misma, con un diámetro típico de alrededor de 1.4 nm, habiéndose observado diámetros que van desde 0.4 nm hasta 2.5 nm ya que, para un diámetro inferior a 0.4 nm, el estrés causado por la curvatura puede romper los enlaces y por encima de 2.5 nm es termodinámicamente más estable formar un tubo de doble capa. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) se componen de varios (dos o más) tubos concéntricos de capas grafíticas con una separación de 0.35 nm entre capas grafíticas adyacentes; pueden alcanzar diámetros de hasta 100 nm (González Velázquez, 2015).

Los nanotubos de carbono comúnmente se sintetizan por el método de arco, ablación láser y depósito químico al vapor (CVD por sus siglas en inglés), además del método de spray pirolisis. Actualmente, se está buscando sintetizar estos materiales sin defectos estructurales (impurezas como carbono amorfo, grafito o fulerenos, defectos estructurales en la red de los nanotubos, las moléculas adsorbidas o partículas, etc.), con una distribución de diámetro pequeño, longitudes homogéneas, entre otras. Con la finalidad de mejorar la dispersión, actividad de los nanotubos y ciertas propiedades que permitan emplearlos en diferentes aplicaciones (Shaikshavali, et al., 2019), los nanotubos son funcionalizados, es decir, se modifica la composición química (grupos funcionales), los cuales son asociados a la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores de los nanotubos.

La funcionalización se realiza por medio de la oxidación química (en medio ácido), reacciones electroquímicas, entre otros métodos. Actualmente, los nanotubos de carbono tienen aplicaciones en el área electroquímica, electrónica, medicina, fotocatálisis, entre otras (Shaikshavali, et al., 2019; Baishya & Maji, 2016; Gangu, Maddila & Jonnalagadda, 2019; Ujjain, et al., 2015; Lu & Jiao, 2016), debido a que poseen grandes áreas superficiales, alta conductividad, son ligeros y por sus buenas propiedades eléctricas y químicas. Particularmente, en el área de electroquímica se están buscando soportes o matrices de carbono que permitan depositar o incorporar partículas metálicas para emplearlos como electrodos compositos, es decir, como electrocatalizadores para celdas de combustible, semiconductores, en algunas reacciones electroquímicas como la reducción electroquímica del CO_2 entre otras, así como material de carbono en capacitores electroquímicos y sensores, con la finalidad de reducir el uso de los metales nobles, disminuir el costo, mejorar las propiedades electroquímicas, entre otras (Shaikshavali, et al., 2019; Jo, et. Al., 2019; Baishya & Maji, 2016; Gangu, Maddila & Jonnalagadda, 2019; Ujjain et al., 2015; Lu & Jiao, 2016; Hossain et al., 2014). Motivo por el cual, en el presente trabajo se muestra la evaluación de tres nanotubos de carbono multipared, dos de ellos sintetizados por diferentes métodos y un comercial para su uso como soporte de partículas de cobre.

Es importante mencionar que se desconoce el método de síntesis; sin embargo, en este trabajo se plantea una metodología sistemática para evaluar los materiales de carbono, empleando técnicas de caracterización para conocer su morfología (SEM), los defectos del material (espectroscopía Raman) y electroquímicamente (voltamperometría cíclica, empleando dos electrolitos). Este estudio permitirá determinar si estos materiales son adecuados para emplearse como material de electrodo, ya sea como soporte de partículas metálicas o capacitor para el almacenamiento de energía.

Metodología a desarrollar

Preparación de las películas de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono multipared que se emplean en este estudio corresponden a dos materiales sintetizados en el laboratorios (MWCNTs♦, MWCNT°) por diferentes métodos y un comercial (MWCNTs*), marca Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. Todos los electrodos de película se prepararon a partir de una tinta que contiene: 3.1 mL de alcohol isopropílico, 0.16 mL nafion líquido y 32 mg polvo de nanotubos de carbono, se mezclaron en un baño de ultrasonido durante 5 horas (para el MWCNTs* se mezcló 12 horas), con la finalidad de obtener una mezcla homogénea líquida. Los electrodos de película de nanotubos de carbono se soportaron sobre un electrodo de carbón vítreo (5 mm de diámetro) agregando 2 µL de tinta, posteriormente se dejó secar durante 2 minutos a temperatura ambiente.

Caracterización de las películas MWCNTS mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia Raman

Las películas de nanotubos de carbono se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) de alta resolución FE SEM Hitachi S-5500 a diferentes magnitudes y se utilizó el espectrógrafo Raman Ocean Optics con una resolución residual de 4 cm^{-1}, un láser infrarrojo a 785 nm y 30 mW de potencia.

Caracterización electroquímica de las películas MWCNTS

Se evalúan las películas empleando dos electrolitos, el primero es un sistema redox de respuesta conocida $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ y el segundo ácido sulfúrico (sin especies electroactivas). Se utilizó una celda típica de tres electrodos, una barra de grafito como electrodo auxiliar; como electrodo de referencia Hg/Hg_2Cl_2, KCl saturado, (Calomel, SCE) y como electrodo de trabajo, las diferentes películas de nanotubos de carbono y el carbón vítreo (electrodo comparativo). El sistema electrolito que se empleó fue 0.01 M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl. En la caracterización se empleó la técnica de voltamperometría cíclica, en un intervalo de potencial de 0.25 V a 0.75 V vs. SCE KCl Sat. a 10, 20, 50, 75, 100, 150 y 200 mV/s. Asimismo, se evaluaron los electrodos de película en 1 M H_2SO_4 a 100 mV/s con la finalidad de identificar los grupos funcionales presentes en las películas. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica bajo atmósfera de nitrógeno. Los electrolitos se prepararon con agua desionizada (ultrapure Mili-Q), burbujeada previamente durante 10 minutos con nitrógeno, todas las sales utilizadas son de grado reactivo.

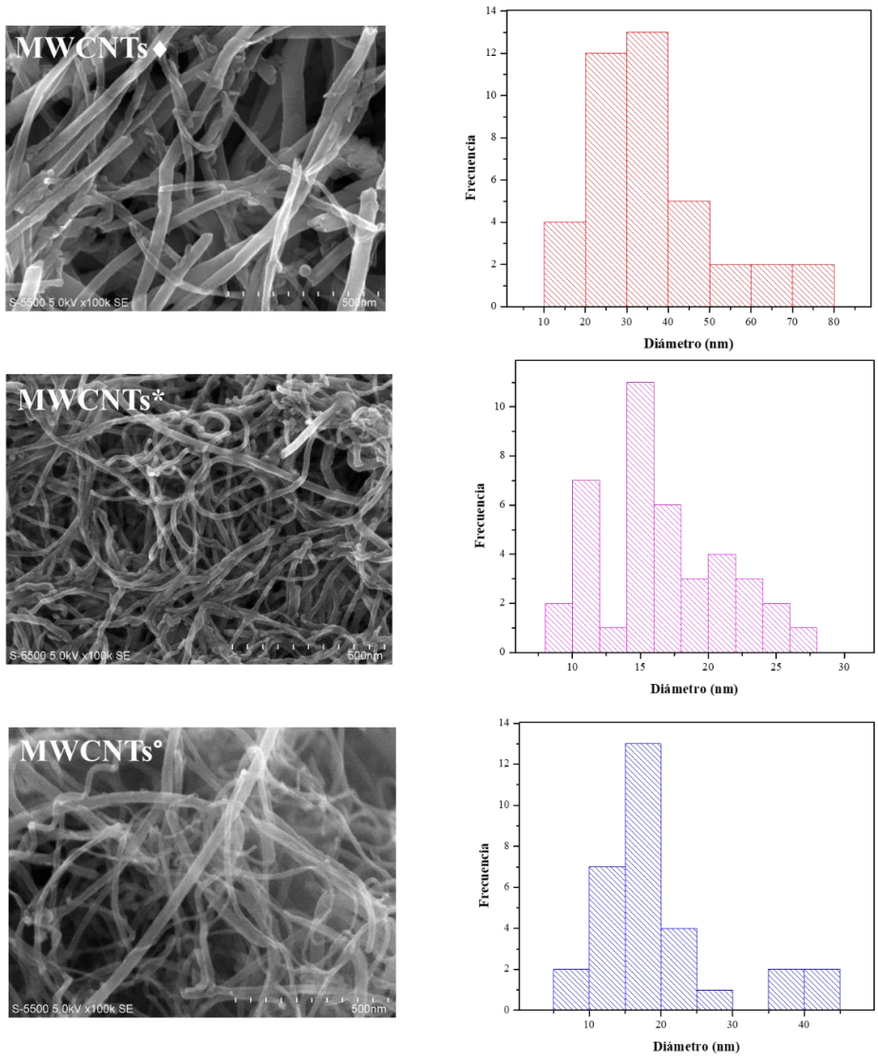
La perturbación se realizó mediante el potenciostato/galvanostato, Biologic VSP y la adquisición de las respuestas se obtuvieron mediante el software Ec-Lab® V10.44 con una PC.

Resultados

Caracterización de la superficie de las películas MWCNTS mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia Raman

Con la finalidad de conocer la morfología de las películas de los nanotubos de carbono se analizaron mediante SEM. En la figura 1 se muestran imágenes de SEM correspondientes a las diferentes películas de nanotubos de carbono a 5.0 kV, 100 K, asimismo la distribución del tamaño del diámetro exterior. En todos los casos se observan tubos al azar con diferentes tamaños y longitudes. Particularmente, los MWCNTs♦ presentan mayores tamaños de diámetro en comparación MWCNTs* y MWCNTs°. Los MWCNTs* (comerciales) son más homogéneos, con tamaños de diámetro entre 5 y 27 nm y con mayores longitudes. Los nanotubos de carbono sintetizados (MWCNTs♦ y MWCNTs°) muestran tamaños variados.

Figura 7.1 Imágenes de SEM correspondientes a las diferentes películas de nanotubos de carbono (indicadas en la figura) y sus respectivos gráficos de distribución de tamaño de diámetro externo

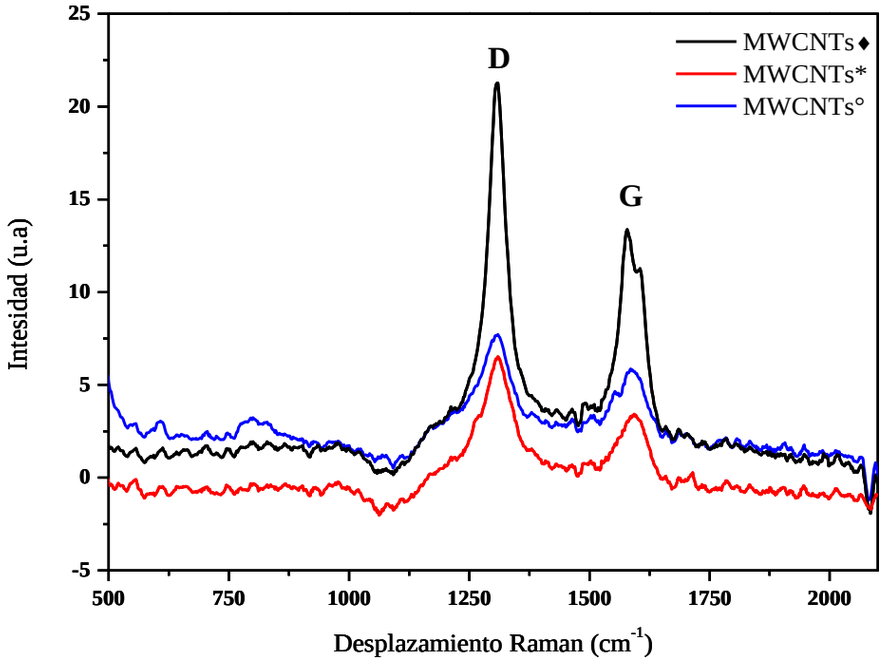


Fuente: Elaboración Propia

Mediante espectroscopia Raman se evaluó el grado de desorden de las diferentes películas MWCNTs sintetizados por diferentes métodos. En el gráfico 1 se muestran las bandas Raman características de los nanotubos de carbono correspondientes a la banda D a 1350 cm^{-1} de desorden de los átomos de carbono o defectos de la superficie de los nanotubos funcionalizados, y a la banda G a 1580 cm^{-1} de vibración tangencial de los compuestos de carbono, también característica de nanotubos de pared simple y múltiple.

Se observa la banda D más intensa que la banda G, esto indica la presencia de posibles defectos en los nanotubos. Se define, la intensidad (I) de una banda Raman como el área definida por el perfil de línea, la cual se determina a partir del ajuste de una función Gaussiana. A partir de la relación de las intensidades de ambas bandas se puede conocer el efecto de la modificación química y los defectos de los MWCNTs.

Gráfico 7. 1. Espectro Raman correspondientes a las diferentes películas de nanotubos de carbono



Fuente: Elaboración Propia

En la tabla 7.1 se muestran la intensidad de la banda D (I_D), la intensidad de la banda G (I_G) y el cociente entre estas bandas que, define el grado de desorden presente en la estructura cristalina de los nanotubos de carbono. Para todos los casos, se observan valores I_D/I_G similares; sin embargo, los nanotubos comerciales (MWCNTs*) funcionalizados -COOH, presenta una mayor intensidad, la cual está asociada a la formación de mayores defectos en el proceso de funcionalización (Murugan, Gopal, Shen-Ming, Twe-Wei & Bih, 2019). En la literatura se han reportado para los nanotubos de carbono multipared comerciales valores de I_D/I_G=1.85 (Malik, Malaibari, Atieh & Abussaud, 2016) comparandolo con MWCNTs* se observan valores muy cercanos (1.887).

Tabla 7.1 Valores de intensidades de la banda D, G y las intensidades asociadas a los picos visibles en el espectro Raman de las diferentes películas de nanotubos de carbono

Películas de nanotubos de carbono	I_D	I_G	I_D/I_G
MWCNTs♦	1077.379	755.312	1.426
MWCNTs*	761.171	403.255	1.887
MWCNTs°	629.632	379.40	1.659

Fuente: Elaboración Propia

Por otro lado, cuando se incorporan nanopartículas de óxidos metálicos a los MWCNTS ocurre un efecto contrario, es decir, las intensidades disminuyen debido a que las nanopartículas se anclan en los defectos en lugar de las superficies lisas y ordenadas de los nanotubos de carbono (Malik, 2016). Con este estudio, se mostró que los defectos de los MWCNTS están relacionados con el proceso de funcionalización y si estos materiales se emplean como soporte de partículas metálicas, los defectos del material ayudarán a que se ancle la mayor cantidad de partículas.

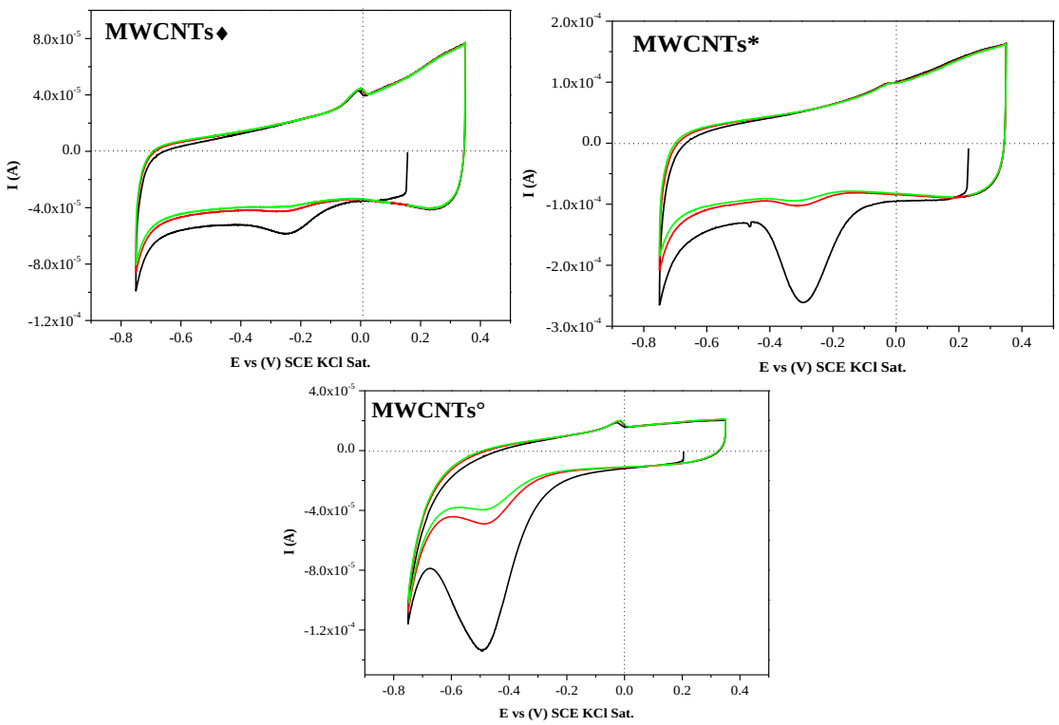
Caracterización electroquímica de las películas MWCNTS mediante voltamperometría cíclica

Sistema de 1 M H_2SO_4

Con la finalidad de evaluar la estabilidad e identificar la electroactividad de algunos grupos funcionales provenientes de los nanotubos de carbono, se evaluaron las películas en medio ácido, es decir, en un sistema electrolítico donde no existe ninguna especie electroactiva. Es importante mencionar que este medio es comúnmente empleado para evaluar materiales de carbono que se emplean como capacitores electroquímicos (Grądzka & Winkler, 2017; Javed, et. al, 2018). El gráfico 7.2 se muestras las respuestas voltamperométricas de las diferentes películas de nanotubos de carbono en 1 M H_2SO_4 a 100 mV/s. El barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula. En las películas MWCNTs♦ y MWCNTs* se describe una respuesta casi rectangular, la cual se distocia debido a los grupos de oxígeno presentes en la superficie de los nanotubos de carbono (Aboutalebi et al., 2011), por lo tanto, se obtiene una respuesta pseudocapacitiva. Para la película MWCNTs♦ se describen dos picos, el primero es aproximadamente en 0.23 V y 0.0 V vs SCE Sat. KCl, el primero se atribuye a la transición de los grupos de quinona/hidroquinona presente en los materiales de carbono (Kinoshita, 1988). Para MWCNTs♦ y MWCNTs* se describen un pico en -0.27 V, el cual es más pronunciado en MWCNTs*, esto puede deberse a que esta funcionalizado con los grupos -COOH.

Es importante mencionar que este material comercial tiene aplicaciones como catalizador, capacitor, entre otras; razón por la cual, responde en la acumulación de carga (respuesta rectangular). Por lo tanto, los nanotubos de carbono responden como un material pseudocapacitivo. Para el MWCNTs° no se describe la respuesta rectangular; sin embargo, se muestra un pico máximo alrededor de -0.49 V, el cual puede asociarse a los grupos funcionales del carbono. De forma general, las películas MWCNTs♦ y MWCNTs* pueden ser empleadas como electrodo para aplicaciones en capacitores electroquímicos debido al tipo de respuesta; sin embargo, para MWCNTs° predomina un proceso de reducción asociado a algún grupo funcional. Cabe mencionar que las tres películas muestran actividad de los grupos funcionales propios de los nanotubos de carbono. Asimismo, comparando las respuestas voltamperométricas, el MWCNTs* presenta una mayor corriente, la cual está asociado a una mayor área electroactiva (Li et al., 2013). También se observa que el pico catódico (-0.23 V) descrito en el primer ciclo, desaparece ligeramente en el segundo y tercer ciclo, mostrando una respuesta típica de acumulación de carga, esto no se observa tan claro para el MWCNTs°.

