

Ingenierías

ISSN 1405-0676

95



- 3 Síntesis y caracterización del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ como electrolito para baterías recargables de iones de magnesio**
Jesús Guzmán Torres^A, Edgar González Juárez^A,
Salome Maribel de la Parra Arciniega^A, Arián Espinosa Roa^B,
Eduardo Maximiliano Sánchez Cervantes^A
- 17 Relationship between drying rates and mechanical properties in refractory concretes**
Laura Imelda García-Ortíz^A, Ana María Guzmán^A,
Cristian Gómez-Rodríguez^B, Javier Rodrigo González^C,
Guadalupe Alan Castillo Rodríguez^A
- 28 Aplicación del método simplex por medio de un programa en C++, para calcular SWU en el proceso de enriquecimiento del combustible nuclear**
Eduardo Martínez Caballero, José Ramón Ramírez Sánchez,
Liliana Beatriz Sánchez Miranda, Adrián Alcántar Torres
- 34 Efecto térmico de las azoteas verdes en la Ciudad de México, Yucatan y Coahuila**
M. Azucena Escobedo Izquierdo^A, Sergio Quezada García^A,
Ricardo I. Cázares Ramírez^B, Marco Antonio Polo Labarrios^A,
Heriberto Sánchez Mora^C
- 49 Síntesis verde, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de los composites ZnO-GO y TiO₂-GO**
Noé Cuauhtemoc Gaspar Villaseñor, Carlos Alberto Guerrero Salazar,
Virgilio A. González González, Tania E. Guerrero Salas
- 62 Colaboradores**
- 65 Información para colaboradores**
- 66 Código de ética**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIME

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



Ingenierías

Ingenierías, Año XXVI N° 95, julio-diciembre 2023. Es una publicación trimestral, editada por la Universidad Autónoma de Nuevo León, a través de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Domicilio de la Publicación: Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Pedro de Alba S/N, Edificio 7, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450. Teléfono: +52 (81) 83294020 Ext. 5854, Fax +52 81 83320904. Editor responsable: Dr. Juan Antonio Aguilar Garib. Reserva de derechos al uso exclusivo No. 04-2011-101411064600-102, ISSN: 1405-0676. Número de certificado de licitud de título y contenido: 15,525, otorgado por la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación. Registro de marca ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial: En trámite. Impresa por: Desarrollo Litográfico S.A. de C.V., M. del Llano 924 Ote., Centro, Monterrey, Nuevo León, México, C.P. 64000. Fecha de terminación de impresión: 15 de julio de 2023. Tiraje: 800 ejemplares. Distribuido por: Universidad Autónoma de Nuevo León, a través de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Pedro de Alba S/N, Edificio 7, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Prohibida su reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización del Editor.

Impreso en México
Todos los derechos reservados
© Copyright 2023
revistaingenierias@uanl.mx

DIRECTORIO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Dr. med. Santos Guzmán López
Rector
Dr. Juan Paura García
Secretario General
Dr. Jaime Arturo Castillo Elizondo
Secretario Académico
Dr. José Javier Villarreal Tostado
Secretario de Extensión y Cultura
Lic. Antonio Ramos Revillas
Director de Editorial Universitaria

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Dr. Arnulfo Treviño Cubero
Director
Dr. Fernando Banda Muñoz
Subdirector Académico
Dr. Juan Antonio Aguilar Garib
Editor responsable
M.C. Cyntia Ocañas Galván
Dr. Jesús G. Puente Córdova
Redacción
Gloria Torres Garay
Tipografía y formación
Ana B. Guzmán Palafox, Christian E. Chavez Márquez, Ero Edgar Saldaña,
Julio C. Puente Casas, Leonardo Martínez Alvarado, María G. Flores
Castillo
Auxiliares
M.A. José Luis Martínez Mendoza
Diseño
Ing. Cosme D. Cavazos Martínez
Webmaster
René de la Fuente Franco
Impresor

CONSEJO EDITORIAL INTERNACIONAL

Dr. Mauricio Cabrera Ríos, Puerto Rico. UPRM / Dr. Cezar Henrique Gonzalez, Brasil. UFPE, Recife-Pernambuco / Dra. Ruth Kiminami, Brasil. UFSC, San Pablo / Dr. Juan Jorge Martínez Vega, Francia. Universidad de Toulouse III / Dr. Juan Miguel Sánchez, USA. UT-Austin / Dr. Zarel Valdez Nava, Francia. UPS-INPT-LAPLACE-CNRS.

CONSEJO EDITORIAL MÉXICO

Dr. Jesús González Hernández, CIDESI / Dr. Benjamín Limón Rodríguez, FIC-UANL / Dr. José Rubén Morones Ibarra, FCFM-UANL / Dr. Ubaldo Ortiz Méndez, FIME-UANL / Dr. Félix Sánchez De Jesús, ICBI-UAEH / Dr. Ernesto Vázquez Martínez, FIME-UANL.

COMITÉ TÉCNICO

Dr. Efraín Alcorta García, FIME-UANL / Dr. Rafael Colás Ortiz, FIME-UANL / Dr. Jesús De León Morales, FIME-UANL / Dr. Virgilio Ángel González González, FIME-UANL / Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar, FIME-UANL / Dra. Oxana Vasilevna Karissova, FCFM-UANL / Dr. Francisco Eugenio López Guerrero, FIME-UANL / Dr. Martín Edgar Reyes Melo, FIME-UANL / Dr. Roger Z. Ríos Mercado, FIME-UANL / Dr. Juan Ángel Rodríguez Liñán, FIME-UANL.