Gráfico 7.2 Respuesta voltamperométricas obtenidas sobre las diferentes películas de nanotubos de carbono (indicadas en la figura) en 1 M H_2SO_4 a 100 mV/s durante tres ciclos (línea negra, roja y verde)



Fuente: Elaboración Propia

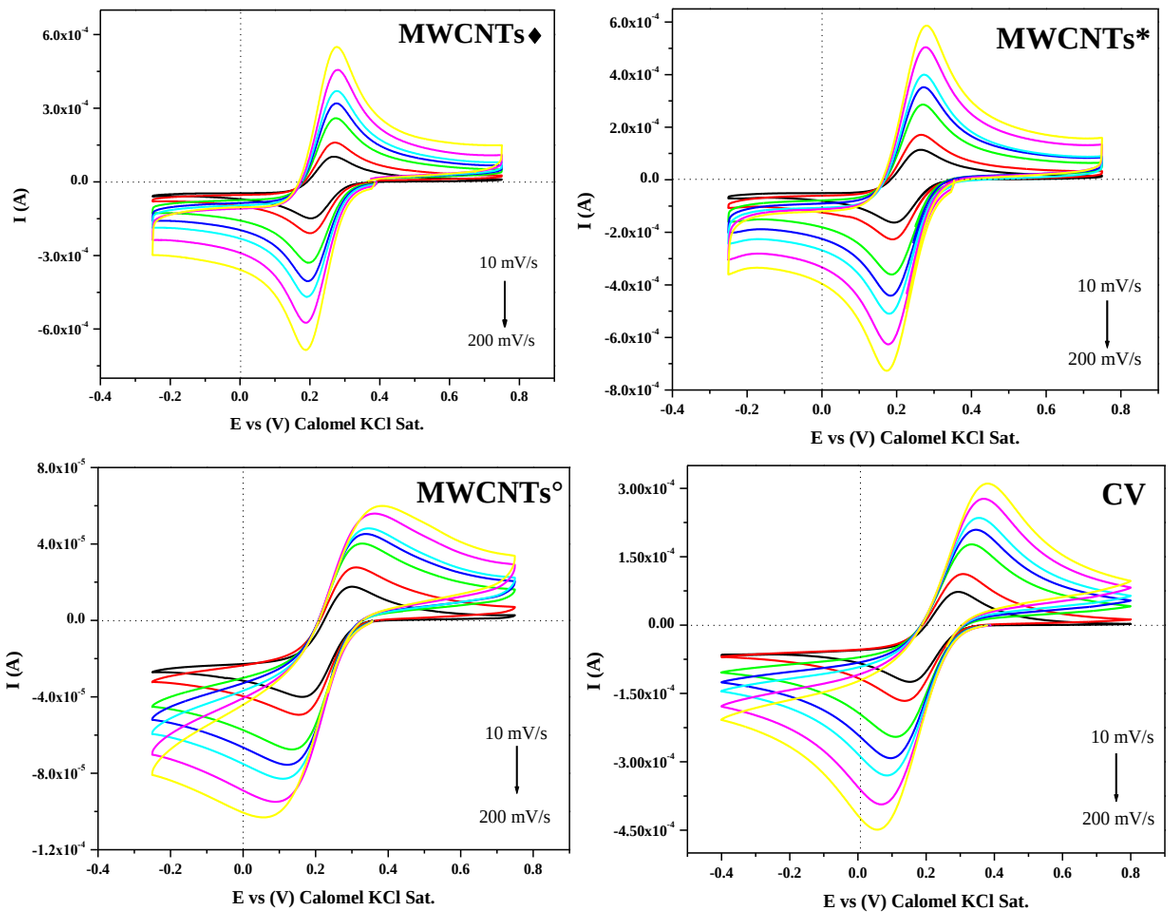
Sistema redox

Con la finalidad de demostrar que las películas de los nanotubos de carbono multipared se pueden usar como electrodos conductores y determinar el área electroactiva, se evaluaron mediante voltamperometría cíclica en estado no estacionario. Se empleó un sistema redox de referencia que comúnmente se utiliza para evaluar diferentes materiales (Zhang, et al., 2016; Gangu, et al., 2019; Xie, et al., 2018). En este caso se emplea un sistema de transferencia de carga de esfera externa de ferricianuro de potasio. En el gráfico 3 se muestran las respuestas voltamperométricas de las tres películas de nanotubos de carbono y el carbón vítreo (CV) en el sistema 0.01 M $K_3Fe(CN)_6$, 1 M KCl a diferentes velocidades de barrido. El barrido se inició en dirección negativa com respecto al potencial de circuito abierto. En todos los casos, se describe el potencial de pico catódico (Epc) asociado a la reducción del ferricianuro de potasio, al invertir el barrido se describe el potencial de pico anódico (Epa) asociado a la oxidación del ferrocianuro de potasio (ver ecuación 1).

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-} \quad (1)$$

Comparando las películas MWCNTs con respecto al carbón vitreo, se observa que las corrientes son ligeramente mayores, esto debido a la superficie porosa del carbono, excepto para MWCNTs°. Asimismo, se observa que las películas MWCNTs♦ y MWCNTs* muestran una menor separación de los picos catódicos y anódicos en comparación con MWCNTs° y CV, esto quiere decir que hay una menor resistencia en los procesos de transferencia de carga. Asimismo, se observa menores valores de corriente para la película MWCNTs°, lo cual está asociado a una menor área electroactiva (Li, et al., 2013).

Gráfico 7.3 Imágenes de SEM correspondientes a las películas de nanotubos de carbono, MWCNTs♦, MWCNTs*, MWCNTs° y d) carbón vítreo (CV) a diferentes velocidades de barrido



Fuente: Elaboración Propia

En la tabla 7.2 se muestran los valores de potencial de pico y corriente catódica y anódica, respectivamente de las películas. Considerando un sistema redox de trasferencia de carga reversible (n=1) y la ΔE= 60 mV en electrodos conductores como el platino y oro (Torres, Gil, Galicia & González, 1996), se comparan las diferentes películas MWCNTs, se observa valores de ΔE cercanos a 60 mV para MWCNTs♦ y MWCNTs*, esto indica que el proceso de transferencia de carga es rápido, por lo tanto, las películas pueden emplearse como buenos electrodos (Murugan, et. al 2019). Para el caso de MWCNTs° presenta ΔE>60 mV esto indica que se requiere mayor energía para realizar los procesos. Cabe mencionar que en el caso del carbón vítreo (CV) se obtuvieron valores similares. Comparando todos los materiales de carbono, se puede decir que la diferencia en este parámetro se debe a la composición química, es decir a los grupos funcionales del carbono.

Otro parámetro importante en la evaluación de las películas es la relación de corrientes de pico (Ipa/Ipc), la cual indica la eficiencia de la reacción o porcentaje de rendimiento (%), donde el valor de 1, representa el 100% de recuperación y un sistema reversible. Para MWCNTs♦ y MWCNTs* se observa un 100% de recuperación, esto quiere decir que el porcentaje de la especie que se reduce se obtiene eficientemente en el proceso de la oxidación, por lo tanto, es un electrodo eficiente, en el caso MWCNTs°, se obtiene 90% de eficiencia, este valor aún representa un buen porcentaje. Por lo tanto, las tres películas de nanotubos de carbono pueden emplearse como materiales de electrodo.

Tabla 7.2 Valores de potencial de pico (Ep) y corriente de pico (Ip) de las diferentes películas de nanotubos de carbono obtenidas a 20 mV/s

Electrodos	Reducción		Oxidación		ΔE= Epa-Epc	Ipa/Ipc
	Epc (V)	Ipc (A)	Epa (V)	Ipa (A)		
MWCNTs♦	0.202	-0.203	0.273	0.206	0.071	1.012
MWCNTs*	0.188	-0.00022	0.263	0.000221	0.075	1.005
MWCNTs°	0.153	-0.0461	0.310	0.0416	0.156	0.903
CV	0.139	-0.000157	0.308	0.000153	0.169	0.975

Fuente: Elaboración Propia

Considerando las respuestas voltamperométricas se observa que la corriente anódica y catódica aumenta en función de las velocidades de barrido, esto es resultado de un proceso difusional descrito por la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 2), por lo tanto, se empleó para determinar el área electroactiva de los electrodos de película.

$$I_{pc} = -(2.69x10^5)n^{3/2}\, AC_0^*\, D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

Dónde: I_{pc} es corriente de pico catódica (A), n es el número de electrones transferidos (1), C_0^* representa la concentración de la especie electroactiva en la solución (mol/cm^3), *A* es el área electroactiva (cm^2), *D* es el coeficiente de difusión del ferricianuro de potasio (7.63x10^{-6} cm^2/s, (Zozki, 2007) y v es la velocidad de barrido (V/s). Graficando las corrientes de picos catódicas (I_{pc}) con respecto a las velocidades de barrido a la un medio ($v^{1/2}$) puede obtenerse, por regresión lineal, la pendiente de la recta, la cual es igual a:

$$m = (2.69 \times 10^5)n^{3/2} AC_0^* D_o^{1/2} \quad (3)$$

Como se puede observar, las áreas electroactivas son muy similares al área geométrica del carbón vitreo (ver tabla 7.3). En el caso de los electrodos de película MWCNTs♦ y MWCNTs*, que presenta una forma de tubos, se determinaron valores ligeramente mayores al área geométrica del CV (conductor) y para el caso del MWCNTs° se obtuvo un valor muy bajo. Debido a que el ferricianuro de potasio presenta un mecanismo de esfera externa, las áreas electroactivas de las películas son similares al área geométrica, excepto para el MWCNTs°.

Tabla 7.3 Valores de las áreas electroactivas de las diferentes películas de nanotubos de carbono y el carbón vítreo

Electrodos	Área electroactiva (cm^2)	Área geométrica (cm^2)
MWCNTs♦	0.1884	-
MWCNTs*	0.2019	-
MWCNTs°	0.0269	-
CV	0.169	0.168

Fuente: Elaboración Propia

Agradecimiento

D. A. Pantoja Velueta agradece a CONACyT por el financiamiento otorgado para realizar sus estudios de posgrado. Asimismo, a la Dra. Margarita Miranda Hernández y el Ing. Rogelio Morán Elvira por el apoyo técnico en las imágenes de SEM del IER-UNAM.

Conclusiones

En el presente estudio se planteó una metodología para evaluar películas de nanotubos de carbono multipared como soporte de partículas metálicas. Mediante SEM se describió la forma de tubos de diferentes tamaños de diámetro externo, siendo los MWCNTs sintetizados en el laboratorio con mayores tamaños. Con espectroscopia Raman se describieron las bandas del desorden, asociadas a deformaciones del material ocasionadas por el proceso de síntesis y funcionalización. Finalmente, la técnica de voltamperometría cíclica empleada en dos sistemas electrolíticos mostró que las películas MWCNTs♦ y MWCNTs* responden adecuadamente a un proceso de transferencia de carga de esfera externa, esto indica que pueden emplearse como material de electrodo, en cambio MWCNTs° mostró el proceso de transferencia de carga del ferricianuro de potasio lento debido a la presencia de los grupos funcionales. También, se determinaron las áreas electroactivas, las cuales son muy similares al área geométrica del carbón vítreo, esto debido a que la molécula del ferricianuro de potasio es muy grande y no permite interactuar con toda el área expuesta de las películas. Asimismo, las películas MWCNTs evaluadas en el sistema electrolítico en ausencia de especies electroactivas, mostraron la presencia de algunos grupos funcionales como la quinona/hidroquinona procedentes de los nanotubos de carbono. Por lo tanto, las películas MWCNTs♦ y MWCNTs* pueden aplicarse como electrodos para almacenamiento de energía o como soporte de partículas metálicas.

Referencias

Aboutalebi, H. S., Chidembo, T. A., Salari, M., Konstantinov, K., Wexler, D., Liu, K. H., & Dou, X. S. (2011). Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors. *Energy Environmental Science, 4*(5), 1855-1865.

Baishya, P., & Maji, K. T. (2016). Functionalization of MWCNT and their application in properties development of green wood nanocomposite. *Carbohydrate Polymers, 149*, 332-339.

Gangu, K. K., Maddila, & S., Jonnalagadda, B. S. (2019). A review on novel composites of MWCNTs mediated semiconducting materials as photocatalysts in water treatment. *Science of The Total Environment, 646*, 1398-1412.

Grądzka E. & Winkler K.(2017). *Carbon Nanotubes -Recent Progress*. http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71687

González Velázquez, V. J. (2015). Nanomateriales de carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones (tesis de doctorado). Universidad Carlos III de Madrid, España.

Hossain, S. Sk., Rahman, S.U., & Ahmed, S. (2014). Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide over CNT-Supported Nanoscale Copper Electrocatalysts. *Journal of Nanomaterials*, Article ID 374318, 10.

Javed, M., Abbas, S. M., Hussain, S., Siddiq, M., Han, D., & Niu, L. (2018). Amino-functionalized silica anchored to multiwall carbon nanotubes as hybrid electrode material for supercapacitors. *Materials Science for Energy Technologies, 1*(1), 70–76.

Jo E.H., Kim S. K., Chang H., Lee C., Park S.R., Choi J.H., Jang H.D. (2019). Synthesis of Multiwall Carbon Nanotube/Graphene Composite by an Aerosol. Process and its Characterization for Supercapacitors. *Aerosol and Air Quality Research, 19,* 449–454.

Kinoshita, K. (1988). *Carbon, Electrochemical and Physicochemical properties*. New York, USA: John Wiley & Sons

Li, W., Zheng, Y., Fu, X., Peng, J., Ren, L., Wang, P., & Song, W. (2013). Electrochemical Characterization of Multi-walled Carbon Nanotubes/ Polyvinyl Alcohol Coated Electrodes for Biological. Applications. *International journal of electrochemical science, 8*, 5738-5754.

Lu, Q., & Jiao, F. (2016). Electrochemical CO2 reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. *Nano Energy, 29*, 439-456. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.009

Malik, I. M., Malaibari, O. Z., Atieh, M., & Abussaud, B. (2016). Electrochemical reduction of CO to methanol over MWCNTs impregnated with Cu. *Chemical Engineering Science 152*, 468–477.

Murugan K., Gopal B., Shen-Ming C., Tse-Wei C., & Bih-Show L. (2019). *Scientific Reports (9)*, https://doi.org/10.1038/s41598-019-48999-0.

Shaikshavali, P., Madhusudana R. T., Palakollu, V. N., Karpoormath, R., Subba R. Y., Venkataprasad, G., Venu G. T., & Gopal P. (2019). Multi walled carbon nanotubes supported CuO-Au hybrid nanocomposite for the effective application towards the electrochemical determination of Acetaminophen and 4-Aminophenol. *Synthetic Metals, 252*, 29-39.

Torres, L. M., Gil, A. F., Galicia, L., & González, I. (1996). Understanding the Difference between Inner- and Outer-Sphere Mechanisms: An Electrochemical Experiment. *Journal of Chemical Education*, *73*(8), 808-810.

Ujjain, K. S., Bhatia, R., Ahuja, P., & Attri, P. (2015). Highly Conductive Aromatic Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube for Inkjet Printable High-Performance Supercapacitor Electrodes. *PLoS ONE, 10*(7), 1-12.

Xie, R., Zhou, L., Lan, C., Fan, F., Xie, R., Tan, H., Xie, T., & Zhao, L. (2018). Nanostructured carbon black for simultaneous electrochemical determination of trace lead and cadmium by differential pulse stripping voltammetry. *Royal Society Open Science. 5*(7), 1-10.

Zhang, C., Zhou, Y., Tang, L., Zeng, G., Zhang, J., Peng, B., Xie, X., Lai, C., Long, B., & Zhu, J. (2016). Determination of Cd^{2}+ and Pb^{2+} Based on Mesoporous Carbon Nitride/Self-Doped Polyaniline Nanofibers and Square Wave Anodic Stripping Voltammetry. *Nanomaterials, 6* (7), 1-12.

Zozki, G. C. (2007). *Handbook of Electrochemistry*. New Mexico, USA: Elsevier.

Capítulo 8 Revisión del estado del arte de celdas de combustible de membrana de intercambio de protones para aplicaciones móviles

Chapter 8 Review of the state of the art of proton exchange membrane fuel cells for mobile applications

CERVERA-CEBALLOS, María†*, RODRÍGUEZ-BLANCO, Marco A. y VAZQUEZ- ÁVILA, José L.

Universidad Autónoma del Carmen, Facultad de Ingeniería y Tecnología. Calle 56 No. 4 Esq. Avenida Concordia Col. Benito Juárez C.P. 24180 Cd. del Carmen, Campeche, México

ID 1er Autor: *María, Cervera-Ceballos* / **ORC ID**: 0000-0002-5830-0407, **Researcher ID Thomson**: P-7234-2019, **CVU CONACYT ID:** 166309

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

ID 2do Coautor: *José, Vazquez-Avila* / **ORC ID**: 0000-0002-9654-2431, **Researcher ID Thomson**: P-7994-2019; **CVU CONACYT ID**: 102415.

DOI: 10.35429/H.2019.1.71.83

*mcervera.mc@gmail.com

O. Benavides (Dir.). Ingeniería. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Campeche, 2019.

Resumen

En este trabajo se realiza una revisión de la literatura sobre las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones PEMFC en el que se presentan los subsistemas de control: subsistemas de reacción, térmico, de gestión del agua y electrónica de potencia. Con relación a lo anterior se hace mayor énfasis, por un lado, a las oportunidades de investigación de cada subsistema, y por otro lado a las estrategias de control que se han propuesto para evitar la falta de oxígeno y asegurar la eficiencia de la PEMFC. En este sentido, las estrategias van desde control de avance y retroalimentación, lógica difusa, redes neuronales, control adaptable, control predictivo y modos deslizantes, así mismo se describe las ventajas y desventajas de cada control con respecto a una aplicación móvil como lo puede ser un vehículo autónomo de pequeñas dimensiones que utiliza un motor de cd como elemento impulsor, conectado a un "stack" de PEMFC.

Celdas de combustible, Membrana de Intercambio de Protones, Estrategias de control, Relación de exceso de oxígeno

Abstract

In this work, a review of the literature of proton exchange membrane fuel cells PEMFC relating to various control subsystems such as reaction, thermal, water management and power electronics subsystems are presented. The research opportunities of subsystems and the control strategies that have been considered to avoid the oxygen starvation and ensure high efficiency of the PEMFC. The control strategies are forward and feedback control, fuzzy logic, neural networks, adaptive control, predictive control and sliding modes, as well as the advantages and disadvantages of each control concerning to a mobile application such as an autonomous vehicle of small dimensions that use a DC motor, connected to a PEMFC stack.

Fuel cells, Proton Exchange Membrane, Control strategies, Excess oxygen ratio, sliding modes

Introducción

Las celdas de combustible de hidrógeno son una de las tecnologías que han tomado gran interés en los últimos años ya que utilizan el hidrógeno como combustible para generar energía. Son fuentes de energías prometedoras y renovables con alta eficiencia energética y bajas emisiones (Hames et al, 2018), lo que las convierte en una alternativa en diversas aplicaciones, por ejemplo, en los vehículos eléctricos.

Existen diferentes tipos de celdas de combustible según el tipo de electrolito (Thounthong et al., 2005; Mebarki et al., 2016), celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC), celda de combustible de carbonato fundido (MCFC), celda de combustible de óxido sólido (SOFC) y celda de combustible de combustible alcalina (AFC) y celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), el tipo de celda va a depender de la aplicación de interés sin embargo, para lograr un correcto funcionamiento del sistema con celdas de combustible, satisfacer las demandas de carga, evitar daños a los componentes internos además de la reducción de costos y la mejora del rendimiento, se deben resolver distintos problemas de control. Los tres sistemas principales de control que se deben regular son: el suministro de aire/combustible, el suministro de agua y la gestión del calor (Zumoffen et al., 2010; Feroldi et al., 2006)).

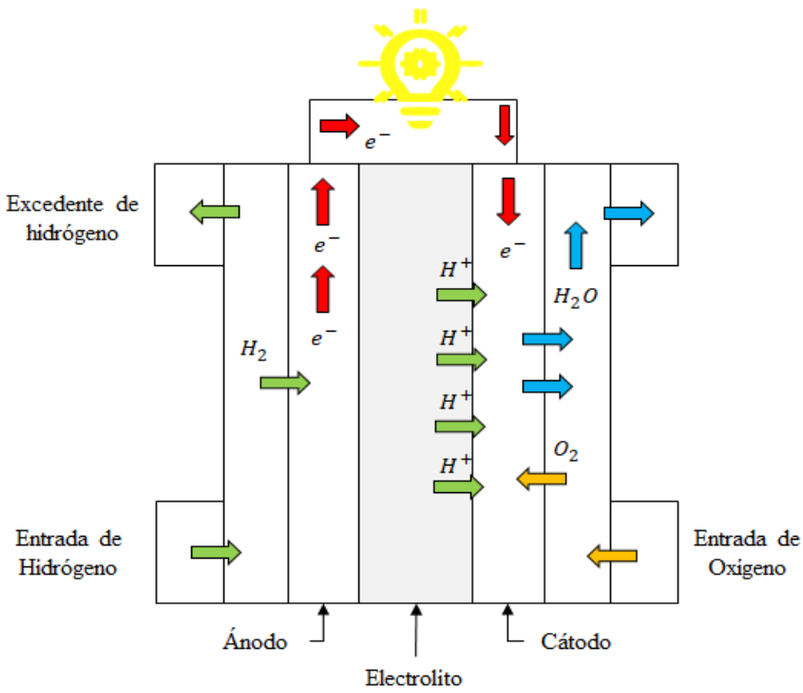
En este trabajo se presenta una revisión de la literatura de las celdas de combustibles y las estrategias de control que han sido propuestas para mejorar la eficiencia de la celda en aplicaciones móviles en donde se utiliza un vehículo autónomo de pequeñas dimensiones con un motor de CD como sistema impulsor.

Estructura básica y principio de funcionamiento de PEMFC.

En una celda de combustible, se produce electricidad mediante la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno formando agua. Tienen una gran similitud con las baterías clásicas porque ambas generan energía. Sin embargo, la energía eléctrica entregada por las baterías clásicas depende de los reactivos almacenados en ella, una vez que estos se terminen, dejará de producir electricidad teniendo que reemplazarla o recargarla. Por otro lado, las celdas de combustible entregan energía de forma constante mientras se les suministre combustible y oxígeno (Albarghot et al., 2017; Daud et al., 2017; Barbir, 2005).

La estructura básica de una celda de combustible (FC) está compuesta por dos electrodos, un ánodo por donde se suministra el hidrógeno y un cátodo en donde entra el oxígeno, los cuales se encuentran separados por un electrolito (ver figura 8.1).

Figura 8.1 Estructura de una celda de combustible



En el ánodo se oxida el hidrógeno separándose en electrones y protones. Los protones se trasladan al cátodo a través de la membrana, mientras que los electrones fluyen a través de un circuito externo, creando electricidad. En el cátodo se combinan los electrones procedentes del circuito externo y los protones que pasaron a través de la membrana con el oxígeno produciendo agua. La celda de combustible proporciona un voltaje muy pequeño, aproximadamente 0.7 V/celda dependiendo de las condiciones de operación y carga, para obtener mayor voltaje se apilan múltiples celdas en serie formando una pila o *stack* (en inglés) de celdas de combustible (Larminie et al., 2003). El voltaje total de la pila es el número de celdas multiplicado por el voltaje de celda promedio (Pukrushpan et al., 2004) Por otra parte, se puede utilizar un convertidor CD/CD como acondicionador de energía para elevar el voltaje de la celda de combustible (Somkun et al., 2015).

Tipos de celdas de combustible

Existen diferentes tipos de celdas de combustible que pueden ser elegidas dependiendo de su aplicación, por ejemplo, en los vehículos eléctricos o vehículos espaciales, usos portátiles y en las instalaciones fijas. Se clasifican según el tipo de electrolito que usan: *celda de combustible de membrana* de intercambio de *protones* (PEMFC), celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC), celda de combustible de carbonato fundido (MCFC), celda de combustible de óxido sólido (SOFC) y celda de combustible de combustible alcalina (AFC). En la Tabla 1 se muestran los diferentes tipos de celdas de combustible con respecto al el tipo de electrolito, la temperatura de operación, su aplicación y su eficiencia. (Gao et al., 2013; Cano, 1999).

Tabla 8.2 Tipos de celda de combustible

Tipo de celda	Electrolito	Temperatura de operación (°C)	Eficiencia (cogeneración)	Aplicaciones
PEMFC	Membrana de polímero conductora de protones	80	40% (70%)	Son adecuadas para aplicaciones en automóviles y otros vehículos espaciales.
PAFC	Ácido fosfórico	≈200	40% (80%)	Usadas en clínicas, hospitales, hoteles, edificios, escuelas, plantas eléctricas y terminales aeroportuarias.
MCFC	Carbonato fundido	600-800	45% (70%)	Aplicaciones estacionarias en servicios públicos y empresas, proporcionando energía primaria y energía de respaldo.
SOFC	Óxido sólido	800-1000	50% (80%)	Aplicaciones de potencia, incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial
AFC	Solución de Hidróxido de potasio diluido.	60-250	60%	Aeroespacial. Militar

Algunas ventajas y desventajas de los diferentes tipos de celdas de combustible se mencionan en la Tabla 2 (

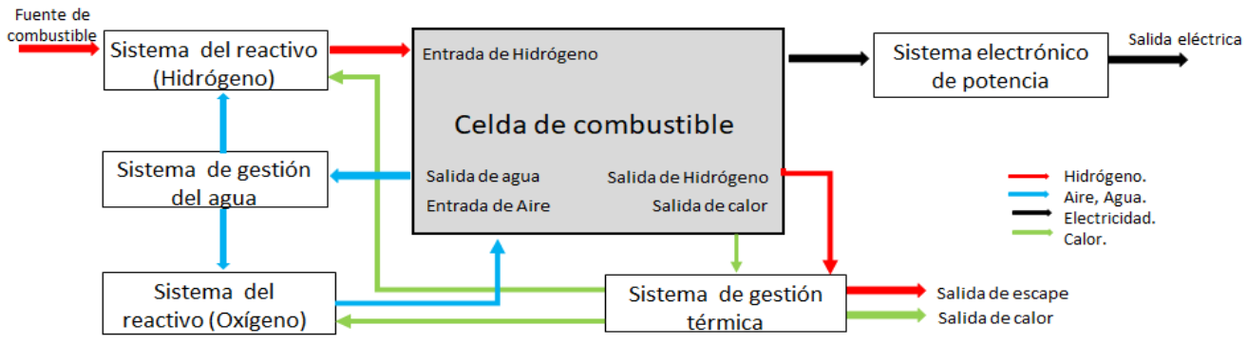
Tabla 8.2 Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de celdas

Tipo de celda	Ventajas	Desventajas
PEMFC	- Funciona a bajas temperaturas. - El manejo y el ensamblaje son menos complejos que en los otros tipos de celdas. - Utilizan un electrolito no corrosivo. - Puedan utilizar el aire atmosférico. - Emplean un electrolito sólido y seco, por lo que elimina la manipulación de líquidos y los problemas de reabastecimiento. - Alta tensión, intensidad de corriente y densidad. - Buena tolerancia a la diferencia de presión de los reactivos.	- Baja tolerancia a las partículas de azufre. - Necesitan unidades de humidificación de gases reactivos. - La temperatura baja dificulta la gestión térmica, especialmente a densidades de corriente muy altas. - La gestión del agua es otro desafío ya que se debe garantizar una hidratación suficiente del electrolito y evitar la inundación.
PAFC	- Pueden usar aire directamente de la atmósfera. - Mientras trabajan a temperatura media, pueden utilizar el calor residual para la cogeneración. - Utilizan un electrolito con características estables y baja volatilidad.	- Electrolito líquido, corrosivo. - Permiten la entrada de agua que puede diluir el electrolito ácido. - Son grandes y pesadas. - Deben alcanzar una cierta temperatura antes de comenzar a trabajar. - Materiales costosos en la celda.
MCFC	- Alta eficiencia - No se necesitan electrocatalizadores caros. - Residuos de calor de alta calidad para la cogeneración.	- Requiere materiales resistentes a la corrosión. - Intolerancia al azufre. - Electrolito muy corrosivo.
SOFC	- Las reacciones químicas son muy rápidas. - Tienen una alta eficiencia. - Trabajan en densidades de corriente superiores a las celdas de combustible de carbonato fundido. - El electrolito es sólido. - Los materiales utilizados son modestos en costo. - La alta temperatura de operación permite el uso de la mayor parte del calor residual para cogeneración.	- Intolerancia moderada al azufre. - No es una tecnología madura. - La alta temperatura de operación impone severas restricciones en la selección de materiales y resulta en procesos de fabricación difíciles.
AFC	- Trabajan a baja temperatura - Tienen un comienzo rápido. - Alta eficiencia - No tienen problemas de corrosión. - Operación simple. - Bajo peso y volumen.	- Intolerantes al CO_2. - El oxidante debe ser oxígeno puro o aire libre de CO_2. - El combustible debe ser hidrógeno puro. - Electrolito líquido. - Tienen una vida relativamente corta.

Componentes auxiliares

Para que la celda de combustible tenga un funcionamiento adecuado se requiere de subsistemas auxiliares (Kunusch et al., 2012). En la figura 8.2 se muestra el diagrama esquemático de una PEMFC en donde se observan los subsistemas de reactivos (hidrógeno y oxígeno), el subsistema de gestión del agua, el subsistema de gestión térmica y el subsistema de gestión de la energía.

Figura 8.2 Diagrama esquemático del sistema PEMFC



Fuente de consulta (Daud et al., 2017)

a. Subsistema de gestión del agua

Este se encarga de regular el uso de agua en el sistema. Se encarga de la humidificación de los gases reactivos para mantener la membrana de la celda de combustible hidratada. Las membranas secas y las celdas de combustible inundadas causan altas pérdidas de polarización. Se puede producir una caída del voltaje del 20 al 40% si no hay un control de humidificación adecuado (Biichi et al., 1997).

b. Subsistema de gestión térmica

Este subsistema se requiere para mantener una temperatura óptima en la celda de combustible. Una temperatura muy alta puede dañar la membrana de la celda. Además, si la temperatura no es uniforme puede causar variaciones en las velocidades de reacción electroquímica, afectar la evaporación y condensación del agua en los gases reactivos (Daud et al., 2017).

c. Subsistema de gestión de energía

El subsistema de energía es necesario para cumplir con los requisitos de carga. Se pueden emplear convertidores elevadores o reductores CD/CD para proporcionar valores de voltaje específicos. Así como un convertidor CD/CA para convertir la corriente continua CD a una corriente alterna CA con frecuencia variable, entre otros dispositivos.

d. Subsistema de reactivos.

La celda de combustible se alimenta por hidrógeno y oxígeno. El objetivo de este subsistema es suministrar los reactivos a la celda de combustible. El hidrógeno puede ser entregado a partir de un tanque de hidrógeno presurizado mientras que el suministro de oxígeno utiliza un compresor, un soplador o un tanque de aire comprimido. Algunos problemas en el subsistema son: la falta de presión de combustible u oxígeno para suministrar las diferentes demandas de carga que pueden requerirse lo que provoca una caída de voltaje. Si existe una escasez de reactivos los materiales de la celda podrían dañarse (Garcia et al., 2010). En la literatura se propone regular la cantidad de exceso de oxígeno para evitar la falta de oxígeno.

Control de las celdas de combustible

Control en el suministro de oxígeno

El control en el suministro de aire de una celda de combustible PEM ante diferentes cambios en la demandada de carga es importante para garantizar un buen funcionamiento dinámico y prevenir la falta de oxígeno. La cantidad de oxígeno baja cuando la corriente demandada por la carga aumenta, esto causa caídas de voltaje, además puede dañar la membrana y reducir la eficiencia del sistema FC. A este fenómeno se le conoce mayormente como *oxygen starvation*.

Una manera eficiente de garantizar el nivel adecuado de oxígeno es regulando la *relación de exceso de oxígeno* λ_{O_2}, (Zumoffen, et al., 2010; Pukrushpan et al., 2009; Glazer et al., 2013) definida como:

$$\lambda_{O_2} = \frac{W_{O_2,\text{in}}}{W_{O_2,\text{reacted}}} \tag{1}$$

Donde $W_{O_2,\text{in}}$ es el flujo de oxígeno ingresado en el cátodo que depende del flujo de aire liberado por el compresor y $W_{O_2,\text{reacted}}$ es el flujo consumido debido a la reacción electroquímica que está relacionado con la corriente total de pila I_{st}. A partir de las ecuaciones (2) y (3) se realizar el cálculo de $W_{O_2,\text{in}}$ y $W_{O_2,\text{reacted}}$ considerando un valor óptimo para λ_{O_2} igual a 2 (Pukrushpan et al., 2009). El flujo de oxígeno que entra en el cátodo se calcula como:

$$W_{O_2,\text{reacted}} = M_{O_2}\frac{nI_{st}}{4F} \tag{2}$$

Donde $M_{O_2} = 32 \times 10^{-3}\, Kg/mol$ es la masa molar de oxígeno, n es el número de celdas y $F = 96{,}485\, C/mol$es la constante de Faraday. El cálculo del flujo de oxígeno de entrada se obtiene a partir de:

$$W_{O_2,\text{in}} = W_{a,in}x_{O_2,in} \tag{3}$$

Siendo $x_{O_2,in}$ la fracción de masa del oxígeno y $W_{a,in}$ el flujo másico del aire seco en la entrada del cátodo, determinadas por las ecuaciones (4) y (5).

$$x_{O_2,in} = \frac{y_{O_2,in}M_{O_2}}{y_{O_2,in}M_{O_2} + (1-y_{O_2,in})M_{N_2}} \tag{4}$$

Donde $M_{N_2} = 28 \times 10^{-3}\, Kg/mol$ es la masa molar de nitrógeno y $y_{O_2,in} = 0.21$ es la fracción molar de oxígeno.

$$W_{a,in} = \frac{1}{1+\omega_{ca,in}} \tag{5}$$

Donde la relación de humedad $\omega_{ca,in}$ está definida por:

$$\omega_{ca,in} = \frac{M_v}{M_{a,in}}\frac{P_{v,in}}{P_{a,in}} \tag{6}$$

Donde $M_v = 18.02 \times 10^{-3}\, Kg/mol$ es la masa molar de vapor, $P_{v,in}$ la presión del vapor, la presión del aire seco es $P_{a,in}$ y la masa molar del aire de entrada $M_{a,in}$ se obtiene de:

$$M_{a,in} = y_{O_2,in}M_{O_2} + \left(1 - y_{O_2,in}\right)M_{N_2} \tag{7}$$

$$P_{v,in} = \Phi_{in}P_{sat}(T_{in}) \tag{8}$$

$$P_{a,in} = P_{in} - P_{v,in} \tag{9}$$

$P_{sat}(T_{in})$ representa la presión de saturación del vapor con respecto a la temperatura de entrada $T_{in} = 298.15K$, dicha presión puede ser obtenida de las tablas de saturación del vapor presentadas en (Sonntaget al., 1998) y Φ_{in} denota la humedad relativa del aire en la entrada considerada igual a 1. La presión en la entrada del cátodo P_{in} se obtiene de (Garcia et al., 2010):

$$P_{in} = 1.0033 + 2.1 \times 10^{-4} W_{a,in} - 475.7 \times 10^{-6} I_{st} \quad (10)$$

Estrategias de control aplicadas para las celdas de combustible

Para mejorar la eficiencia de la celda de combustible se han aplicado diversas estrategias de control, entre ellas, control de avance y retroalimentación, control adaptable, control predictivo, lógica difusa, redes neuronales y modos deslizantes. A continuación, se mencionan algunos trabajos que se han realizado.

Control de avance y retroalimentación y PID

En (Pukrushpan et al, 2002) se diseñó un observador basado en control de adelanto (feedforward) y retroalimentación (feedback). El objetivo fue controlar el voltaje de entrada del motor de compresor para regular el oxígeno del cátodo y lograr la potencia deseada. Presentaron un modelo dinámico no lineal usando principios de mecánica de fluidos electroquímicos y termodinámicos en el que se enfocan en el comportamiento dinámico asociado con la presión y el flujo del reactivo, postergando la dinámica asociada con la regulación de la temperatura y la disipación del calor. Posteriormente, usaron el control de avance para controlar el voltaje del compresor según la corriente extraída de la pila de celdas de combustible y para aumentar la robustez del controlador contra la incertidumbre en las condiciones ambientales y el envejecimiento del dispositivo, se agrega el control de retroalimentación. Luego, en (Woo et al, 2007) propusieron un control de retroalimentación PID para regular la potencia de salida de una celda de combustible PEM limitando la alimentación de hidrógeno que se realizó variando la resistencia interna del conjunto de membrana y electrodo. Mencionan que este tipo de regulación podría utilizarse en los sistemas de celdas de combustible pequeñas donde el reciclaje de hidrógeno sin reaccionar puede ser poco práctico.