Síntesis y caracterización del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ como electrolito para baterías recargables de iones de magnesio

Jesús Guzmán Torres^A, Edgar González Juárez^A,
Salome Maribel de la Parra Arciniega^A, Arián Espinosa Roa^B,
Eduardo Maximiliano Sánchez Cervantes^{A*}

^AUniversidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas

^BCONACyT–Centro de Investigación en Química Aplicada,

Parque de Innovación e Investigación Tecnológica, Apodaca, Nuevo León

jesus.guzmant@uanl.edu.mx, edgar.gonzalezjr@uanl.edu.mx, salome.delaparrarc@uanl.edu.mx,
arian.espinosa@ciqa.edu.mx, eduardo.sanchezcv@uanl.edu.mx

RESUMEN

Se llevó a cabo el proceso de obtención libre de solventes de la sal bis(oxalato)borato de magnesio ($\text{Mg}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)_2$, $\text{Mg}(\text{BOB})_2$), la cual es potencialmente viable para ser utilizada como material electrolítico en baterías recargables de iones de magnesio (RMIB). La síntesis utilizada fue por estado sólido donde en un primer paso se mezcló manual y homogéneamente, dentro de un mortero de ágata, sus tres precursores; ácido oxálico, ácido bórico e hidróxido de magnesio con una relación molar de 4:2:1, respectivamente. Como segundo paso, y debido a que se utilizan compuestos higroscópicos, se evitó la exposición de manera prolongada a la humedad ambiental llevándolos a un secado dentro un horno de vacío a 60 °C durante 1 h continua seguido de un tratamiento térmico de 110 °C por 3 h, para la eliminación del agua residual previo a la temperatura de síntesis de 150 °C. El $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ sintetizado se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) y por microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) dentro del rango de número de onda de 4000–400 cm^{-1} confirmaron la aparición de los grupos funcionales del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$, identificados por sus bandas características de absorción C=O, C-O-B-O-C, O-B-O y B-O. Además, el polvo del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ se utilizó para preparar un electrolito líquido con el solvente tetrahidrofurano (THF) y se evaluó en celdas de tres electrodos así como en medias celdas prototipo, caracterizadas con curvas de voltamperometría cíclica (VC).

PALABRAS CLAVE

$\text{Mg}(\text{BOB})_2$, Electrolito, deposición/disolución de Mg.

ABSTRACT

The solvent-free process of obtaining the magnesium bis(oxalate)borate salt ($\text{Mg}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)_2$, $\text{Mg}(\text{BOB})_2$) was carried out, which is potentially viable for use as an electrolytic material in rechargeable magnesium ion batteries (RMIB). The synthesis used was by solid-state, where, in the first step, its three precursors were manually mixed in an agate mortar homogeneously: oxalic acid, boric acid, and magnesium hydroxide with a molar ratio of 4:2:1, respectively. In the second step, to avoid prolonged exposure to ambient humidity because hygroscopic compounds were used, they were dried in a vacuum oven at 60 °C for a continuous hour, followed by a heat treatment at 110 °C for 3 h to eliminate residual water prior to the synthesis temperature of 150 °C. The synthesized $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) within the wave number range of 4000–

400 cm^{-1} confirmed the presence of the functional groups of $\text{Mg}(\text{BOB})_2$, identified by their characteristic absorption bands: $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{C}$, $\text{O}-\text{B}-\text{O}$, and $\text{B}-\text{O}$. In addition, the $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ powder was used to prepare a liquid electrolyte with the solvent tetrahydrofuran (THF) and was evaluated in three-electrode cells as well as in prototype half-cells, characterized with cyclic voltammetry (CV) curves.

KEYWORDS

$\text{Mg}(\text{BOB})_2$, Electrolyte, Mg deposition/dissolution.

INTRODUCCIÓN

Las necesidades asociadas con el desarrollo tecnológico, como son la portabilidad y un alto desempeño de los dispositivos electrónicos han promovido la investigación, así como el desarrollo de nuevas formas de almacenamiento y suministro de energía.¹ La mejora o perfeccionamiento de los dispositivos de almacenamiento de energía permitirá abordar uno de los retos más importantes a los que nos enfrentamos en la actualidad, como es el disminuir nuestra dependencia a los combustibles fósiles, mediante el uso de materiales avanzados que permitan almacenar la electricidad producida a partir de energías renovables.² Muchos grupos de investigación han intensificado la búsqueda de fuentes alternas de energía, tales como la energía solar, la energía eólica, la energía hidráulica, la nuclear o la química. En este último tipo de energía se fundamentan las baterías recargables.³ Una batería recargable es un dispositivo de almacenamiento de energía que puede recargarse varias veces, diferenciado así de los dispositivos comúnmente llamados pilas. Una batería recargable utiliza reacciones electroquímicas reversibles que ocurren dentro del dispositivo, específicamente entre sus electrodos y el electrolito, siendo estos sus principales componentes. Cuando la reacción transcurre en un sentido se agotan los materiales de la batería mientras se genera una corriente eléctrica y para que la reacción transcurra en sentido inverso es necesaria una corriente eléctrica para regenerar los materiales consumidos, por lo tanto se entiende que los iones viajan a través del electrolito hacia los electrodos (interior de la batería) y los electrones viajan sobre el metal hacia el potencióstato (exterior de la batería). Existen baterías recargables de diferentes tamaños, de varios electrodos y de diferentes tipos, como por ejemplo las baterías tipo moneda (coin cell), tipo bolsa (pouch cell), tipo combinada (combi cell) y tipo Swagelok cell. En la figura 1 se puede observar un esquema con los principales componentes de una batería recargable tipo Swagelok, en la cual destacan los electrodos (cátodo y ánodo), el electrolito, los materiales de teflón como las tapas y el cilindro contenedor de la celda, así como dos varillas de acero inoxidable (SS) grado 316 con tornillos del mismo material, porque es una celda de dos electrodos también conocida como media celda, donde eventualmente se conectan en las estaciones de trabajo (potenciostatos/galvanostatos) para su caracterización electroquímica.