Control Predictivo

Se han utilizado estrategias de control predictivo basado en modelos (MPC) para mejorar el control de la falta de combustible y maximizar la eficiencia de la PEMFC. Por ejemplo, en (Bordons et al., 2006) analizaron los posibles objetivos de control: seguimiento de un voltaje de salida deseado, evitación la falta de reactivos y maximizar de la eficiencia, por lo que diseñaron una solución de control basada en control predictivo de modelo restringido (MPC). Las restricciones que consideraron fueron: el voltaje del compresor y la relación de exceso de oxígeno y consideraron como perturbación medible la corriente de carga. Señalan que este tipo de control puede operar el proceso de tal manera que se puedan cumplir múltiples y cambiantes criterios operativos en presencia de cambios en las características del proceso y que puede anticipar violaciones de restricciones y corregirlas de manera adecuada. Sugieren el uso de dispositivos de almacenamiento como baterías o ultracapacitores para mejorar la etapa transitoria. Más tarde, en (Arce et al., 2007)) desarrollaron un controlador predictivo explícito restringido para regular el flujo de aire que actúa sobre el voltaje de la bomba de aire. Concluyeron que esta formulación reduce el tiempo de ejecución y permite la implementación de controladores predictivos en tiempo real. Como trabajo futuro proponen incluir el punto de operación como parámetro porque esto permitiría el uso de este controlador en un esquema de control adaptativo con una carga computacional muy baja.

Lógica difusa

En comparación con el control predictivo, la estrategia de lógica difusa no necesita un modelo matemático preciso del sistema a controlar. Además, presenta tiempos de respuesta menores que con el control PID. En (Tekin et al., 2007) describieron los modelos validados experimentalmente de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones de 5 kW. El objetivo principal fue estudiar uno de los problemas que se deben superar para los sistemas de celdas de combustible integradas: su optimización de energía. Propusieron dos controladores difusos para el circuito de suministro de aire y la estrategia de gestión de energía.

Mediante la identificación recursiva de mínimos cuadrados realizaron la caracterización del sistema para tener en cuenta los parámetros no lineales de la celda de combustible. Diseñaron un controlador difuso en tiempo real para el control del flujo en el cátodo. La coincidencia de identificación del sistema fue superior al 96% para el algoritmo de identificación de cuarto orden, lo que permitió que se construyera un modelo preciso de la respuesta dentro de Simulink, permitiendo que los parámetros iniciales del controlador difuso se diseñaran y probaran antes de la implementación real (Williams et al., 2008)).

Otro artículo propone el uso de tres estrategias de control: controlador PI, controlador FL y PI autoajustable basado en FL para la regulación de la velocidad del motor de CD y el control de combustible para la FC (Alnaib et al., 2018). Los resultados de la simulación mostraron que la respuesta de velocidad del motor de CD controlado por el controlador PI de autoajuste basado en FL mejoró el rendimiento (tiempo de subida, tiempo de establecimiento y error de estado estable) en comparación con el controlador PI típico, y FL. Mencionan que los controladores PI no pueden proporcionar una solución precisa y que para sistemas complejos no lineales el controlador FL puede ofrecer un alto rendimiento y superar las incertidumbres.

Redes neuronales

Para mejorar el rendimiento del sistema, optimizar y analizar los sistemas de celdas de combustible, proponen un enfoque inteligente mediante el uso del método Quasi-Newton del algoritmo de redes neuronales Levenberg-Marquardt y del algoritmo de avance Bayesiano, que constituye el controlador dinámico de redes neuronales (DNN). Los resultados de la simulación demuestran que el esquema de control dinámico de la red neuronal basado en el modelo es apropiado para el control. Comentan que el controlador difuso se puede reemplazar fácilmente por el controlador DNN, ya que ambos controles se basan en el principio de mapeo no lineal de entrada-salida (Hatti et al., 2009).En (Almeida et al., 2003) presentaron un enfoque de controlador de articulación por modelo de cerebelo paramétrico (P-CMAC), una estructura neural derivada del algoritmo CMAC de Albus y los sistemas de inferencia difusos paramétricos de Takagi-Sugeno-Kang. Propusieron un nuevo enfoque para diseñar sistemas de control óptimo neural (NOC) utilizando en P-CMAC para controlar el voltaje de salida de una celda de combustible de membrana de intercambio de portones. Se expusieron los resultados del comportamiento del voltaje PEM-FC en diferentes condiciones de carga, para demostrar la efectividad del algoritmo NOC.

Control adaptable

También se ha propuesto algunas estrategias con control adaptable. En (Zhang et al., 2008)) propusieron un algoritmo de control adaptativo para estabilizar dinámicamente la relación de exceso de oxígeno alrededor de un nivel óptimo. Los parámetros se estimaron utilizando un algoritmo de identificación de mínimos cuadrados El control adaptativo propuesto se evalúa en un banco de pruebas. Otro trabajo se muestra en (Williams et al., 2008)) en donde realizaron el modelado y la implementación en tiempo real del control de flujo de celdas de combustible PEM.

Utilizaron LabVIEW para la identificación de sistemas en línea y tener en cuenta las características no lineales y variables en el tiempo. Con base en este proceso de identificación, implementaron el controlador PID de autoajuste de LabVIEW en tiempo real. La efectividad aparente del control PID de autoajuste en la identificación de los parámetros de control para adaptarse de acuerdo con la dinámica cambiante del sistema, sigue siendo más lenta e inexacta o desfasada en el tiempo (Daud et al., 2017). Para el 2010, ver por ejemplo (Zumoffen et al., 2016), se analizó el comportamiento de un sistema de celdas de combustible bajo un control predictivo adaptativo con filtro robusto. Este control fue diseñado para controlar el voltaje del motor del compresor, especialmente pensado para lograr una mejor eficiencia y para mantener el nivel necesario de oxígeno en el cátodo para evitar cortocircuitos y daños en la membrana de la celda.

Un convertidor CD/CD se conectó al motor eléctrico. Se utilizó como un actuador en un circuito de control en cascada para regular la salida del par de un motor eléctrico de DC con un controlador PI.

Control por modos deslizantes

En (Garcia et al., 2010) diseñaron un controlador por modos deslizantes (SMC) para regular la relación de exceso de oxígeno mediante la manipulación del flujo de aire considerando como perturbación los cambios de carga. El modelo empleado se obtuvo a partir de los datos de entrada/salida del sistema. Este control fue propuesto porque puede operar de manera eficiente bajo todas las demandas de carga posibles que la celda de combustible debe satisfacer. Esto se hace sin aumentar el esfuerzo computacional del controlador, no requiere un hardware o software en particular para su implementación. Seguidamente, en (Kunusch et al., 2013) presentaron un control en cascada del *motocompresor* de una celda de combustible (PEMFC) para mantener la relación de exceso de oxígeno entre 2 y 2.4. La estrategia se basó en una configuración en cascada de dos controladores de modo deslizante de segundo orden con *Super Twisting*. El controlador tenía dos lazos de control: un lazo externo realizaba un control de la relación de exceso de oxígeno, generando el flujo de aire del compresor de referencia; y uno para el lazo interno el cual controlaba el voltaje del *motocompresor*, utilizando un segundo control por modos deslizantes de segundo orden SOSMC.

También diseñaron un controlador *Super Twisting* utilizando un modelo no lineal de séptimo orden de una estación de prueba de celdas de combustible de laboratorio, para el suministro de oxígeno. Además, presentaron un análisis de la estabilidad basada en Lyapunov. La estrategia de control propuesta se implementa con éxito en el banco de pruebas de laboratorio. Los resultados fueron satisfactorios, en relación con el comportamiento dinámico, la regulación del oxígeno y la robustez frente a las incertidumbres del modelo. Como principales ventajas de este control, se mencionó lo siguiente: robustez ante parámetros de incertidumbre del modelo y perturbaciones externas de carga; estructura del controlador simple de diseñar y ajustar, bajo esfuerzo computacional en tiempo real. En otro trabajo (Derbeli et al., 2017), se aplicó un algoritmo *Super Twisting* de segundo orden en el convertidor de CD / CD para mejorar y optimizar la eficiencia del sistema de la celda de combustible (PEMFC) y reducir la vibración. El algoritmo propuesto fue capaz de estabilizar el sistema de potencia PEMFC en todo el rango operativo en presencia de variaciones significativas en la potencia de carga y el voltaje de suministro.

Además, un controlador de modo deslizante de alto orden (HOSM) fue propuesto en (Pilloni et al., 2015) para el control de realimentación de salida basado en observador para regular la relación de exceso de oxígeno de una PEMFC empleando como variable de entrada el voltaje del *motocompresor*. Los resultados de las simulaciones analizados muestran un desempeño satisfactorio del enfoque propuesto. Para la regulación de la presión en los lados del ánodo y el cátodo de la PEMFC, en (Matraji et al., 2012) plantearon un controlador con entradas múltiples y de salidas múltiples (MIMO) de segundo orden basado en *Super Twisting*.

El controlador no lineal resultante es robusto y garantiza el rendimiento en cualquier punto de equilibrio y bajo incertidumbre paramétrica del modelo. Los resultados de la simulación muestran que el controlador propuesto tiene una buena respuesta transitoria bajo variaciones de carga. En la tabla 8.3 se muestra un breve resumen de cada trabajo realizado con diferentes estrategias de control.

Tabla 8.3 Resumen de las estrategias de control

Tipo de controlador	Objetivo de control	Variables manipuladas	Perturbación	Ref.
Control de adelanto (feedforward) y retroalimentación (feedback)	Regular el oxígeno del cátodo y lograr la potencia deseada	Voltaje del compresor	Corriente	(Pukrushpan et al., 2002)
Control de retroalimentación PID	Regular la potencia de salida de una celda de combustible PEM limitando la alimentación de hidrógeno	Resistencia interna del conjunto de membrana y electrodo	Cambios en la carga	(Woo et al., 2007)
Control predictivo de modelo restringido (MPC)	Seguimiento de un voltaje de salida deseado, evitación la falta de reactivos y maximizar de la eficiencia	Voltaje del compresor y la relación de exceso de oxígeno	Corriente de carga	(Bordons et al., 2006)
Controlador predictivo explícito restringido	Seguimiento de un voltaje de salida deseado, evitación la falta de reactivos y maximizar de la eficiencia	Voltaje de la bomba de aire y la relación de exceso de oxígeno	Corriente de carga	(Arce et al., 2007)

Dos controladores de lógica difusa	Optimización de energía	Flujo de aire interno y determinación del punto de ajuste del flujo de aire.	Demanda de potencia	(Tekin et al., 2007)
Lógica difusa	Control del flujo en el cátodo	Flujo de aire	Demanda de potencia	(Williams et al., 2008)
PI autoajustable basado en lógica difusa	Regulación de la velocidad del motor de CC y el control de combustible para la FC	Velocidad del motor y porcentaje de hidrógeno	Cambios de carga	(Alnaib et al., 2018)
Red neuronal dinámica	Obtener un modelo de control eficiente para mejorar el rendimiento del sistema, optimizar y analizar los sistemas de FC	----	Variaciones de potencia	(Hatti et al., 2009)
Controlador de articulación por modelo de cerebelo paramétrico (P-CMAC)	Controlar el voltaje de salida de una PEMFC	----	Cambios de carga	(Almeida et al., 2003)
Control adaptable	Estabilizar dinámicamente la relación de exceso de oxígeno	Flujo de aire	----	(Zhang et al., 2008)
PID de autoajuste	Modelar e implementar en tiempo real del control de flujo de celdas de combustible PEM	Estequiometria del flujo	Demanda de potencia	(Williams et al., 2008)
Control predictivo adaptable con filtro robusto.	Controlar el voltaje del motor del compresor para lograr una mejor eficiencia y para mantener el nivel necesario de oxígeno en el cátodo.	Voltaje del compresor	Cambios de carga	(Zumoffen et al., 2010)
Controlador por modos deslizantes	Regular la relación de exceso de oxígeno	Manipulación del flujo de aire	Cambios de carga	(Garcia et al., 2010)
Controladores de modo deslizante de segundo orden por *Super Twisting*	Mantener la relación de exceso de oxígeno	Voltaje del compresor	Demanda de corriente	(Matrahi et al., 2011)
Controlador *Super Twisting*	Optimizar la conversión de energía de la FC, maximizando la potencia neta generada manteniendo la estequiometria de oxígeno	Flujo de masa de aire que ingresa al cátodo	Cambios en la demanda de corriente	(Kunusch et al., 2013)
Super Twisting de segundo orden en el convertidor de CC / CC	Mejorar y optimizar la eficiencia del sistema de la celda de combustible (PEMFC) y reducir la vibración	PWM del convertidor de CD/CD	Cambios de carga	(Derbelli et al., 2017)
Controlador de modo deslizante de alto orden	Control de realimentación de salida basado en observador para regular la relación de exceso de oxígeno	Voltaje del compresor	Corriente de carga	(Pilloni et al., 2015)
Controlador de entrada múltiple y salida múltiple (MIMO) de segundo orden basado en *Super Twisting*	Regulación de la presión en el ánodo y el cátodo de la PEMFC	Presión ánodo y el cátodo de la PEMFC	Cambios de carga	(Matraji et al., 2012)

Agradecimiento

Este trabajo fue financiado por la Universidad Autónoma del Carmen UNACAR y por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT de México.

Conclusiones

La eficiencia de la celda de combustible depende de la optimización de diversos factores, por lo que, una buena estrategia de control puede mejorar el rendimiento y evitar daños a los componentes internos además de la reducción de costos. Por lo tanto, el enfoque de la revisión propuesta está orientada a las estrategias de control del sistema PEMFC: control de avance y retroalimentación, lógica difusa, redes neuronales, control adaptable, control predictivo y modos deslizantes.

En la literatura se han utilizado diversas estrategias de control predictivo para evitar la falta de reactivos y maximizar de la eficiencia de la PEMFC, porque este tipo de control puede operar aun en presencia de cambios en las características del proceso y anticipar violaciones de restricciones y corregirlas, sin embargo, se necesita conocer el modelo dinámico preciso del sistema y un alto esfuerzo computacional, lo que dificulta su aplicación.

El control de lógica difusa (FLC), ha sido implementado para la regulación de la velocidad del motor de CD y el control de combustible para la FC, en donde los resultados fueron satisfactorios, pero FLC necesita una gran cantidad de cálculos para tener una mayor precisión en el control. También, se han utilizado redes neuronales para mejorar el rendimiento del sistema, optimizar y analizar los sistemas de PEMFC obteniendo un control apropiado, no obstante, este control puede ser complejo para tareas grandes. Una técnica como control predictivo adaptable con filtro robusto ha demostrado ser el control más adecuado porque puede operar eficientemente ante cambios en la demanda de potencia exigida por el motor, a pesar de ello, su aplicación puede resultar compleja por los cálculos requeridos aumentando el esfuerzo computacional. Por otra parte, el control por *modos deslizantes* ha sido estudiado para regular la relación de exceso de oxígeno considerando como perturbación los cambios de carga, este tipo de control tiene como gran ventaja que es un esquema muy simple de implementar con propiedades de robustez, además de que no requiere de grandes cálculos computacionales, lo que lo hace factible para futuras aplicaciones móviles comerciales por su simplicidad práctica de implementación.

Referencias

Albarghot, M., Alkarrami, F., O'Young, S., & Rolland, L. (2017, October). Comparison between experimental results and simulation of a fuel cell powered DC motor using PID controller. In Electrical Power and Energy Conference (EPEC), 2017 IEEE (pp. 1-5). IEEE.

Almeida, P. E., & Simoes, M. G. (2003, October). Neural optimal control of PEM-fuel cells with parametric CMAC networks. In 38th IAS Annual Meeting on Conference Record of the Industry Applications Conference, 2003. (Vol. 2, pp. 723-730). IEEE.

Alnaib, A. M. I., Sultan, N. S., & Mahmood, O. T. (2018). Design a fuel cell-based drive dc motor for an electric vehicle applications. International Journal of Engineering & Technology, 7(4), 2081-2087.

Andújar, J. M., & Segura, F. (2009). Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. Renewable and sustainable energy reviews, 13(9), 2309-2322.

Arce, A., Ramírez, D. R., Del Real, A. J., & Bordons, C. (2007, December). Constrained explicit predictive control strategies for PEM fuel cell systems. In 2007 46th IEEE conference on decision and control (pp. 6088-6093). IEEE.

Barbir, F. (2005). Pem fuel cells: Theory and practice. ELSEVIER.

Biichi, F. and Srinivasan, S. (1997). Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases. Journal of Electrochemical Society.

Bordons, C., Arce, A., & Del Real, A. J. (2006, June). Constrained predictive control strategies for PEM fuel cells. In 2006 American Control Conference (pp. 6-pp). IEEE.

Cano, U. (1999). Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. Boletín iee.

Daud, W. R. W., Rosli, R. E., Majlan, E. H., Hamid, S. A. A., Mohamed, R., & Husaini, T. (2017). PEM fuel cell system control: A review. Renewable Energy, 113, 620-638.

Derbeli, M., Farhat, M., Barambones, O., & Sbita, L. (2017). Control of PEM fuel cell power system using sliding mode and super-twisting algorithms. International journal of hydrogen energy, 42(13), 8833-8844.

Feroldi, D., Serra, M., & Riera, J. (2006). Control de sistemas basados en pilas de combustible tipo PEM. Cataluña: Universidad Politécnica de Cataluña.

Gao, F., Blunier, B., & Miraoui, A. (2013). Proton exchange membrane fuel cells modeling. John Wiley & Sons.

Garcia-Gabin, W., Dorado, F., & Bordons, C. (2010). Real-time implementation of a sliding mode controller for air supply on a PEM fuel cell. Journal of process control, 20(3), 325-336.

Glazer, M. N., Oprean, I. M., & Băţăuş, M. V. (2013). Modeling and Analysis of a Fuel Cell Hybrid Vehicle. In Proceedings of the FISITA 2012 World Automotive Congress (pp. 847-858). Springer, Berlin, Heidelberg.

Hames, Y., Kaya, K., Baltacioglu, E., & Turksoy, A. (2018). Analysis of the control strategies for fuel saving in the hydrogen fuel cell vehicles. International Journal of Hydrogen Energy.

Handbook, F. C. (2004). EG&G technical services. Inc., Albuquerque, NM, DOE/NETL-2004/1206, 1-10.

Hatti, M., & Tioursi, M. (2009). Dynamic neural network controller model of PEM fuel cell system. International Journal of Hydrogen Energy, 34(11), 5015-5021.

Kunusch, C., Puleston, P. F., Mayosky, M. A., & Fridman, L. (2013). Experimental results applying second order sliding mode control to a PEM fuel cell based system. Control Engineering Practice, 21(5), 719-726.

Kunusch, C., Puleston, P., & Mayosky, M. (2012). Sliding-Mode control of PEM fuel cells. Springer Science & Business Media.

Larminie, J., Dicks, A., & McDonald, M. S. (2003). Fuel cell systems explained. Chichester, UK: J. Wiley.

Matraji, I., Laghrouche, S., & Wack, M. (2011, December). Cascade control of the moto-compressor of a PEM fuel cell via second order sliding mode. In 2011 50th IEEE Conference on Decision and Control and European Control Conference (pp. 633-638). IEEE.

Matraji, I., Laghrouche, S., & Wack, M. (2012). Pressure control in a PEM fuel cell via second order sliding mode. international journal of hydrogen energy, 37(21), 16104-16116

Mebarki, N., Rekioua, T., Mokrani, Z., Rekioua, D., & Bacha, S. (2016). PEM fuel cell/battery storage system supplying electric vehicle. International Journal of Hydrogen Energy, 41(45), 20993-21005.

Pilloni, A., Pisano, A., & Usai, E. (2015). Observer-based air excess ratio control of a PEM fuel cell system via high-order sliding mode. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 62(8), 5236-5246.

Pukrushpan, J. T., Stefanopoulou, A. G., & Peng, H. (2002, May). Modeling and control for PEM fuel cell stack system. In Proceedings of the American Control Conference (Vol. 4, pp. 3117-3122).

Pukrushpan, J. T., Stefanopoulou, A. G., & Peng, H. (2004). Control of fuel cell power systems: principles, modeling, analysis and feedback design. Springer Science & Business Media.

Somkun, S., Sirisamphanwong, C., & Sukchai, S. (2015). A DSP-based interleaved boost DC–DC converter for fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy, 40(19), 6391-6404.

Sonntag, R. E., Borgnakke, C., Van Wylen, G. J., & Van Wyk, S. (1998). *Fundamentals of thermodynamics* (Vol. 6). New York: Wiley.

Tekin, M., Hissel, D., Pera, M. C., & Kauffmann, J. M. (2007). Energy-management strategy for embedded fuel-cell systems using fuzzy logic. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 54(1), 595-603.

Thounthong, P., Raël, S., Davat, B., & Sadli, I. (2006, June). A control strategy of fuel cell/battery hybrid power source for electric vehicle applications. In Power Electronics Specialists Conference, 2006. PESC'06. 37th IEEE (pp. 1-7). IEEE.

Williams, J. G., Liu, G. P., Thanapalan, K., & Rees, D. (2008). Design and implementation of on-line self-tuning control for PEM fuel cells. World Electric Vehicle Journal, 2(4), 242-252.

Williams, J. G., Liu, G., Chai, S., & Rees, D. (2008). Intelligent control for improvements in PEM fuel cell flow performance. International Journal of Automation and Computing, 5(2), 145-151.

Woo, C. H., & Benziger, J. B. (2007). PEM fuel cell current regulation by fuel feed control. Chemical engineering science, 62(4), 957-968.

Zhang, J., Liu, G., Yu, W., & Ouyang, M. (2008). Adaptive control of the air flow of a PEM fuel cell system. Journal of Power Sources, 179(2), 649-659.

Zumoffen, D., & Basualdo, M. (2010). Advanced control for fuel cells connected to a DC/DC converter and an electric motor. Computers & Chemical Engineering, 34(5), 643-655.

Capítulo 9 El plasma no térmico como agente de cambio de la concentración de iones Hidrógeno [H^+], presentes en la solución acuosa del colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 %

Chapter 9 The non-thermal plasma as an agent for changing the concentration of hydrogen ions [H^+], present in the aqueous solution of the Green Blue Dye Doracryl X5GS 200%

ALARCÓN-HERNÁNDEZ, Fidel Benjamín†*, FUENTES-ALBARRÁN, María del Carmen, GADEA-PACHECO, José Luis y CAÑETE-CABRERA, Víctor Aristeo

Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc. Av. Nicolás Bravo s/n, Parque Industrial Cuautla, C.P. 62717 Xalostoc, Ayala, Morelos, México.

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

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

ID 2do Coautor: *José Luis, Gadea-Pacheco* / **ORC ID:** 0000-0001-9341-9289, **CVU CONACYT ID:** 160429

ID 3er Coautor*: Víctor Aristeo, Cañete-Cabrera* / **ORC ID:** 0000-0001-9341-9289, **CVU CONACYT ID:** 160429

DOI: 10.35429/H.2019.1.84.93

F. Alarcón, M. Fuentes, J. Gadea y V. Cañete

*honorato@uaem.mx

O. Benavides (Dir.). Ingeniería. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Campeche, 2019.

Resumen

Se evaluó el cambio de la concentración de iones hidrógeno [H+] presentes en la solución acuosa del colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 % (concentración de 20 mg/L), durante su exposición a un plasma no térmico a presión atmosférica (760 Torr) y a baja presión (10 Torr). El tiempo de exposición al plasma fue de 250 minutos. Se consideraron cuatro condiciones diferentes de generación del plasma no térmico (15, 20, 25 y 30 mA) a un voltaje de 2000 V. Se comparan los resultados del cambio de concentración de iones hidrógeno [H+] en la solución en estudio a presión atmosférica, a baja presión y los cambios generados bajo las mismas condiciones en agua destilada sin contaminante. En general, los valores de pH de la solución acuosa del colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 % y del agua destilada, ambos a presión atmosférica; tienen un comportamiento decreciente conforme aumenta la intensidad de corriente y el tiempo de exposición. Para las soluciones (colorante y aguas destilada) en la exposición a baja presión no se observaron cambios. Esto indica que la solución aumenta su nivel de acidez conforme avanza el tratamiento en presencia de moléculas de aire y mantiene el valor de pH en ausencia de este. Los valores cambiaron de un pH inicial de 5.4 a uno final máximo de 3.1.

Plasma no térmico, Iones Hidrógeno, Verde Azul Doracryl, Tratamiento de aguas

Abstract

The change in the concentration of hydrogen ions [H^+] present in the aqueous solution of the Doracryl Blue Green Dye X5GS 200% (concentration of 20 mg / L) was evaluated during its exposure to a non-thermal plasma at atmospheric pressure (760 Torr) and at low pressure (10 Torr). The exposure time of the study solution to the plasma was 250 minutes. Four different non-thermal plasma generation conditions (15, 20, 25 and 30 mA) were considered at a voltage of 2000 V. The results of the concentration change of hydrogen ions [H^+] in the study solution at atmospheric pressure and at low pressure are compared, as well as the changes generated under the same conditions in distilled water without contaminants. In general, the pH values of the aqueous solution of the Doracryl Blue Green Dye X5GS 200% and the distilled water at atmospheric pressure, they have a decreasing behavior as the current intensity increases and the exposure time increases. In the solutions (dye and distilled water) exposed to low pressure, no changes were observed. This indicates that the solution increases its level of acidity as the treatment progresses in the presence of air molecules and maintains the pH value in the absence of this. Values changed from an initial pH of 5.4 to a minimum final pH of 3.1.

Non-thermal plasma, Hydrogen Ions, Doracryl Blue Green, Water treatment

Introducción

En los últimos años la problemática sobre la contaminación ambiental y el consecuente calentamiento global, han sido tema de interés mundial. La afectación a los ecosistemas por los contaminantes desechados ya sea a la atmósfera, al suelo o al agua es alarmante; puesto que el daño provocado no sólo es hacia la flora y fauna que en ellos habita, sino también a los seres humanos. En particular, considerando desde tal perspectiva al agua como el tema de mayor preocupación debido a su continua escasez y nivel de contaminación, se observa que una de sus principales causas se localiza en las aguas residuales de fábricas textiles o peleteras, cuyo mayor contaminante son los diferentes colorantes.

El principal problema ambiental derivado del aporte de color a las aguas de los ríos y lagos se debe a la reducción de la transparencia y la disminución del oxígeno disuelto, lo cual tiene como consecuencia de que altas cargas de color dificulten la función fotosintética de las plantas acuáticas (Lemley, 1994; Mejia, 2003). Adicionalmente, algunos problemas asociados a los efluentes textiles son debidos a la presencia de metales pesados o azufre, que producen problemas de contaminación debido a su naturaleza tóxica. Las aguas residuales de teñido y de procesos de acabado de la industria textil con una demanda química de oxígeno que exceda 1600 mg/L y que tenga un color muy oscuro es considerada agua residual altamente contaminada y fuente significativa de contaminación. (Aristizábal et al., 2007).

Por otra parte, dado que la exigencia actual de la industria textil radica en la búsqueda de colorantes con estabilidad química y fotolítica, se han diseñado colorantes resistentes a la ruptura debida a la exposición a la luz, agua y detergentes, lo cual hace aún más complicada su degradación.

Actualmente los investigadores se encuentran inmersos en encontrar posibles soluciones a tales problemas ambientales, que provocan por sus características específicas, la alteración del desarrollo normal de los ciclos biogeoquímicos que se llevan a cabo en los diferentes tipos de cuerpos de agua donde estos residuos son vertidos.

Existen diferentes métodos fisicoquímicos y biológicos que pueden ser aplicados para remover y degradar colorantes de las aguas contaminadas. Cada método tiene limitaciones técnicas y de eficiencia; lo que implica que el uso de un solo proceso no es suficiente para la degradación del color y la mineralización de los compuestos que se forman. Procesos tales como el de oxidación química, ósmosis inversa y adsorción por mencionar algunos, son altamente eficientes, pero los limitan algunas desventajas como sus costos elevados, aplicación limitada, alto consumo de energía, producción de lodos, generación de subproductos tóxicos y cambios considerables de pH entre otros.

Como técnica innovadora emergente para tratar estas problemáticas, se encuentra el uso del plasma no térmico, el cual actualmente tiene un gran número de aplicaciones en el área médica e industrial; y mediante la que se han obtenido materiales con propiedades físicas y químicas diferentes de las iniciales.

Considerar a los plasmas no térmicos como un tratamiento de aguas residuales ha dado diferentes resultados, se han observado ventajas y desventajas las cuales dependen del sistema experimental y de las características propias de la exposición de la solución en estudios al plasma. Una consecuencia particular de la exposición de alguna sustancia líquida a un plasma no térmico a presión atmosférica es el cambio del pH inicial de la solución tratada. Se ha observado que cuando el proceso de exposición al plasma no térmico concluye, el pH disminuye drásticamente. Que suceda lo anterior es perjudicial si se pretende que estas aguas tratadas sean desechadas directamente a un cuerpo común de aguas, pues un pH ácido genera cambios en la actividad biótica de los invertebrados del reino protozoo que ahí habitan y provoca una disminución significativa de la existencia de estos organismos unicelulares, lo que a su vez inicia una alteración en su ciclo biológico y del ecosistema donde se localizan. Por otra parte, el cambio de pH de una solución especifica expuesta a un plasma no térmico a presión atmosférica, también depende del compuesto contaminante en estudio. En particular, de las características químicas y física que este posea. Existen diferentes procesos químicos que pueden revertir un pH ácido en una solución, en particular está el uso de buffers alcalinos; sin embargo, eso significa depositar sustancias nuevas que generan otros cambios negativos.

Otra forma es utilizar el plasma conveniente, así como encontrar la metodología que responda a las necesidades particulares de cada caso. Los plasmas son un gas parcial o totalmente ionizado que consiste en electrones, iones y radicales libres. De manera general puede ser producido de diferentes maneras, y en particular por una diferencia de potencial.

Todas las variedades de sistemas de plasma se ubican tradicionalmente en dos categorías principales, a saber, térmicas y no térmicas, en términos de densidad o temperatura electrónica (Bogaerts et al., 2012). El plasma térmico (generalmente descargas de arco, antorchas o radiofrecuencia) se asocia con suficiente energía introducida para permitir que los componentes del plasma estén en equilibrio térmico. Mientras que el plasma no térmico se obtiene usando menos energía (generalmente descarga de corona, descarga de barrera dieléctrica, descarga de arco deslizante, descarga de incandescencia y descarga de chispa), que se caracteriza por una temperatura de electrones energéticos mucho más alta que la de las moléculas de gas. En este plasma, los electrones energéticos pueden chocar con moléculas blanco (N_2, O_2, H_2O, etc.) que producen electrones secundarios, fotones, iones y radicales (Vandenbroucke et al., 2011). Este plasma, puede generarse y manejarse a temperatura ambiente.

Un ejemplo de plasma no térmico es el generado por una descarga eléctrica de alto voltaje en líquido o en una combinación experimental de gas – líquido, el cual se ha utilizado como un proceso de oxidación avanzado para eliminar microorganismos y degradar los compuestos orgánicos volátiles (COV) durante la última década.

Las descargas eléctricas producen altos campos eléctricos, radiación ultravioleta (UV), ondas de choque y especies activas en los líquidos. En estos, las especies químicamente activas son capaces de degradar compuestos orgánicos (Locke et al., 2002) y eliminar microorganismos (Chen et al., 2008).

Básicamente, los reactores de descarga eléctrica se pueden clasificar en dos tipos: uno con ambos electrodos sumergidos en agua (como el de campo eléctrico pulsado (CEP) para esterilización líquida (Ohshima et al., 2002) y el otro es el sistema híbrido en el que un electrodo se sumerge en líquido y el otro permanece en gas (Grymonpre et al., 2004). Para eliminar microorganismos, un sistema CEP utiliza campos eléctricos elevados y los mecanismos se realizan principalmente a través de la electroporación y el deterioro eléctrico sin subproductos tóxicos (Neumann et al., 1989). En un sistema híbrido de descarga de gas y líquido, las descargas eléctricas generadas en la superficie del agua inician diversos efectos físicos y químicos, que traen como consecuencia especies químicamente activas (O_3 y H_2O_2) que permiten inactivar microorganismos y degradar compuestos varios (Locke et al., 2002).

Si bien las descargas eléctricas en agua son amigables con el medio ambiente y han mostrado ser más efectivas que los oxidantes y desinfectantes convencionales (Sato et al., 2001), el consumo de energía de las descargas eléctricas generadas en el agua es muchas veces mayor que el generado en gas (Ohshima et al., 2002). Desde esta perspectiva, en un reactor híbrido de descarga eléctrica gas-líquido, los plasmas no térmicos pueden formarse directamente sobre la superficie del agua, y las especies químicamente activas generadas en la interfase gas-líquido pueden entrar fácilmente en el agua para la inactivación de microorganismos y/o degradación de compuestos.

Durante los últimos años, gran número de artículos han sido publicados referentes a plasma de descarga de arco y descarga luminiscente dentro y/o en contacto con líquidos, debido al interés creciente por su aplicación. Hoy en día esto ha proporcionado muchas aplicaciones posibles, tales como la producción de hidrógeno, síntesis, así como el tratamiento de aguas residuales (Brisset et al., 1990, Burlica et al., 2008, Sarabia, 2019). Hasta ahora, se ha utilizado no sólo para la degradación de los contaminantes orgánicos, también para la reducción de Cr (VI) y la inactivación de las algas.

Dependiendo de las aplicaciones requeridas en los plasmas no térmicos de modalidad experimental híbrida, hay una amplia variedad que se realizan bajo diferentes condiciones. Algunas de las características más importantes son el tipo de gas utilizado, la presión de este gas y la temperatura dada. En particular, la presión define la densidad total de las partículas de gas y, en consecuencia, también la probabilidad de colisiones mutuas entre partículas, es decir; la frecuencia de colisión. Lo cual aunado con el tipo de compuesto a degradar y el dispositivo experimental, puede modificar el cambio de pH de una u otra forma en la solución en estudio.

Para el presente caso se utilizó el Verde Azul Doracryl X5GS 200 % como agente contaminante. El colorante Verde Azul Doracryl es un colorante de tipo básico según su forma de aplicación. Nombre comercial: Verde Azul Doracryl X5GS 200 %. Nombre químico: Cloruro de dietil (3H-1-etoxi-3-fenoxazinilideno) amonio.

Este se ha intentado degradar en medio acuoso utilizando diversos métodos, sin embargo; debido a la necesidad de encontrar un método que sea aún más eficaz en degradación y a la vez no altere el pH de la solución final, se plantea como primer acercamiento, el estudio y comparación del efecto en el cambio del pH de dos soluciones; una de Verde Azul Doracryl X5GS 200 % en solución acuosa a una concentración establecida de 20 mg / L y otra de solo agua destilada. Lo anterior, mediante su exposición a un plasma no térmico híbrido (aire-agua), generado con electrodos de tungsteno a presión atmosférica (~760 Torr) y a baja presión (~10 Torr). Desde tal perspectiva, el objetivo de esta investigación es observar experimentalmente la influencia de la presión de generación del plasma, sobre el efecto en el cambio de pH de una solución expuesta a él. Lograr mantener estable el pH de las soluciones expuestas a los plasmas, y a la vez disminuir valores de absorbancia, toxicidad u otras variables; permitirá establecer una metodología para el tratamiento por plasma de aguas residuales, o para la degradación de contaminantes en solución acuosa sin la desventaja consecuente de la acidez de la solución en estudio.

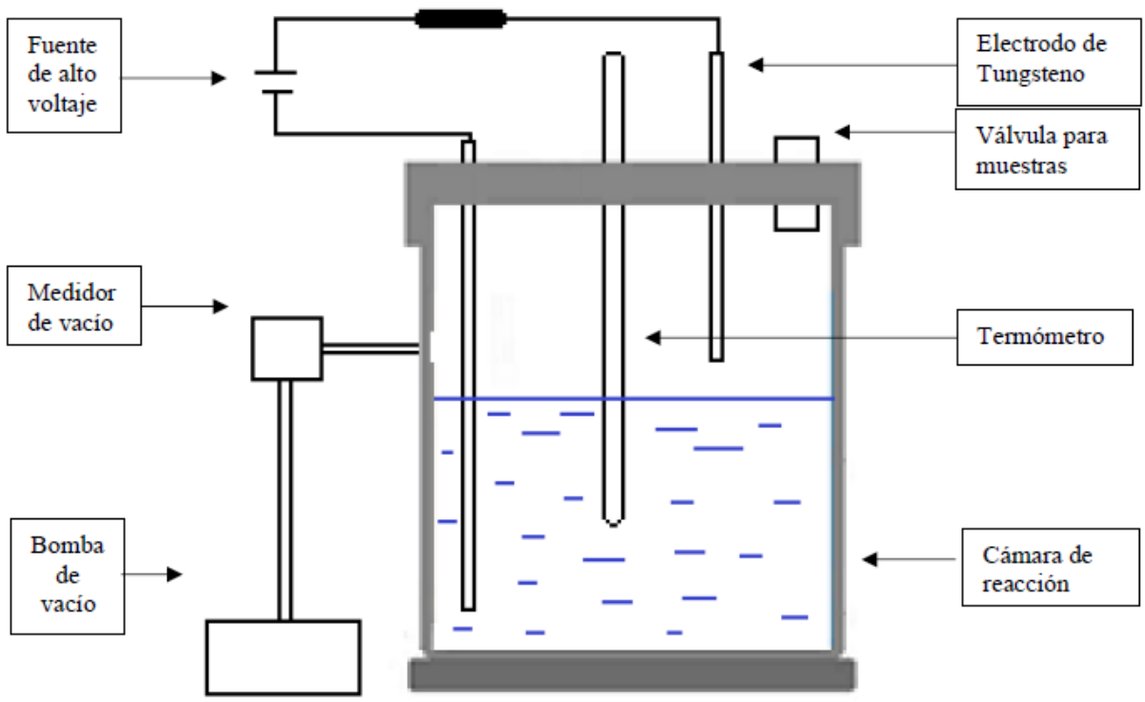
En particular en esta investigación se presentan y analizan los efectos observados, tras la exposición de las soluciones al plasma no térmico generado a cuatro valores de corriente eléctrica (15, 20, 25 y 30 mA) y a una diferencia de potencial eléctrico fijo de 2000 V. Ambos tratamientos (~760 Torr y ~10 Torr), con una duración de 250 minutos cada uno tomándose muestras cada 25 minutos.