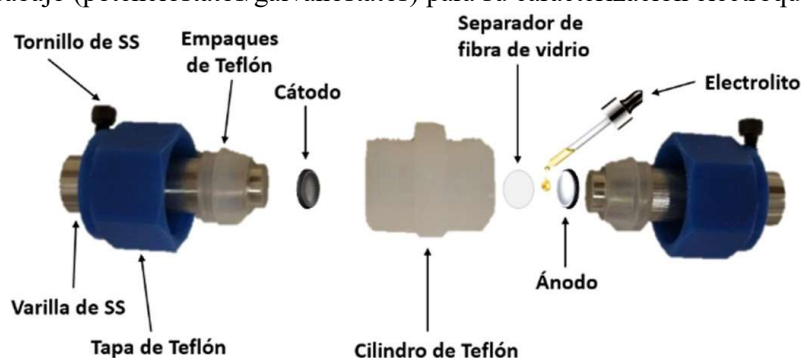


Fig. 1. Esquema del armado de una batería recargable tipo Swagelok.

Se pueden encontrar una gran variedad de electrolitos y electrodos comerciales, los cuales para su fabricación utilizan precursores (materiales de partida). En la figura 2 de manera esquemática se

muestra el procedimiento para la preparación de los electrodos tipo cátodos, donde en esencia solo se necesitan 4 materiales, es decir un material activo (que se encuentra en mayor concentración ~ 70 % en peso, generalmente son óxidos metálicos), y como carecen de conductividad electrónica se necesita un material conductor electrónico ~ 20 % en peso (Carbón Super P) con el cual se busca recubrir el material activo, y para asegurarse que haya un excelente contacto entre estos dos materiales se utiliza un aglomerante PTFE también conocido como Teflón a una concentración no mayor al 10 % en peso porque comprometería la conductividad, terminando con la adición de una gota del solvente acetato de pentilo para poder formar una película utilizando un rodillo, cuyos electrodos son cortados, secados y pesados, quedando listos para su utilización en baterías recargables tipo Swagelok.

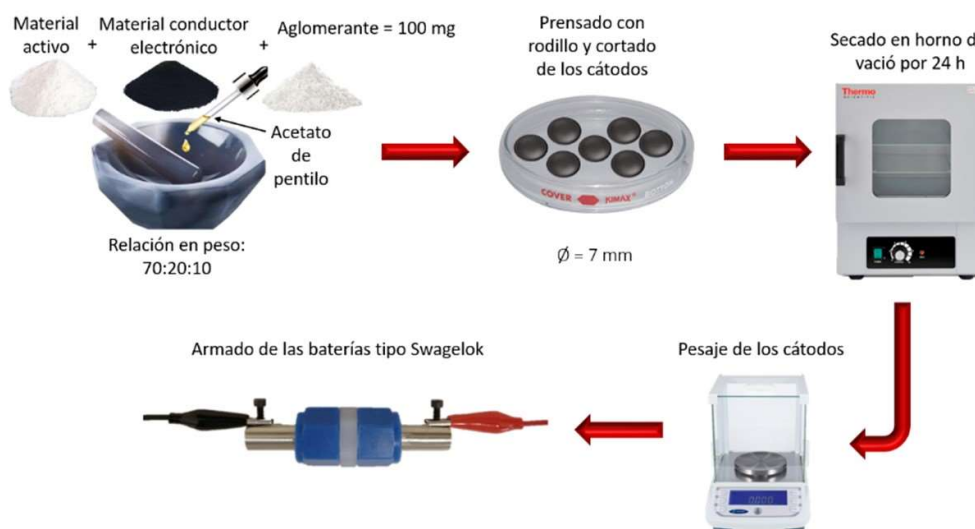


Fig. 2. Preparación de cátodos para baterías recargables tipo Swagelok.

Las baterías recargables de ion litio son actualmente los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica más capaces que existen, sin embargo, el metal litio es de abundancia limitada.⁴ Por otra parte el costo del sistema para extracción y manufactura del metal litio y sodio es más caro que el del magnesio (Mg) por lo que económicamente hablando, utilizar Mg es una buena alternativa para detener este excesivo consumo del metal litio.⁵ Otra de las ventajas del Mg con respecto al litio es que éste primero no cuenta con crecimiento dendrítico lo cual impacta positivamente en el desempeño de la batería, sin embargo su mayor desventaja es que a corto plazo pierde su capacidad de almacenamiento una vez descargada parcialmente la batería.⁶ Si bien ofrecen un gran potencial como dispositivos de almacenamiento de energía económicos y seguros, las RMIB aún se encuentran en la etapa de investigación.⁷ Las RMIB actuales en términos de voltaje de salida y densidad de energía siguen lejos de ser comparables con las baterías de litio.⁸ Los electrolitos de Mg, en general, que son compatibles tanto con el ánodo de Mg como con los cátodos de voltaje suficientemente alto, aún no proporcionan mejores eficiencias. El nuevo diseño electrolítico puede ofrecer la promesa de proporcionar una alta pureza promoviendo una mejor compatibilidad con los ánodos de Mg.⁹ Además, un electrolito altamente conductor es necesario para obtener baterías de alta velocidad. También, existe una necesidad por alejarse de los electrolitos inestables e inflamables como los que dependen de disolventes a base de éter. El principal problema de las baterías tipo ion Mg es que no han alcanzado un mejor desempeño electroquímico que las baterías de ion litio ya que la ciclabilidad del Mg es difícil de lograr en la mayoría de los electrolitos.¹⁰⁻¹² En ese sentido, en el presente trabajo se preparó un electrolito basado en una novedosa sal de Mg con nombre bis(oxalato)borato de magnesio (Mg(B(C₂O₄)₂)₂, Mg(BOB)₂), obtenida mediante una síntesis en

estado sólido. El electrolito a base del Mg(BOB)₂ fue evaluado en diversos solventes encontrando que es más soluble en tetrahidrofurano (THF) permitiendo la deposición y disolución de los iones Mg²⁺ sobre la superficie de un electrodo de trabajo de platino (Pt), ciclado en celdas electroquímicas de tres electrodos encontrando que tiene características para una potencial aplicación en RMIB así como en otros dispositivos de almacenamiento y conversión de energía.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