Metodología Experimental

Se prepara una solución stock de 500 mL con una concentración de $1x10^{-4}$ g/mL del colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 %. Esta se consigue agregando 0.05 g (pesados con una báscula marca ADAM, modelo PW 254) del colorante de interés en 500 mL de agua destilada mezclados perfectamente. Se extraen 100 ml de la solución stock y se vierten a un matraz de 500 mL para posteriormente aforarlo con agua destilada, obteniendo una nueva concentración de 20 mg/L como solución de trabajo final.

Para llevar a cabo los tratamientos por plasma no térmico, se deposita la solución a tratar (500 ml) en el dispositivo experimental utilizado. Se muestra un esquema del dispositivo en la figura 2.1. Consiste de una cámara de reacción de vidrio de 1.0 litros de volumen libre y dos electrodos de tungsteno colocados a través de una tapa móvil de sello hermético situada en la parte superior. El extremo inferior de uno de los electrodos se coloca dentro de la solución, mientras que el extremo inferior del otro electrodo se encuentra al borde de esta sin tocarla. Este último es un electrodo ajustable que permite variar la distancia a la superficie de la solución en estudio y es donde se lleva a cabo la generación del plasma. El sistema cuenta con un termómetro que se sitúa dentro de la solución con contaminante (para verificar la temperatura mientras se lleva a cabo el proceso), así como de una bomba de vacío y un sensor de vacío.

Figura 9.1 Esquema del dispositivo experimental



Esquema del dispositivo utilizado para la exposición ante el plasma no térmico de las soluciones en estudio, a presión atmosférica y baja presión.

Una vez colocada la solución en la cámara de reacción del sistema experimental, se genera el plasma no térmico. 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 (cuatro diferentes corrientes), para cada valor de presión (dos valores de presión) y para cada solución (dos soluciones). Los parámetros para cada uno de los tratamientos se muestran en la Tabla 9.1. Se realizaron cinco repeticiones para cada tratamiento con cada solución. Los resultados que se presentan son el valor promedio de las medidas tomadas.

Tabla 9.1 Parámetros considerados para la realización del presente experimento

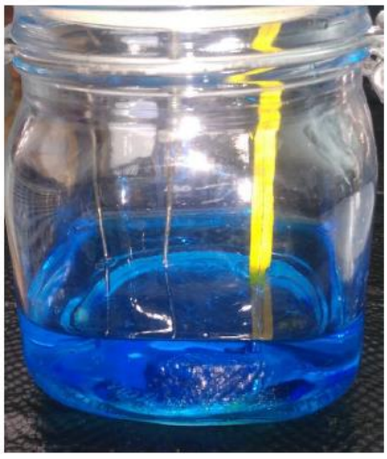
Tratamiento	Tiempo de exposición (minutos)	Concentración (mg/L)	Voltaje (volts)	Amperaje (mA)
1	250	20	2000	15
2	250	20	2000	20
3	250	20	2000	25
4	250	20	2000	30

Los parámetros mostrados en esta tabla son los utilizados para la realización de los experimentos de las dos soluciones en estudio. Tanto a presión atmosférica (~760 Torr) como a baja presión (~10 Torr). Volumen de solución utilizada: 500 ml.

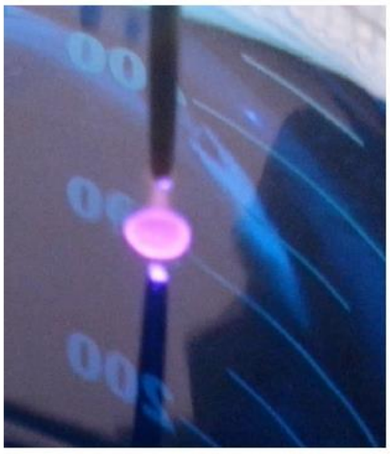
De manera general el procedimiento realizado es el siguiente. Colocada la solución en estudio dentro de la cámara de reacción, se cierra herméticamente, se establece la presión de trabajo, se fijan los parámetros de generación del plasma, se introduce uno de los electrodos en la solución, se pone en funcionamiento la fuente de alto voltaje y se ajusta el otro electrodo a una distancia de aproximadamente 2 mm de la superficie de la solución para generar el plasma. Cuando el plasma es generado, se debe vigilar la continuidad de éste durante todo el tratamiento. Transcurridos 25 minutos de exposición de la solución en estudio al plasma se procede a monitorear la temperatura de la solución, se detiene el tratamiento y se extrae una muestra para medir el cambio de la concentración de iones hidrógeno [H^+]. Todas las medidas se realizaron con un potenciómetro modelo: HI 9813-6N. Enseguida se reincorpora la muestra y se procede a reanudar el tratamiento extrayendo muestras cada 25 minutos hasta cubrir 250 minutos. Figura 9.2.

Figura 9.2 Plasma no térmico a presión atmosférica

a) Dispositivo experimental.



b) Electrodo en aire generador de plasma.



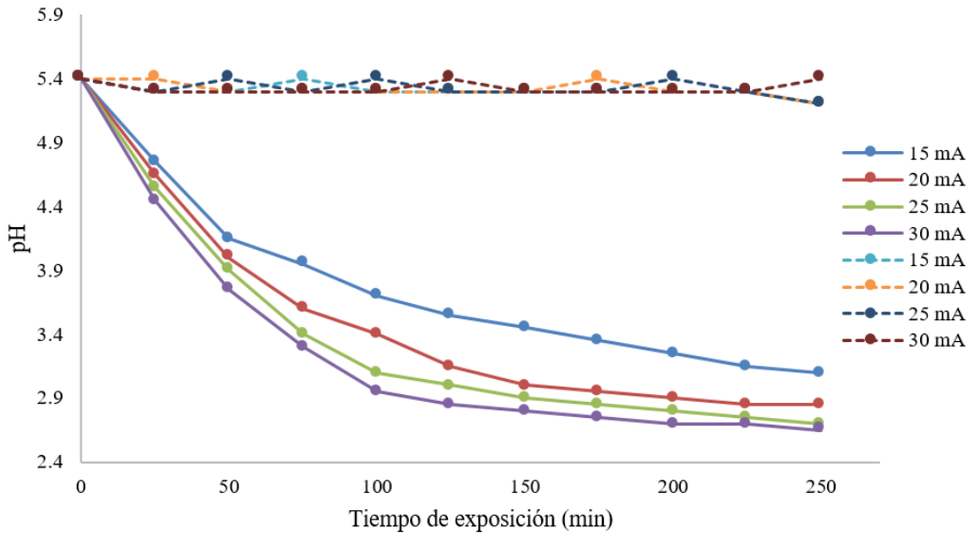
a. Dispositivo experimental utilizado para el tratamiento de las soluciones de interés (colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 %)

b. Región de interacción de un plasma híbrido y de gas – líquido. Aire con superficie de solución a estudiar

Resultados y Discusión

En el gráfico 9.1, se muestra el comportamiento que tiene el cambio de la concentración de iones hidrógeno [H^+] de la solución acuosa de colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 %, al ser expuesta a un plasma no térmico con variación en la intensidad de corriente. Se presenta el comportamiento de esta variable a presión atmosférica (~760 Torr) y a baja presión (~10 Torr).

Gráfico 9.1 Curvas de comportamiento del cambio de iones hidrógeno [H^+] de la solución acuosa de colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 %



Comportamiento del cambio de pH de la solución del Colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 % expuesta a un plasma no térmico como función del tiempo de exposición, del valor de la corriente generadora del plasma y del valor de la presión. Líneas continuas corresponden al plasma a presión atmosférica (~760 Torr). Líneas punteadas al plasma a baja presión (~10 Torr).

Se observa que los valores de pH de la solución acuosa de colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 %, tienen un comportamiento decreciente conforme aumenta la intensidad de corriente y el tiempo de exposición al plasma a presión atmosférica (~760 Torr). Esto indica que la solución aumenta su nivel de acidez conforme avanza el tratamiento. La disminución de pH se presenta en todos los tratamientos, pero es más rápido en los primeros cien minutos de exposición. Así mismo, en los siguientes ciento cincuenta minutos continúa decreciendo, pero de una forma más lenta en comparación a los primeros.

Es importante mencionar que el valor mínimo de pH (2.65) se observa en el tiempo o intervalo final del cuarto tratamiento; esto es, cuando se aplica una intensidad de corriente de 30 mA durante 250 minutos de exposición a presión atmosférica (~760 Torr).

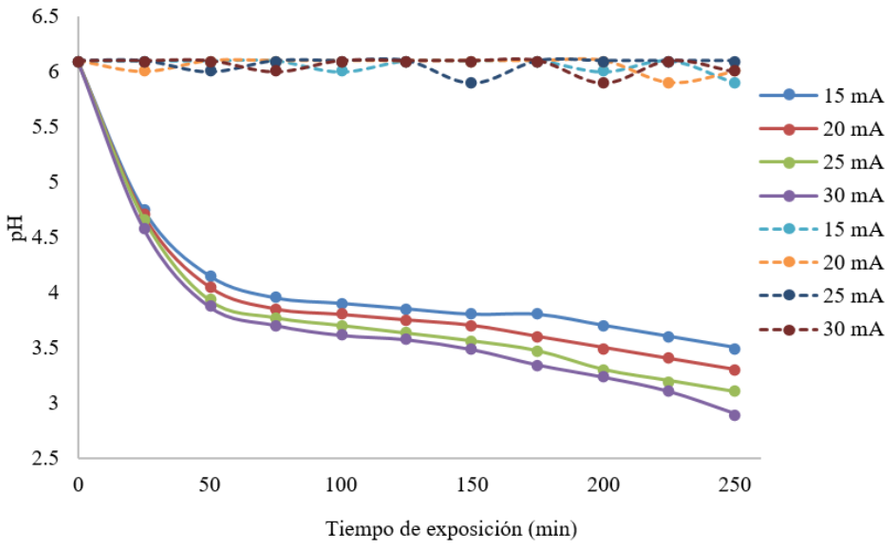
Del gráfico, se observa que la rapidez de cambio de la concentración de iones hidrógeno [H^+] de la solución acuosa de colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 %, depende directamente de la potencia del plasma, del tiempo de exposición, y si se compara con los tratamientos a baja presión (~10 Torr), también de la presión a la que se generó el plasma.

Por otra parte, se observa que para los cuatro tratamientos de plasma no térmico a baja presión (~10 Torr), los valores de la concentración de iones hidrógeno [H^+] de la solución acuosa de colorante en estudio no cambiaron tanto. Permanecieron entre valores de 5.4 y 5.2.

Un comportamiento análogo se observa en el gráfico 9.2, donde se muestra el cambio de la concentración de iones hidrógeno [H^+] de una solución de agua destilada, al ser expuesta a un plasma no térmico con variación en la intensidad de corriente.

Se presenta el comportamiento de esta variable a presión atmosférica (~760 Torr) y a baja presión (~10 Torr).

Gráfico 9.2 Curvas de comportamiento del cambio de iones hidrógeno [H^+] de agua destilada.



Comportamiento del cambio de pH de agua destilada expuesta a un plasma no térmico como función del tiempo de exposición, del valor de la corriente generadora del plasma y del valor de la presión. Líneas continuas corresponden al plasma a presión atmosférica (~760 Torr). Líneas punteadas al plasma a baja presión (~10 Torr).

Para este caso, se observa que el cambio en la concentración de iones hidrógeno [H^+] de la solución de agua destilada sometida a los mismos tratamientos de plasma y en general, bajo las mismas condiciones experimentales que las usadas en los tratamientos de la solución de colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 %, es más rápido en el tiempo. Para el agua destilada se tiene un cambio en el valor del pH de dos unidades en prácticamente los 50 minutos iniciales para todos los tratamientos a presión atmosférica (~760 Torr). Intervalo en el cual sucede el mayor cambio a mayor rapidez. En los siguientes minutos, el aumento de acidez en la solución es más lento, sin embargo, continúa.

Al igual que en el experimento del colorante, se observan dos regiones claras de cambios en la concentración de iones hidrógeno [H^+] ligeramente desplazadas en el tiempo. Para este caso, el valor mínimo registrado para el pH fue de 2.9, partiendo de un valor inicial de 6. Es decir que se redujo aproximadamente en un 50 % análogo al primer caso.

Los cambios de concentración de iones hidrógeno [H^+] para los cuatro tratamientos de plasma no térmico a baja presión (~10 Torr), prácticamente no cambiaron. Permanecieron entre valores de 6.0 y 5.9. En general, se observa que la rapidez de cambio de la concentración de iones hidrógeno [H^+] de la solución de agua destilada, depende directamente de la potencia del plasma, del tiempo de exposición, y de la presión experimental.

La disminución del pH en los dos casos analizados a presión atmosférica se atribuye por un lado a la generación del radical hidroxilo y radical hidronio, responsables de disminuir el pH del medio en el que se encuentran. Ambos radicales se generan en procesos de autoionización y disociación del agua a temperatura ambiente, y su concentración aumenta a medida que incrementa la temperatura.

Para el caso en el que el dispositivo experimental está a presión atmosférica (~760 Torr), la solución en estudio está en interacción directa con el aire circundante y la temperatura aumenta conforme pasa el tiempo de exposición al plasma. El aire a su vez contiene CO_2, compuesto muy afín al agua destilada y, que al reaccionar con el sistema contribuye a una mayor generación de radical hidronio, tal como se muestra en las ecuaciones 1-3.

$$CO_{2\,(ac)} + H_2O \rightarrow H_2CO_{3\,(ac)} \quad (1)$$

$$H_2CO_{3\,(ac)} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H_3O^+ \quad (2)$$

$$HCO_{3\,(ac)}^- + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+ \quad (3)$$

Por otra parte, es sabido que un plasma no térmico de descarga eléctrica aplicado sobre la superficie de agua (que contiene aire) conduce a un aumento de la acidez en la fase líquida (Brisset, 1990, Park, 2004, Burlica, 2008). En este caso se observó que el pH disminuyó de 5.4 a 2.65 (caso del colorante) y de 6.0 a 2.9 (caso del agua destilada) en una exposición de 250 minutos al plasma. Esto podría atribuirse a la generación también de HNO_3, HNO_2, y otros subproductos durante la experimentación. El HNO_3 y el HNO_2 pueden formarse en plasmas de aire húmedo o agua. En un sistema de descarga híbrido, se observó que se formaron NO y NO_2 a través de las reacciones de electrones energéticos con N_2 y O_2 en la fase gaseosa (Sathiamoorthy, 1999). Una vez que los iones NO_2 y NO reaccionan con H_2O, se forman HNO_3 y HNO_2 y disminuye el pH (Park, 2004, Burlica, 2006, Seinfeld, 2006). Las revisiones anteriores indican que los plasmas de descarga eléctrica en presencia de algún gas (aire para este caso) disminuye en gran medida el pH.

Caso contrario es el de las soluciones expuestas al plasma no térmico a baja presión (~10 Torr). En tales condiciones experimentales la ausencia o baja presencia de moléculas de aire o de algún otro gas, no favorecen la generación de los diferentes productos químicos mencionados anteriormente, responsables del cambio de la concentración de iones hidrógeno $[H^+]$.

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.

Conclusiones

El comportamiento del cambio de la concentración de iones hidrógeno $[H^+]$ durante el desarrollo de la experimentación a presión atmosférica (~760 Torr) de ambas soluciones (solución de colorante Verde Azul Doracryl X5GS 200 % y solución de agua destilada), mostró una tendencia creciente para los 4 tratamientos conforme pasó el tiempo. Los valores de pH de la solución con colorante cambiaron de un pH = 5.4 a un pH = 2.6 para el cuarto tratamiento (30 mA). En los tres primeros (15, 20 y 25 mA) el valor final fue mayor (3.1, 2.8 y 2.7) respectivamente. Para la solución de agua destilada los valores cambiaron de un pH = 6.0 inicial, a valores de 3.5, 3.3, 3.1 y 2.9 finales, conforme aumentó la corriente de generación del plasma. De esto se concluye que los valores de corriente utilizados para los tratamientos aceleran los procesos químicos que cambian el pH de las soluciones. A mayor corriente, mayor acidez, más rápido.

Respecto de las soluciones sometidas a los cuatro tratamientos de plasma no térmico (15, 20, 25 y 30 mA) a baja presión (~10 Torr) no se observaron cambios significativos en los valores de pH conforme pasó el tiempo. En la solución con colorante el pH osciló entre valores de 5.4 y 5.2, para la solución de agua destilada entre valores de 6.0 y 5.9.

Es notorio que la disminución de moléculas de algún gas dentro de la cámara de reacción del plasma no térmico disminuye la generación de compuestos químicos promotores del cambio de la concentración de iones hidrógeno $[H^+]$. En este caso y bajo las condiciones del experimento, los elementos formadores de la molécula del colorante en estudio no mostraron un efecto considerable en el cambio del pH al disociarla, se considera fueron extraídas por el sistema de vacío.

Sugerencia de investigación

Como una propuesta de investigación interesante se plantea la realización de los mismos experimentos bajo iguales condiciones al presente, incorporando la consideración de más valores de la variable presión. Esto permitirá determinar cómo es el cambio de los valores de pH en función del número de moléculas del gas dentro de la cámara de reacción del plasma. Se propone también estudiar la variable temperatura conocido el comportamiento del cambio de pH bajo diferentes presiones.

Referencias

Aristizábal, C. A., y Bermúdez, A. M. C. (2007). Estudio de la factibilidad de un sistema de electrocoagulación para tratamiento de aguas procedentes de lavanderías industriales con fines de reuso.

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

Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., y Van der Mullen, J. (2002). Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochim, Acta B,* (57), 609–658.

Brisset, J.l., Lelievre, J., Doubla, A., y Amouroux, J. (1990). Interactions with aqueous solutions of the air corona products. *Revue Phys. Appl. 25* (6), 535–543.

Burlica, R., Kirkpatrick, M.J. y Locke, B.R. (2006). Formation of reactive species in gliding arc discharges. *J. Electrostat, 64* (1), 35–43.

Burlica, R., y Locke, B. R. (2008). Pulsed plasma gliding-arc discharges with water spray. *IEEE Trans. Ind. Appl., 44* (2), 482–489.

Chen, C.W., Lee, H.M., y Chang, M.B. (2008). Inactivation of aquatic microorganisms by low-frequency AC discharges. *IEEE Trans. Plasma Sci, 36* (1), 215–219.

Grymonpre, D.R., Finney, W.C., Clark, R.J., y Locke. B.R. (2004). Hybrid gas–liquid electrical discharge reactors for organic compound degradation. *Ind. Eng. Chem. Res., 43*, 1975–1989.

Lemley, A. T., y McClung S. (1994). Electrochemical treatment and HPLC analysis of wastewater containing acid dyes. *Textile Chemist and Colorist, 26,* (8), 17-22.

Locke, B.R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M.R., y Chang, J.S. (2002). Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Ind. Eng. Chem. Res*., (45), 882–905.

Mejía, C. y Osorio, V. (2003). Decoloración de las aguas residuales con alto contenido de índigo por el método de electrocoagulación. *Revista Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia, 1,* (29).

Neumann, E., Sowers, A.E., y Jordan, C.A. (1989). Electroporation and Electrofusion in Cell Biology. *Plenum Press*, New York.

Ohshima, T., Okuyama, K., y Sato, M. (2002). Effect of culture temperature on highvoltage pulse sterilization of Escherichia coli. *J. Electrostat, 55*, 227–235.

Park, j.Y., y Lee, J.D. (2004). The effect of conductivity on active species products by electrical discharge with air bubble in water. *Proceedings of the Fourth International Symposium on Nonthermal Plasma Technology, Florida, USA*, pp. 83–88.

Sarabia, A. (2019*). Producción de hidrógeno a partir del tratamiento de agua residual mediante el proceso de fotocatálisis heterogénea* (Tesis de pregrado). Instituto Politécnico Nacional, México, México.

Sathiamoorthy, G. (1999). Chemical reaction kinetics and reactor modeling of NOx removal in a pulsed streamer corona discharge reactor. *Ind. Eng. Chem. Res*., *38,* 1844–1855.

Sato, M., Ishida, N.M., Sugiarto, A.T., Ohshima, T., y Taniguchi. H.(2001). High-efficiency sterilizer by high voltage pulse using concentrated-field electrode system. *IEEE Trans. Ind. Appl. 37* (6), 1646–1650.

Seinfeld, J.H., y Pandis, S.N. (2006). Atmospheric Chemistry and Physics, 2nd Edition,Wiley, New York.

Vandenbroucke, A.M., Morent, R.N., Geyter, D., y Leys, C. (2011). Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *J. Hazard. Mater*, (195), 30–54.

Zimmermann, U. (1986). Electrical breakdown, electropermeabilization and electrofusion. *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.* 105, 176–256.

Capítulo 10 Efecto del número de capas en las propiedades ópticas de películas delgadas de CuO-TiO_2

Chapter 10 Effect of layers number on the optical properties of CuO-TiO_2 thin films

REYES, María de los Ángeles†, FIGUEROA-RAMÍREZ, Sandra Jazmín*, RAMÍREZ-MORALES, Erik y SANTIS-ESPINOSA, Luis Fernando

Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

ID 1er Autor*: María de los Ángeles, Reyes* / **ORC ID**: 0000-0003-1405-4563, **CVU CONACYT ID**: 785518

ID 1er Coautor: *Sandra Jazmín, Figueroa-Ramírez* / **ORC ID:** 0000-0003-1368-1741, **CVU CONACYT ID**: 164797

ID 2do Coautor*: Erick, Ramírez -Morales* / **ORC ID:** 0000-0003-3045-5308, **CVU CONACYT ID**: 171783

ID 3er Coautor*: Luis Fernando, Santis-Espinosa*: / **ORC ID:** 0000-0001-8411-6200, **CVU CONACYT ID**: 335012

DOI: 10.35429/H.2019.1.94.102

M. Reyes, S. Figueroa, E. Ramírez y L. Santis.

*sfigueroa@pampano.unacar.mx

O. Benavides (Dir.). Ingeniería. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Campeche, 2019.

Resumen

En este trabajo se evalúa la influencia del número de depósitos de las películas delgadas nanocompuestas de 15%CuO-TiO_2 en las propiedades ópticas. Las películas fueron sintetizadas por el método sol-gel, depositadas sobre vidrio Corning por la técnica de Dip Coating y calcinada a 550 ° C durante 3 hr. Se obtuvieron las regiones de absorción, el ancho banda (Eg), se identificó la fase Anatasa y el CuO, mediante las técnicas de espectrofotometría UV-vis, espectroscopia Raman, respectivamente. Los resultados mostraron que las películas se formaron con dispersión de partículas en la matriz de TiO_2, y por la presencia del desplazamiento Raman en 280 cm^{-1}, las partículas formadas son de óxido cúprico. El ancho de banda del CuO y TiO_2 es de 1.7 eV (absorción luz visible) y 3.2 eV (absorción en ultravioleta) respectivamente. Se identificó que la absorción y el ancho de banda del material compuesto tienen una fuerte dependencia con el número de capas, las películas de 6 capas mostro un efecto positivo en la absorción en la región visible alrededor de los 750 nm, con un ancho de banda de 2.85 eV. Lo que indica que las películas fueron evidentemente mejoradas con un bajo porcentaje de CuO, que permitirá utilizarlas de como fotocátodos para la conversión de CO_2 a diferentes combustibles como metanol o etanol empleando luz solar.

Sol-gel, Dip Coating, Películas delgadas, CuO-TiO_2, Ancho de banda

Abstract

This study aims to evaluate of the influence of the layers number of 15% CuO-TiO_2 nanocomposite thin films through on the optical properties. The films were synthesized by sol-gel dip coating and calcined at 550 ° C for 3 hours. By UV-vis spectrophotometry and Raman spectroscopy was identified the Anatase phase and the CuO. The results showed that the films were formed with dispersion of particles in the TiO_2 matrix and by the presence of Raman displacement in 280 cm^{-1}, the particles formed are made of cupric oxide. The bandwidth of the CuO and TiO_2 is 1.7eV (visible light absorption) and 3.2 eV (ultraviolet absorption), respectively. It was identified that the absorption and bandwidth of the composite material have a strong dependence on the number of layers, the six layer films showed a positive effect on absorption in the visible region around 750 nm, with a bandwidth of 2.85 eV. This indicates that the films were evidently improved with a low percentage of CuO, which will allow them to be used as photocathodes for the CO_2 conversion different fuels such as methanol or ethanol using sunlight.

Sol-gel, Dip Coating, thin films, CuO-TiO_2, Bandwidth

Introducción

El dióxido de titanio (TiO_2) se ha convertido en un material de gran importancia para una variedad de campos de investigación, debido a sus propiedades particulares bajo costo, baja toxicidad y buena estabilidad química y térmica (Cassaignon, Colbeau y Durupthy, 2013). El primer avance en la aplicación de este material fue en 1972 (Fujishima y Honda, 1972), cuando reportaron la separación fotoelectroquímica del agua para la producción de hidrógeno molecular empleando un ánodo de TiO_2. Asimismo, fue usado por primera vez para remediación ambiental en 1977 por Frank ad Bard para la reducción del nitrilo (CN^-) en agua, así como el uso de dióxido de nanotitanio para celdas solares sensibilizadas por colorantes en (O'Regan y Grätzel, 1991).

El TiO_2 existe en tres diferentes estructuras cristalinas: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y broquita (ortorrómbica).En todas las estructuras, los átomos de titanio (Ti^{4+}) se coordinan con seis átomos de oxígeno (O^{2-}), construidas por octaedros de TiO_6 (Barakat y Kumar, 2015).

El TiO_2 es un semiconductor tipo n, tiene una brecha de energía entre bandas (band gap) de 3.2 eV para anatasa (Chauhan, Satsangi, Dass, y Shrivastav, 2006), 3.0 eV para rutilo y 3.2 eV para broquita, lo que significa que solo se puede activar tras la irradiación con fotones de luz en el dominio ultravioleta (longitud de onda <390 nm) del espectro solar (López y Gómez, 2012). La luz ultravioleta constituye solo el 4-5% del espectro solar, mientras que aproximadamente el 40% de los fotones solares se encuentran en la región visible. Una desventaja principal del TiO_2 puro es la gran brecha de banda, lo que significa que solo se puede activar tras la irradiación con fotones de luz ultravioleta, lo que limita la eficacia práctica para aplicaciones solares. Por lo tanto, para mejorar la eficiencia solar del TiO_2 bajo irradiación solar, es necesario modificar el material para facilitar la absorción de la luz visible.

El dopaje no metálico de TiO_2 ha demostrado ser muy prometedor en el logro de la fotocatálisis, se han realizado muchos esfuerzos en la síntesis de diferentes semiconductores acoplados tales como: ZnO/TiO_2, CdS/TiO_2 (Low, Cheng y Yu, 2017). Las parejas sintetizadas mejoran significativamente la eficiencia fotocatalítica al disminuir la tasa de recombinación y las brechas de absorción de luz visible.

Por otro lado, el óxido de cobre (CuO) es un semiconductor tipo p con espacios de banda de 1.5-1.8 eV para la transición indirecta y 1.9 eV para la transición directa que están cerca del espacio de energía ideal para las celdas solares y permite una buena absorción espectral solar debido a este espacio de banda directo (Zhang et al., 2014). Diferentes métodos de síntesis de películas delgadas de TiO_2 y CuO han sido utilizados, incluyendo depósito electroquímico (Zhan, Chen y Xia, 2015), deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) (Faisal y Khalef, 2017) y (Santos-Cruz et al., 2017), método del "Doctor Blade" (Forcade et al., 2018), Sputtering (Hu et al., 2016) , fotodepósito (Zhen, Jiao, Wu, Jing y Lu, 2017), spray pirólisis (Moumen et al., 2018) y sol-gel. Este último es una técnica sencilla y de bajo consumo energético que es muy utilizada para depósito de películas delgadas (Zhang y Tang, 2012), (Janczarek, Zielińska Jurek, Markowska, y Hupka, 2015), (Lim, Chua, Lee y Chi, 2014), (Bensouici et al., 2017).

Se ha reportado que el rendimiento fotocatalítico de las películas está profundamente influenciado por varios factores como: el tamaño del cristal, área de superficie, estructura cristalina y el espesor (Akpan y Hameed, 2009). Esto podría atribuirse a una superficie más rugosa y proporcionar más sitios de reacción para la fotocatálisis.

La fotogeneración de los transportistas depende del coeficiente de absorción y la profundidad de penetración de la luz en el semiconductor. Por lo tanto, uno parámetro importante que influye la eficacia de la actividad fotocatalítica es el espesor de la película (Kumar, Raju, y Subrahmanyam, 2011). La luz incidente puede producir el número máximo de pares de electrón-hueco para un óptimo espesor. (Wu, Lee, Lo, Lin, y Wu, 2013). Por lo tanto, existen una fuerte influencia entre el espesor y el comportamiento óptico de las películas delgadas (Xu et al., 2013). Razón por la cual, en este trabajo se presenta la influencia del número de capas de las películas delgadas de $CuO\text{-}TiO_2$ en la absorbancia y transmitancia con la finalidad de relacionar el espesor con las propiedades ópticas.

Cabe mencionar que estos materiales reducirán el ancho de banda de las películas, el cual permitirá absorber mayor energía fotónica en la región visible, de esta manera las películas serían buenas candidatas para emplearse en la reducción fotoelectroquímica del CO_2. Además de que el cobre es de gran abundancia, económico y tiene varias aplicaciones.

Metodología a desarrollar

Preparación de la solución coloidal

La solución coloidal del nanocompuestos de $CuO\text{-}TiO_2$ fue sintetizada por el método sol-gel utilizando tetrabutóxido de titanio, $Ti(OC_4H_9)_4$ y nitrato de cobre $Cu(NO_3)_2$ como precursores. El proceso convencional para la síntesis del TiO_2, por cada mol de ($Ti(OC_4H_9)_4$) se mezclan 0.65 moles de HCl (37%) y 42 moles de etanol (99.8%). La solución se agita magnéticamente a 125 rpm durante 15 minutos a temperatura ambiente, después se añaden por goteo lento la mezcla de 4.04 moles de agua desionizada y 9.3 moles de etanol, para hidrolizar la solución inicial y generar la policondensación de los precursores. Para la incorporar el 15% en peso de CuO, se disuelven $Cu(NO_3)_2$ por baño ultrasónico con el agua desionizada y etanol, después se añaden por goteo lento a la solución de $Ti(OC_4H_9)_4$ y se mantiene la agitación constante durante 1 hr., para homogenizar la solución coloidal.

Depósito por inmersión de las películas delgadas $CuO\text{-}TiO_2$

Para el depósito de las películas, se utilizó vidrio conductor ITO (por sus siglas en inglés, óxido de indio y estaño) con una resistencia superficial de 15 Ω/m^2 y dimensiones de 15 mm × 25 mm × 5 mm. Inicialmente los sustratos se limpiaron con jabón neutro por ultrasonicación, enjuagados con agua desionizada, posteriormente con etanol y secadas con aire caliente. Posteriormente, los sustratos se sumergieron en las soluciones coloidales de $CuO\text{-}TiO_2$ durante 3 minutos y retirados a velocidad constante de 5 mm/s empleando una máquina CNC a base de un motor Nema 17 programado con Arduino.

Después de cada depósito se realiza un pre-horneado en el horno tubular (1200NT-Brother Furnace) a una temperatura de 400°C por 5 minutos, con una rampa de 10°C/seg, los sustratos se dejan enfriar, para hacer la deposición de otra capa, se realizaron muestras de 1 a 7 capas. Finalmente, se hace un tratamiento térmico a las películas por 3 horas a una temperatura de 550 °C con una atmósfera de oxígeno.

Caracterización óptica de las películas CuO-TiO_2

Se evalúan las propiedades ópticas de las películas delgadas mediante espectroscopia Raman y UV-Visible. Se utilizó un espectrofotómetro UV-vis (marca, AGILIENT-8453) con un rango de longitud de onda de 200 nm a 1100 nm y el espectrógrafo Láser Raman (XploraPlus, marca:Horiba) con una incidencia laser (532nm) se identifican las fases formadas después del tratamiento térmico del material.

Mediante la espectroscopia de UV-vis se pueden obtener las propiedades de absorción óptica de las películas preparadas con diferentes espesores, así como también la transmitancia óptica, la cual será útil para calcular el ancho de banda de los semiconductores (Eg). El ancho de banda se encuentra de acuerdo con la literatura como la intersección de la sección lineal de la curva de Tauc:

$(ahv)^{1/n}$ vs hv (1)

que parte de la ecuación general:

$$a(hv) \approx C\ (hv - Eg)^n \quad (2)$$

$$(hv\ a)^{1/n} \quad (3)$$

Donde C es una constante, Eg es el ancho de banda o brecha de energía, a es el coeficiente de absorción óptica, hv es la energía del fotón, h es la constante de Plank y el exponente n esta dado por la naturaleza de la transición entre la banda de valencia hacia la de conducción. Para el caso de un semiconductores transición indirecta como el TiO_2 , el coeficiente $n = 2$ (López y Gómez, 2012).

El coeficiente de absorción se determina con la absorbancia del material, de acuerdo con la ley de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-at} \quad (4)$$

$$A = log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5)$$

Se tiene que:

$$a = 2.303A/t \quad (6)$$

$$\alpha = \ln\left(\frac{1}{T}\right)/t \quad (7)$$

Donde A es el valor de absorbancia, T la transmitancia y t el espesor de la película. La energía del foton se calcula desde la longitud de onda del espectro de absorbancia ya que:

$$hv(eV) = hc/\lambda\ = 1240/\lambda \quad (8)$$

La transmitancia óptica, se refiere a la cantidad de luz que atraviesa el material, en una determinada longitud de onda. La absorbancia en determinada longitud de onda corresponde a la parte de la luz que no atraviesa el material, porque es absorbida por el mismo, estas propiedades están íntimamente relacionadas, a mayor cantidad de luz absorbida, mayor será la absorbancia y menor cantidad de luz será transmitida. La transmitancia y absorbancia, a una determinada longitud de onda lambda, se define como:

$$T\% = I/I_0 \times 100\% \quad (9)$$

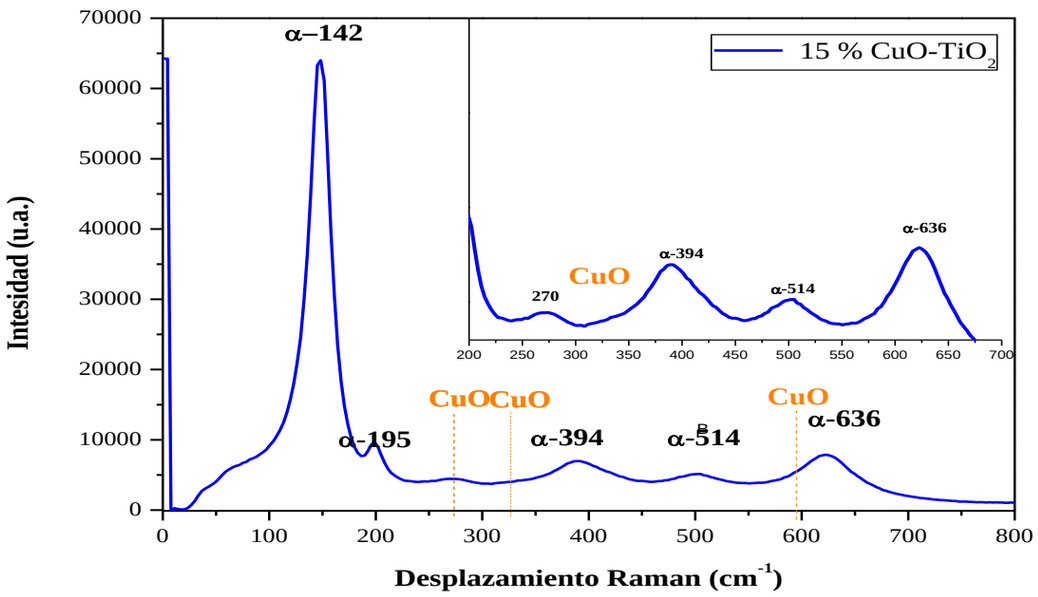
$$A_\lambda = -\log(\mathrm{I}/\mathrm{I}_0) \quad (10)$$

Donde I es la luz transmitida y I_0 la luz incidente.

Resultados

En el gráfico 10.1 se muestra el espectro Raman obtenido sobre la película sintetizada de 15% CiO-TiO_2 obtenida con una capa de depósito. Se observan diferentes bandas raman 143, 199, 396, 514 y 636 cm^{-1}, las cuales se atribuyen a la fase anatasa del TiO_2-α (Shen et al., 2012). Las bandas características de CuO se observan en 270 cm^{-1} (Rashad, Rüsing, Berth, Lischka y Pawlis, 2013), (Forcade et al., 2015) con muy baja intensidad debido a la baja concentración del material presente en el composito o bien a la presencia de una capa. Estudios han mostrado que el número de ciclos de depósito intensifica la presencia de CuO (Savchuk et al., 2019).