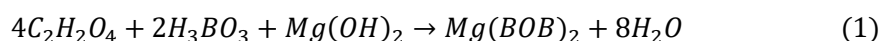
Síntesis del Mg(BOB)₂

Mg(BOB)₂ fue sintetizado utilizando hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂, grado reactivo ≥ 95%, Sigma-Aldrich), ácido bórico (H₃BO₃, reactivo ACS ≥ 99.5%, Sigma-Aldrich) y ácido oxálico (C₂H₂O₄, anhidro ≥ 99%, Sigma-Aldrich) como materiales de partida (tabla I).

Tabla I. Materias primas como precursores del Mg(BOB)₂

Precursores	Peso molecular	Formula química	Pureza
Ácido oxálico	90.03 g/mol	C ₂ H ₂ O ₄	Anhidro = 99.0%
Ácido bórico	61.83 g/mol	H ₃ BO ₃	ACS Reactivo = 99.5%
Hidróxido de magnesio	58.32 g/mol	Mg(OH) ₂	Grado reactivo = 95%

Se mezclaron cantidades estequiométricas en la ruta de reacción de la siguiente manera (ecuación química 1):



La reacción se llevó a cabo mediante el método cerámico (estado sólido) que consistió en secar previamente en un horno de vacío a 60 °C durante 1 h todos los precursores, para posteriormente mezclarlos durante 15 min dentro de un mortero de ágata, después se prepararon pastillas prensadas en seco a una presión de 2 MPa (presión manométrica). La mezcla uniforme se comprimió en muchas piezas con un área circular de 1 cm² con un espesor de 0.5 cm. Luego, las piezas fueron llevadas a un tratamiento térmico de 110 °C por 3 h, para la eliminación del agua, y 150 °C por 12 h para la obtención del Mg(BOB)₂. El producto se transfirió, con poco tiempo de exposición a la atmósfera ambiental, adentro de una caja de guantes llena de argón (O₂ y H₂O < 5 ppm), para moler las pastillas y utilizar el polvo del Mg(BOB)₂ resultante sin un proceso de purificación posterior a la síntesis. Los solventes acetonitrilo (ACN), propilen carbonato (PC), etilen carbonato (EC), dimetil carbonato (DMC) y tetrahidrofurano (THF) fueron comprados en grado batería Sigma-Aldrich y utilizados así como se recibieron.

Caracterización estructural y morfológica

La estructura cristalina así como la identificación de la fase del Mg(BOB)₂ fue obtenida con el software McMaille con la previa caracterización por DRX usando un D2-Phaser (Bruker) con fuente de radiación Cu Kα (λ = 1.5418 Å). La morfología de las partículas fueron analizadas utilizando un MEB (JEOL Neoscope 6000). En el análisis por FTIR (Interspec 200-X), operado en un rango de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹, se utilizó bromuro de potasio (KBr) como blanco.

Preparación de los electrolitos

Todos los electrolitos a base de la sal Mg(BOB)₂ se preparón en una caja de guantes, con las condiciones antes mencionadas, a una concentración de 50mM en ACN, PC, EC:PC (1:1 % vol.), EC:PC:DMC (1:1:3 % vol.) y THF para evaluar su ciclabilidad con el objetivo de seleccionar el mejor solvente. Cada solución resultante se agitó durante 24 h previo a su caracterización electroquímica.

Mediciones electroquímicas

Voltamperometría cíclica (VC): En nuestro estudio la VC se realizó en celdas de tres electrodos con un potenciostato/galvanostato Biologic Science Instruments VMP3 a temperatura ambiente usando un electrodo de trabajo de platino y dos tiras de Mg (pureza de 99.9%, Sigma-Aldrich) como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente.

Voltamperometría de barrido lineal (LSV): También se utilizó una celda de tres electrodos que comprendía varios electrodos de trabajo de Cobre (Cu), Plata con chapa de Oro (Ag/Au), Plata (Ag), Carbón Vitreo (GC), Acero Inoxidable 304 (SS304), Niquel (Ni), Acero inoxidable 316 (SS316), Platino (Pt) y Aluminio (Al) así como dos tiras de Mg como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente. El electrolito utilizado para esta prueba fue de 250mM Mg(BOB)₂/THF.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS): La conductividad iónica de varios electrolitos se estudió mediante mediciones de EIS. Las membranas de fibra de vidrio se empaaron con 120 μ L de varios electrolitos con una concentración de X Mg(BOB)₂/THF donde X = 50mM, 100mM, 150mM, 200mM, 250mM, 300mM, 350mM y 400mM, luego se intercalaron entre un par de electrodos de bloqueo SS316 dentro de celdas tipo moneda. Se calentaron a 40 °C durante 12 h para lograr un buen contacto entre los electrodos y el electrolito, posteriormente las celdas se dejaron enfriar a temperatura ambiente y reposaron durante 24 h más, antes de ser probadas en estaciones de trabajo electroquímicas. Las mediciones de EIS se llevaron a cabo en el rango de temperatura de 30 a 80 °C, en el que se permitió que la celda se equilibrara térmicamente durante al menos 3 h antes de la prueba. Las EIS se registraron en el rango de frecuencia de 1000 Hz a 10 mHz aplicando una onda sinusoidal con una amplitud de 10 mV similar a lo publicado en la literatura.¹³ La conductividad iónica se calculó a partir de la ecuación 2, donde σ representa la conductividad iónica en S/cm, l es el espesor de la membrana de fibra de vidrio empaada con los electrolitos de varias concentraciones en cm, S es el área de la membrana de fibra de vidrio en cm² y R representa la resistencia determinada por el diagrama de Nyquist en S⁻¹ :