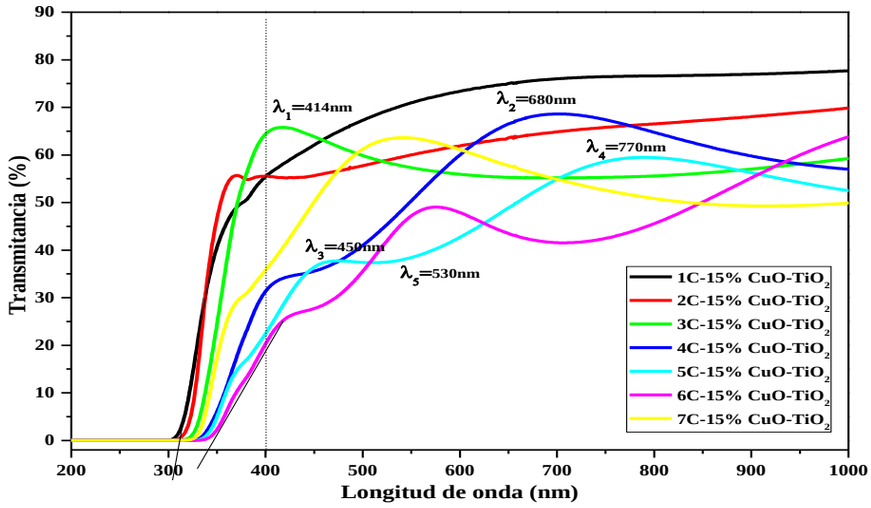
Gráfico 10.1 Espectro Raman de la película delgada de 15% CuO- TiO_2 (una capa)



Fuente: Elaboración Propia

La espectrofotometría UV-vis se utilizó para conocer las propiedades ópticas y evaluar el ancho de banda de las películas sintetizadas. En el gráfico 10.2 se muestran los espectros UV-VIS (transmitancia) de las películas delgadas de 15% de CuO-TiO_2 en un rango de 200 nm a 1000 nm. Los espectros presentan una región de transmitancia nula a $\lambda<360$ nm, lo que indica una zona de alta absorción óptica, ya que la energía de los fotones es alta y, por lo tanto, ocurre una transición electrónica entre las bandas, de igual manera el borde de absorción se desplaza ligeramente a longitudes de onda mayores a medida que incrementa el número de capas lo que indica una disminución de la energía en el ancho de banda Eg. De acuerdo con la Tabla 10.1, la película con 6 capas de depósito presenta la mayor disminución de la transmitancia de un 80% a un 40% en 700 nm de longitud de onda, esto implica un incremento en la absorción en la luz visible.

Gráfico 10.2. Espectros de Transmitancia UV-vis de las películas delgadas de TiO_2 con una concentración del 15% CuO.



Fuente: Elaboración Propia

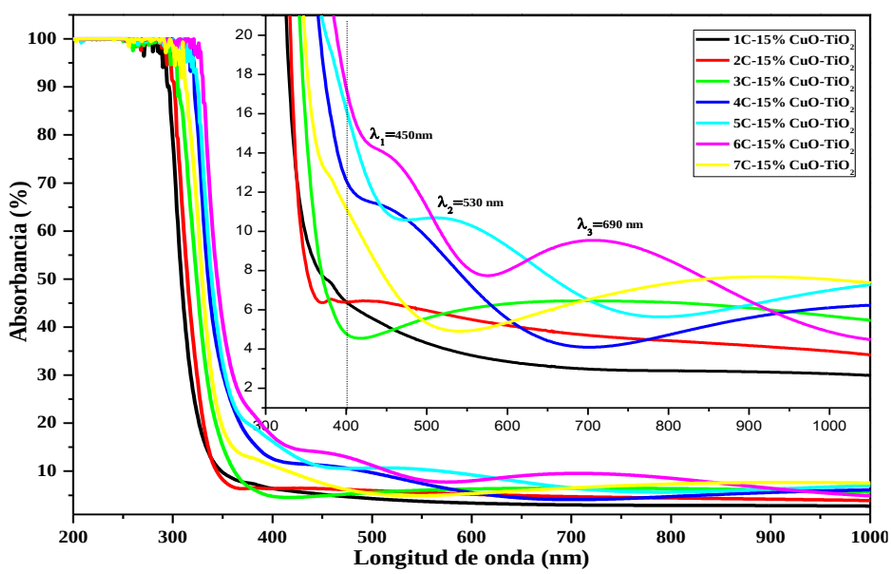
Tabla 10.1 Valores de Eg de las diferentes películas delgadas en función del número de capas

Películas delgadas	Número de capas	Precursor Nitrato de cobre Eg (eV)
15% CuO-TiO_2	1	3.3
	2	3.1
	3	3.0
	4	2.97
	5	2.91
	6	2.88

Fuente: Elaboración Propia

En el gráfico 10.3 se refuerza la conjetura anterior, se observa que la máxima absorción óptica del 15% CuO-TiO_2 incrementa del 2% al 14% en la región visible en 690 nm de longitud de onda en 6 capas, que se puede considera el óptimo, debido a que en la séptima capa estas propiedades disminuyen considerablemente.

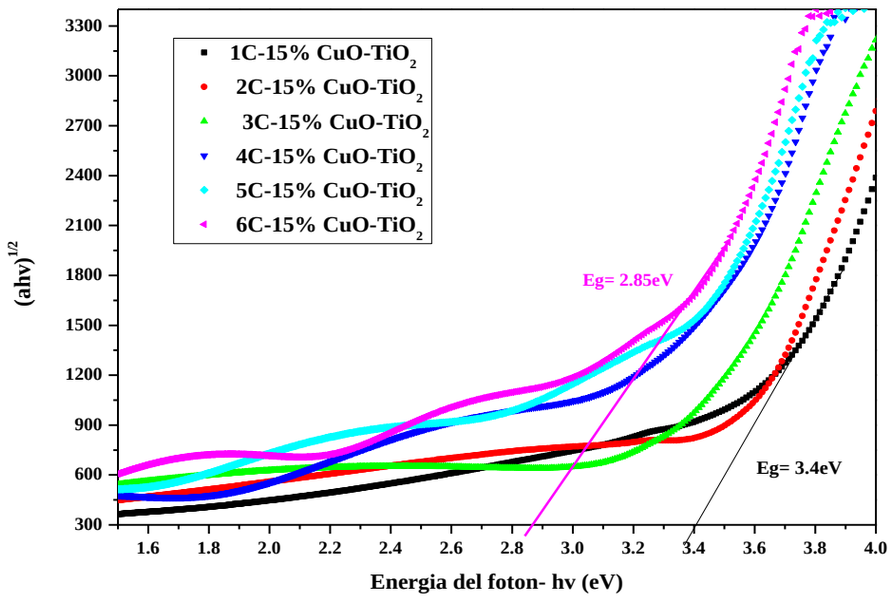
Gráfico 10.3. Espectros de absorbancia UV-vis de las películas delgadas de TiO_2 con una concentración del 15%CuO



Fuente: Elaboración Propia

En el gráfico 10.4 se muestra el ancho de banda estimado por la intersección de la pendiente de los gráficos (Tsui y Zangari, 2014), donde se tiene que el ancho de banda Eg: 3.4 eV correspondiente a la primera capa de material disminuye considerablemente a 2.85 eV en la sexta capa de 3.28 eV, 15%CuO-TiO_2 respectivamente. Al ser una película nanocompuesta por dos diferentes semiconductores con brechas de banda muy distintas, el material resultante trata de equilibrar el ancho de banda entre uno y otro, es por ello que aunque el porcentaje de CuO es bajo, el material compuesto reduce en 0.55eV, la energía requerida para que los electrones se transfieran de la banda de valencia a la de conducción, esto nos indicaría una mayor transferencia de electrones y lo que lo hace apto para la fabricación de celdas solares, y la brecha de energía del TiO_2 sigue estando dentro del nivel de energético para los procesos de oxidación y reducción del agua (Cassaignon et al., 2013).

Gráfico 10.4 Gráfica de $(ahv)^{1/n} vs\ hv$ de transición indirecta de las películas de 15%CuO-TiO_2 con diferentes capas



Fuente: Elaboración Propia

Agradecimientos

M. A. Reyes agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por la beca nacional y beca mixta brindada durante la realización de la Maestría en Ingeniería de Materiales y Energía (MIME) de la facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma del Carmen (UNACAR). Asimismo, al Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT) de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) por el apoyo para la realización de la estancia de investigación.

Conclusiones

Las películas compuestas de CuO-TiO_2 mostraron mejor respuesta a la luz visible que el TiO_2. El incremento del número de depósitos o capas en las películas tiene un efecto positivo en las propiedades ópticas del material. Las películas con 6 capas mostraron mejores propiedades ópticas ya que disminuye la transmitancia en un 30%, tiene absorción en el espectro visible de la luz en 450 nm y 690 nm, aunque muy baja. El ancho de banda disminuyó de 3.4 eV a 2.85 eV, lo que lo hace un material apto para aplicaciones de celdas solares, ya que requiere menor energía para la transferencia de electrones y para la reducción fotocatalítica del CO_2.

Referencias

Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials, 170*(2), 520-529.

Barakat, M. A., & Kumar, R. (2016). Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles. India: Springer International Publishin.

Bensouici, F., Bououdina, M., Dakhel, A. A., Tala-Ighil, R., Tounane, M., Iratni, A., Souier S., & Cai, W (2017). Optical, Structural and Photocatalysis Properties of Cu-Doped TiO2 Thin Films. *Applied Surface Science, 395*, 110-116.

Cassaignon, S., Colbeau-Justin, C., & Durupthy, O. (2013). Titanium Dioxide in Photocatalysis. En Nanomaterials: A Danger or a Promise? (153-188). London: Springer.

Chauhan, D., Satsangi, V. R., Dass, S., & Shrivastav, R. (2006). Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water. *Bulletin of Materials Science, 29*(7), 709-716.

Faisal, A. D., & Khalef, W. K. (2017). Morphology and structure of CuO nanostructures grown via thermal oxidation on glass, silicon, and quartz at different oxidation temperatures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28*, 18903-18912.

Frank, S.N., & Bard A.J. (1997). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *Journal of the American Chemical Society*, *991*, 303-304

Forcade, F., Snyders R., González, B., Noirfalise, X., & Vigil E. (2018). Size control of CuO nanocrystals grown within TiO2 mesopores with a simple technique. *Ceramics International, 44*, 16058-16061.

Forcade, F., González, B., Snyders R., Guisbiers G., Santanad S., & Vigil E. (2015). Composito de CuO/TiO_2 obtenido utilizando una nueva y sencilla técnica. *Revista Cubana de física, 32*(2), 90-95.

Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature, 238,* 37-38.

Hu, Q., Huang, J., Li, G., Chen, J., Zhang, Z., Deng, Z., Jiang Y., Guo W., & Cao Y. (2016). Effective water splitting using CuOx/TiO2 composite films: role of Cu species and content in hydrogen generation. *Applied Surface Science, 369,* 201–206.

Janczarek M., Zielińska Jurek, A., Markowska, I., & Hupka J. (2015). Transparent thin films of Cu–TiO2 with visible light photocatalytic activity. *Photochemical & Photobiological Sciences, 14*(3), 591–596.

Kumar, K. J., Raju, N. R. C., & Subrahmanyam, A. (2011). Thickness dependent physical and photocatalytic properties of ITO thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science, 257*(7), 3075–3080.

Lim, Y.F., Chua, C. S., Lee, C. J. J. & Chi, D. (2014). Sol–gel deposited Cu2O and CuO thin films for photocatalytic water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics, 16*(47), 25928–25934.

López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO2: a comparative study. *Journal of sol-gel science and technology, 61*(1), 1–7.

Low, J., Cheng, B., & Yu, J. (2017). Surface modification and enhanced photocatalytic CO2 reduction performance of TiO2: a review. *Applied Surface Science, 392*, 658–686.

Moumen, A., Hartiti, B., Comini, E., Arachchige, H. M. M., Fadili, S., & Thevenin, P. (2018). Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using spray pyrolysis technique. *Superlattices and Microstructures, 127*, 2-10.

O'Regan B., & Grätzel M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films. *Nature, 353*, 737-740.

Rashad, M., Rüsing, M., Berth, G., Lischka, K., & Pawlis, A. (2013). CuO and Co3O4 nanoparticles: synthesis, characterizations, and Raman spectroscopy. *Journal of Nanomaterials, 82*, 1-6.

Santos-Cruz, D., Mayén-Hernández, S. A., de Moure-Flores, F., Campos-Álvarez, J., Pal, M., & Santos-Cruz, J. (2017). CuOX thin films by direct oxidation of Cu films deposited by physical vapor deposition. *Results in physics, 7*, 4140–4144.

Savchuk, T., Pinchuk, O., Kamaleev, M., Dronova, D., & Dronov A. Savchuk, T., Pinchuk, O., Kamaleev, M., Dronova, D., & Dronov, A. (2019). *IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus)*. 1960-1964. doi:10.1109/eiconrus.2019.8657252.

Shen, J., Wang, H., Zhou, Y., Ye, N., Li, G., & Wang, L. (2012). Anatase/rutile TiO_2 nanocomposite microspheres with hierarchically porous structures for high-performance lithium-ion batteries. *RSC Advances, 2*(24), 9173–9178.

Tsui, L., & Zangari, G. (2014). Modification of TiO2 nanotubes by Cu2O for photoelectrochemical, photocatalytic, and photovoltaic devices. *Electrochimica Acta, 128*, 341–348.

Wu, C.Y., Lee, Y.L., Lo, Y. S., Lin, C.J., & Wu, C.H. (2013). Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO2 thin films prepared by sol–gel spin coating. *Applied Surface Science, 280*, 737–744.

Xu, Z.J., Zhang, F., Zhang, R.J., Yu, X., Zhang, D.X., Wang, Z.Y., Zhao H.B., & Chen, L.Y. (2013). Thickness dependent optical properties of titanium oxide thin films. *Applied Physics A, 113*(3) 557–562.

Zhan, J., Chen, M., & Xia, X. (2015). Controllable synthesis of copper oxide/carbon core/shell nanowire arrays and their application for electrochemical energy storage. *Nanomaterials, 5*(4), 1610–1619.

Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., Lui, C., & Yang, S. (2014). CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. P*rogress in Materials Science, 60*, 208–337.

Zhang, X., & Tang, A. (2012). Novel CuO/TiO2 nanocomposite films with a graded band gap for visible light irradiation. *Materials Express, 2*(3), 238–244.

Zhen, W., Jiao, W., Wu, Y., Jing, H., & Lu, G. (2017). The role of a metallic copper interlayer during visible photocatalytic hydrogen generation over a $Cu/Cu_2O/Cu/TiO_2$ catalyst. *Catalysis Science & Technology, 7*(21), 5028–5037.

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

Apellidos (EN MAYUSCULAS), Nombre del 1er Autor†*, Apellidos (EN MAYUSCULAS), Nombre del 1er Coautor, Apellidos (EN MAYUSCULAS), Nombre del 2do Coautor y Apellidos (EN MAYUSCULAS), Nombre del 3er Coautor

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

International Identification of Science - Technology and Innovation

ID 1er Autor: (ORC ID - Researcher ID Thomson, arXiv Author ID - PubMed Autor ID - Open ID) y CVU 1er Autor: (Becario-PNPC o SNI-CONACYT) (No.10 Times New Roman)

ID 1er Coautor: (ORC ID - Researcher ID Thomson, arXiv Author ID - PubMed Autor ID - Open ID) y CVU 1er Coautor: (Becario-PNPC o SNI-CONACYT) (No.10 Times New Roman)

ID 2do Coautor: (ORC ID - Researcher ID Thomson, arXiv Author ID - PubMed Autor ID - Open ID) y CVU 2do Coautor: (Becario-PNPC o SNI-CONACYT) (No.10 Times New Roman)

ID 3er Coautor: (ORC ID - Researcher ID Thomson, arXiv Author ID - PubMed Autor ID - Open ID) y CVU 3er Coautor: (Becario-PNPC o SNI-CONACYT) (No.10 Times New Roman)

(Indicar Fecha de Envío: Mes, Día, Año); Aceptado (Indicar Fecha de Aceptación: Uso Exclusivo de ECORFAN)

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

ECORFAN® Todos los derechos reservados-México-Bolivia-Spain-Ecuador-Cameroon-Colombia-Salvador-Guatemala-Paraguay-Nicaragua-Peru-Democratic Republic of Congo-Taiwan

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.

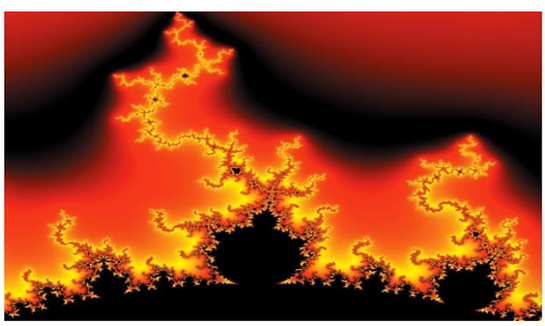
[Indicando el título en la parte Superior con Times New Roman No.12 y Negrita, señalando la fuente en la parte Inferior centrada con Times New Roman No. 10]

Tabla 3.1 Título

Particiones	Valores	Log
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)

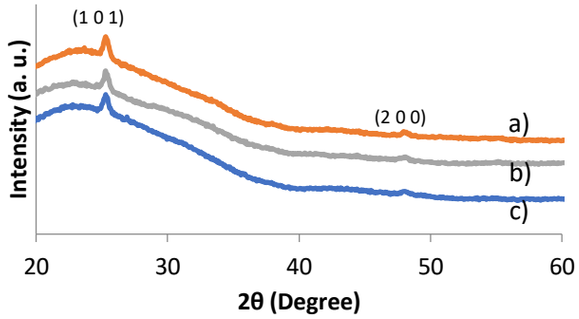
Figura 1.1 Título



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

ECORFAN® Todos los derechos reservados-México-Bolivia-Spain-Ecuador-Cameroon-Colombia-Salvador-Guatemala-Paraguay-Nicaragua-Peru-Democratic Republic of Congo-Taiwan

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:

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

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.

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

ECORFAN® Todos los derechos reservados-México-Bolivia-Spain-Ecuador-Cameroon-Colombia-Salvador-Guatemala-Paraguay-Nicaragua-Peru-Democratic Republic of Congo-Taiwan

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

ECORFAN® Todos los derechos reservados-México-Bolivia-Spain-Ecuador-Cameroon-Colombia-Salvador-Guatemala-Paraguay-Nicaragua-Peru-Democratic Republic of Congo-Taiwan

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 Accesso

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 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

Licencias del Sitio
03-2010-032610094200-01-Para material impreso, 03-2010-031613323600-01-Para material electrónico, 03-2010-032610105200-01-Para material fotográfico, 03-2010-032610115700-14-Para Compilación de Datos, 04 -2010-031613323600-01-Para su página Web, 19502-Para la Indización Iberoamericana y del Caribe, 20-281 HB9-Para la Indización en América Latina en Ciencias Sociales y Humanidades, 671-Para la Indización en Revistas Científicas Electrónicas España y América Latina, 7045008-Para su divulgación y edición en el Ministerio de Educación y Cultura-España, 25409-Para su repositorio en la Biblioteca Universitaria-Madrid, 16258-Para su indexación en Dialnet, 20589-Para Indización en el Directorio en los países de Iberoamérica y el Caribe, 15048-Para el registro internacional de Congresos y Coloquios. financingprograms@ecorfan.org

Oficinas de Gestión
244 Itzopan, Ecatepec de Morelos–México.
21 Santa Lucía, CP-5220. Libertadores -Sucre–Bolivia.
38 Matacerquillas, CP-28411. Moralzarzal –Madrid-España.
18 Marcial Romero, CP-241550. Avenue, Salinas l - 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.

9 786078 695201
ISBN 978-607-8695-20-1