$$\sigma = \frac{l}{SR} \quad (2)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 3 mostramos los resultados obtenidos por DRX del Mg(BOB)₂. Se utilizó el software McMaille para la indexación del patrón de difracción de potencia,¹⁴ a través de Expo2014 [<https://www.ba.ic.cnr.it/softwareic/expo/>] pudimos resolver la estructura cristalina del Mg(BOB)₂ como una estructura tipo monoclinica con un grupo espacial de $P2_1/c$ con $a = 11.63 \text{ \AA}$, $b = 10.16 \text{ \AA}$, $c = 8.80 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94.02^\circ$ y un volumen de celda de $1039.29 \text{ \AA}^3$ con 2 moléculas por celda unitaria. El tamaño medio de los cristallitos se determinó a partir de las cuatro intensidades más altas utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 3) donde D es el tamaño de grano del cristal, m es el FWHM, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de difracción y K es la constante de Scherrer, expresada en radianes cuando tomamos el valor de 0.89.

$$D = \frac{K\lambda}{m\cos\theta} \quad (3)$$

Por lo tanto, el valor del FWHM también debe expresarse en forma de radianes para garantizar la consistencia de la unidad durante todo el proceso de cálculo.¹⁵ Los tamaños de los cristallitos de cinco intensidades máximas se muestran en la tabla II. Con base en el valor de ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) obtenido del patrón de difracción de rayos X, se encontró que el tamaño medio de los cristallitos fue de 44.89 nm con una proximidad del tamaño máximo de 54.15 nm y el tamaño mínimo de 35.47 nm. La morfología se observa en la imagen obtenida por MEB del Mg(BOB)₂ que

se encuentra en el recuadro de la figura 3. Está compuesta de micropartículas irregulares con tamaño en micrómetros, similar a sus análogos reportados en la literatura.¹⁶⁻²³

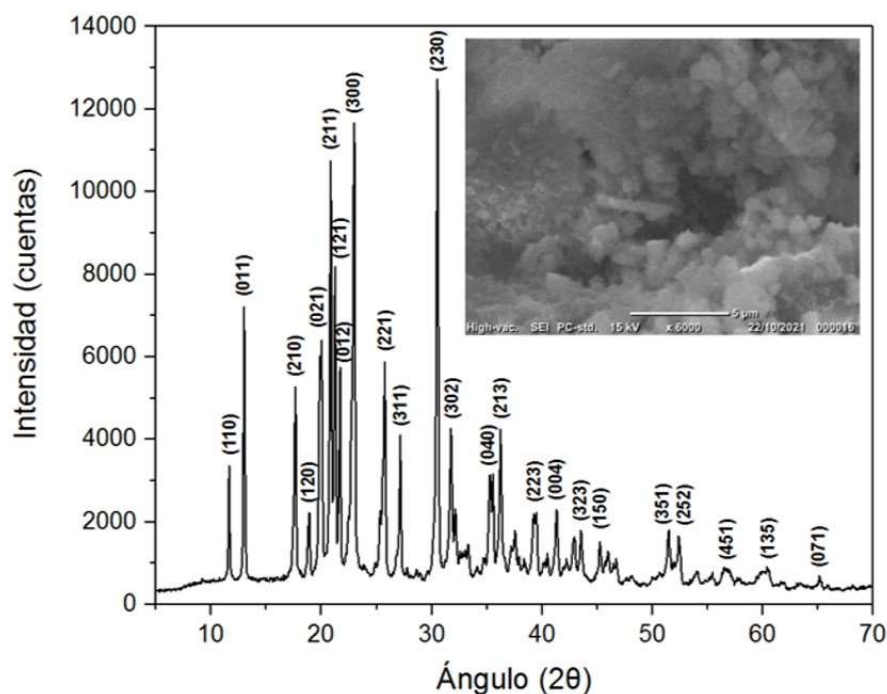


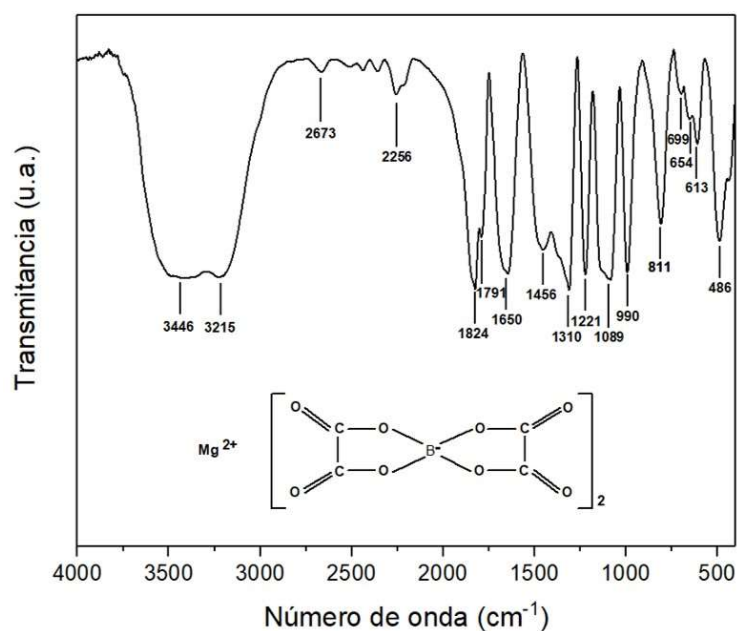
Fig. 3. Patrón DRX del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$. Recuadro: Imagen MEB del sólido.

Tabla II. Resultados del cálculo del tamaño de los cristalitas por la ecuación de Scherrer

Ángulo (2θ)	FWHM (radianes)	Tamaño del cristalito (nm)
12.97	0.146	54.155
20.81	0.168	47.544
21.22	0.168	47.575
22.95	0.226	35.470
30.49	0.205	39.720

Se realizó FTIR del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ para identificar los grupos funcionales mediante la técnica de polvos.²⁴ La exploración de espectroscopia FTIR se analizó dentro del rango de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} tal y como se observa en la figura 4. Las principales bandas IR del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ y sus distribuciones se muestran en la tabla III.

Las bandas de vibración en el número de onda 3446 y 3215 cm^{-1} de los enlaces O-H corresponden a impurezas de agua absorbida por las partículas.²⁵ A su vez las bandas que aparecen en 2673 y 2256 cm^{-1} podrían deberse a las vibraciones de estiramiento de los átomos en el enlace C-O²⁶ del CO_2 gaseoso absorbido en el polvo analizado.

Fig. 4. Espectro FTIR del Mg(BOB)₂. Recuadro: Estructura de la molécula.

Los números de onda 1824 y 1791 cm⁻¹ indican la aparición de los grupos funcionales C=O con oscilaciones en y fuera de fase del anión BOB,²⁷ respectivamente; de igual forma los estiramientos asimétrico y simétrico COO⁻ corresponden a los números de onda en 1650 y 1456 cm⁻¹.²⁸ La huella dactilar del compuesto Mg(BOB)₂ se mostró en los números de onda 1310, 1221, 1089 y 990 cm⁻¹, que representan el estiramiento C-O-B-O-C, estiramiento asimétrico C-O-C, estiramiento O-B-O y estiramiento C-O-C simétricos, respectivamente. También hay otros posibles grupos funcionales del tipo estiramiento simétrico O-B-O a 811 cm⁻¹ y estiramiento asimétrico O-B-O a 699 cm⁻¹, así como un enlace tipo BO₄ a 486 cm⁻¹, similar al del espectro FTIR reportado por Shiyu *et al.*²⁹ Los números de onda 654 y 613 cm⁻¹ son bandas típicas de las deformaciones COO⁻ y B-O, respectivamente.²⁰

Tabla III. Grupos funcionales y bandas de absorción del Mg (BOB)₂ sintetizado.

Grupos funcionales	Número de onda (cm ⁻¹)
O-H	3446, 3215
C-O	2673, 2256
C=O oscilación en fase	1824
C=O oscilación fuera de fase	1791
COO ⁻ estiramiento asimétrico	1650
COO ⁻ estiramiento simétrico	1456
C-O-B-O-C estiramiento	1310
C-O-C estiramiento asimétrico	1221
O-B-O estiramiento simétrico	1089
C-O-C estiramiento simétrico	990
O-B-O simétrico	811
O-B-O estiramiento asimétrico	699
COO ⁻ deformación	654
B-O deformación	613
BO ₄	486

Los resultados de las VC a una baja concentración de 50mM del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ en diferentes solventes se encuentran en la figura 5, todas las pruebas de ciclabilidad fueron llevadas a cabo a una velocidad de escaneo de 25 mVs^{-1} . Podemos observar que los únicos dos solventes que mostraron deposición de Mg sobre la superficie del electrodo de trabajo de Pt fueron el ACN y el THF, sin embargo este primero no mostró disolución de Mg al igual que el resto de los otros solventes, por lo que concluimos que ese alto grado de insolubilidad con las sales de Mg³⁰⁻³² no podía mejorar aunque se aumentaran las cantidades de solvente. Por consiguiente se seleccionó el THF como el mejor solvente, debido a su alta compatibilidad con el $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ similar a otras sales de este tipo.³³⁻³⁵ La descomposición del electrolito 50mM $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$ se presentó por encima de los 2 V por lo que se decidió acortar la ventana hasta este voltaje para las siguientes pruebas a diferentes concentraciones de los electrolitos X $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$.

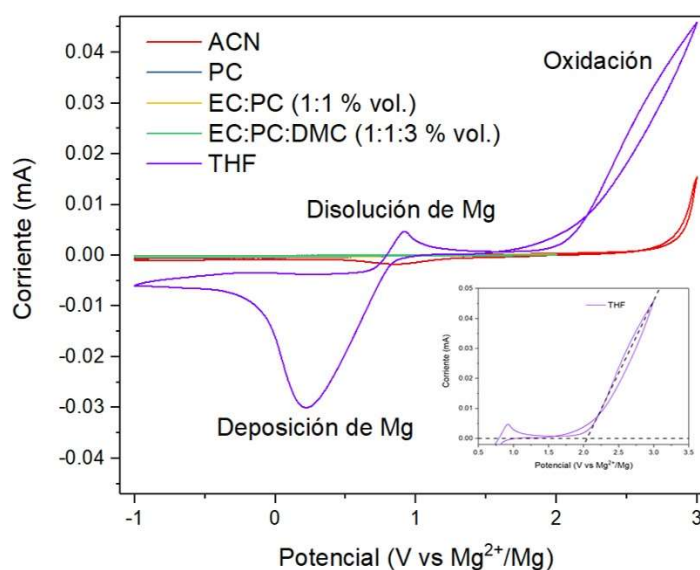


Fig. 5. VC que muestra la deposición/disolución del Mg con un electrodo de Pt en un electrolito a una concentración de 50mM $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ disuelto en diferentes solventes, recolectados a una velocidad de escaneo de 25 mVs^{-1} dentro del rango potencial de $-1.0+3.0 \text{ V}$ (frente a Mg^{2+}/Mg).

Por consecuencia, se seleccionó la concentración de 250mM porque con ella se obtuvo una mayor cantidad de densidad de carga catódica J (deposición de Mg) de aproximadamente -1.74 mA/cm^2 para el primer ciclo (recuadro b de la figura 6) partiendo de un OCV de 1.10 V (recuadro a de la figura 6) hacia la zona catódica. Esta misma celda de tres electrodos fue ciclada hasta 250 ciclos demostrando una buena ciclabilidad en comparación con el resto de las otras concentraciones, siendo la única en mostrar los fenómenos de deposición/disolución de Mg más intensos denotando una alta reversibilidad tal y como se observa en la figura 6, cuya característica es fundamental en los electrolitos para baterías secundarias de Mg.³⁶

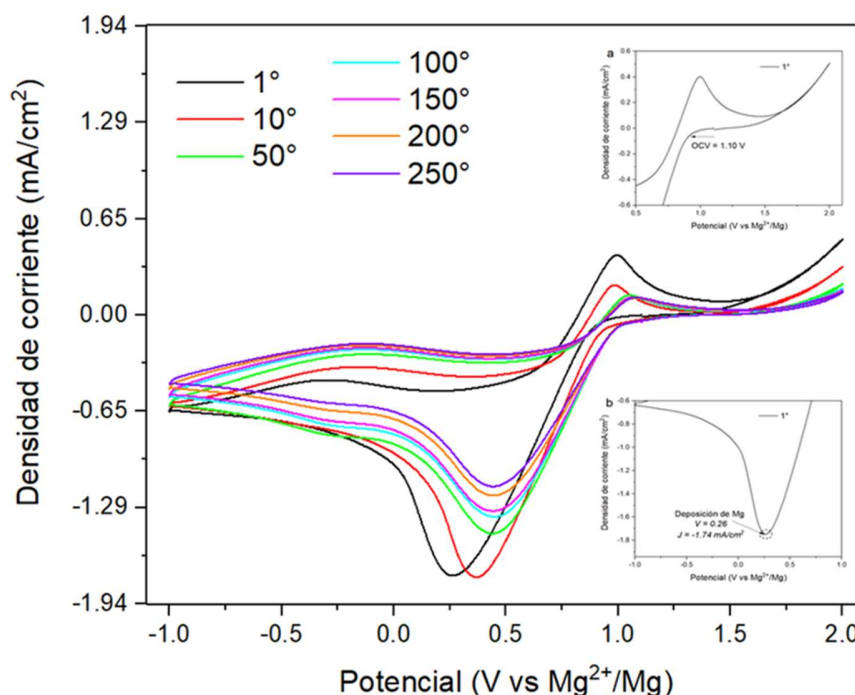


Fig. 6. VC que muestra la deposición/disolución de Mg con un electrodo de Pt en un electrolito con una concentración de 250mM $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$ recolectadas a una velocidad de escaneo de 25 mVs^{-1} dentro del rango potencial de -1.0 a 2.0 V (frente a Mg^{2+}/Mg). Todas las mediciones se realizaron utilizando una celda de tres electrodos, se utilizó una lámina de Mg como electrodo de referencia y contraelectrodo. Recuadros a) OCV del primer ciclo y b) Voltaje de la deposición del Mg y la densidad de corriente (J) a este potencial.

Los resultados del LSV los podemos encontrar en la figura 7. Con un nuevo electrolito de la misma concentración molar (250mM) se evaluaron diferentes electrodos de trabajo encontrando que el cobre y el aluminio generan la menor y la mayor estabilidad electroquímica de 1.05 V y 3.5 V respectivamente, siendo de los materiales más utilizados como colectores de corriente para las baterías comerciales.³⁷ Al comparar el electrodo SS316 vs SS304, se demostró que el SS316 tiene una mejor estabilidad electroquímica en el electrolito con una concentración de 250mM $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$ el cual además de soportar más la corrosión del acero³⁸ alcanza un valor ligeramente mayor de $\approx 0.5 \text{ V}$ por encima del SS304, lo cual contribuye en las RMIB, ya que poder trabajar en una ventana de potencial más amplia es algo que en la actualidad se busca con la investigación de nuevos materiales.³⁹

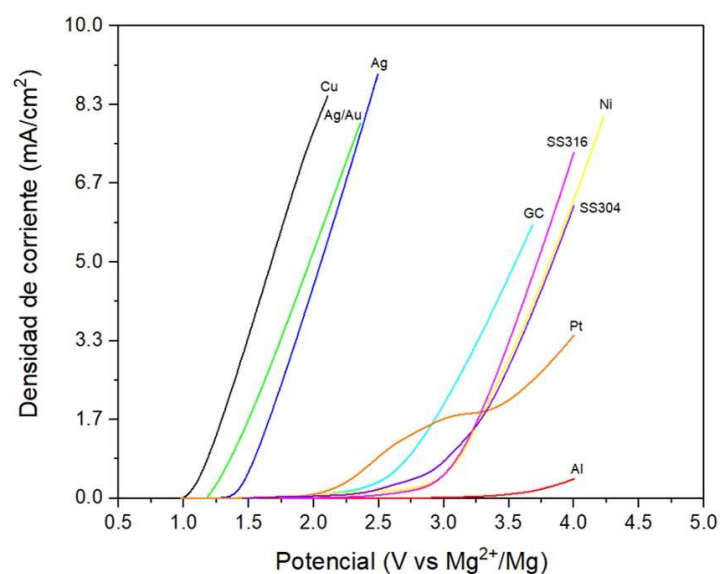


Fig. 7. LSV del electrolito 250mM $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$ en una celda de tres electrodos utilizando Cu (negro), Ag/Au (verde), Ag (azul), Pt (naranja), Carbón Vítreo (turquesa), SS304 (púrpura), SS316 (fucsia), Ni (amarillo) y Al (rojo) como electrodos de trabajo, medidos a una velocidad de escaneo de 25 mVs^{-1} .

Finalmente, los electroditos fueron evaluados con la técnica de los electrodos bloqueantes utilizando celdas tipo moneda modelo SS316 para medir su conductividad iónica. En la Figura 8 podemos notar que, al igual que en las pruebas de ciclabilidad, el electrolito con la concentración de 250mM nuevamente presentó los mejores resultados a temperatura ambiente, tal es el caso de una conductividad de $4.9 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ dejándolo por encima de las demás concentraciones. El cambio en la pendiente de la curva en la figura 6 se debe al punto de ebullición (pe) del THF.

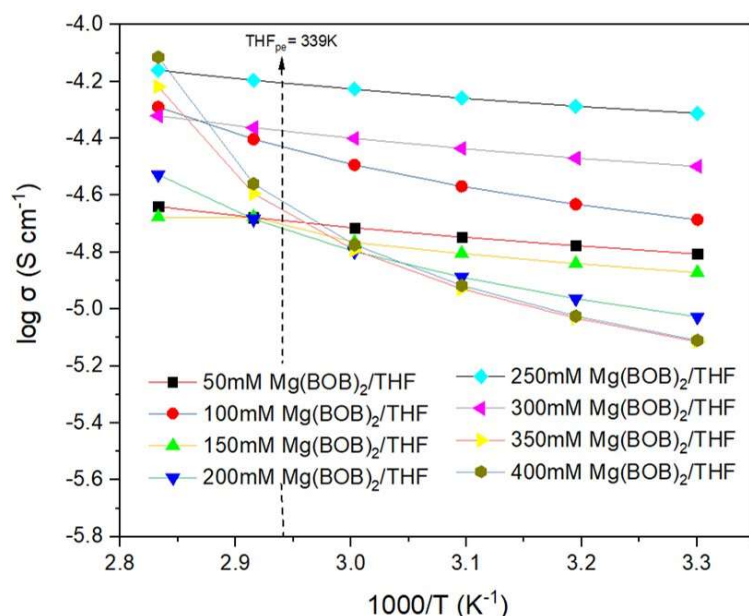


Fig. 8. Gráfico de Arrhenius de la conductividad iónica de las membranas de fibra de vidrio empapadas con un electrolito a una concentración de $X \text{ Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$, donde $X = 50\text{mM}, 100\text{mM}, 150\text{mM}, 200\text{mM}, 250\text{mM}, 300\text{mM}, 350\text{mM}$ y 400mM .

CONCLUSIONES

Se sintetizó con éxito la sal de magnesio Mg(BOB)₂ utilizando ácido oxálico, ácido bórico e hidróxido de magnesio como materiales de partida anhidros, de bajo costo y con alta pureza mediante la síntesis por estado sólido. Un electrolito a base de Mg preparado con una concentración de 250mM Mg(BOB)₂/THF mostró un comportamiento altamente reversible (> 250 ciclos), una amplia estabilidad anódica (2.8 V frente a Mg²⁺/Mg) y una buena conductividad iónica a temperatura ambiente (4.9×10^{-5} S cm⁻¹). Este electrolito presentó buenas propiedades tales como, una baja toxicidad, baja volatilidad una vez ensamblados los dispositivos, y una alta reversibilidad, al ser evaluado en celdas de tres electrodos y en semiceldas, asumiendo los desafíos de la compleja interacción de la sal electrolítica Mg(BOB)₂ con los diferentes solventes estudiados, por lo tanto se requiere más trabajo para probar todo su potencial como electrolito de alto rendimiento para las RMIB.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por brindarnos los equipos utilizados en este proyecto, ubicados en el Laboratorio de Materiales 2 de la División de Estudios de Posgrado, así como también agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para continuar los estudios de doctorado.

REFERENCIAS

1. Yeru Liang, Chen-Zi Zhao, Hong Yuan, Yuan Chen, Weicai Zhang, Jia-Qi Huang, Dingshan Yu, Yingliang Liu, Maria-Magdalena Titirici, Yu-Lun Chueh, Haijun Yu and Qiang Zhang. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices, *InfoMat*, 2019, 1, 6-32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>
2. Dolf Gielen, Francisco Boshell, Deger Saygin, Morgan D. Bazilian, Nicholas Wagner and Ricardo Gorini. The role of renewable energy in the global energy transformation, *Energy Strategy Reviews*, 2019, 24, 38-50. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.006>
3. John B. Goodenough. How we made the Li-ion rechargeable battery *Nature Electronics*, 2018, 1, 204. <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0048-6>
4. Alagar Ramar and Fu-Ming Wang. Advances in polymer electrode materials for alkali metals (lithium, sodium and potassium)-ion rechargeable batteries, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31, 21832-21855. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04805-6>
5. Aruto Watanabe, Kentaro Yamamoto, Yuki Orikasa, Titus Masese, Takuya Mori, Tomoki Uchiyama, Toshiyuki Matsunaga and Yoshiharu Uchimoto. Reaction mechanism of electrochemical insertion/extraction of magnesium ions in olivine-type FePO₄, *Solid State Ionics*, 2020, 349, 115311. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115311>
6. Xin Lei, Yongping Zheng, Fan Zhang, Yong Wang and Yongbing Tang. Highly stable magnesium-ion-based dual-ion batteries based on insoluble small-molecule organic anode material, *Energy Storage Materials*, 2020, 30, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.04.025>
7. Zhonghua Zhang, Shamu Dong, Zili Cui, Aobing Du, Guicun Li and Guanglei Cui. Rechargeable Magnesium Batteries using Conversion-Type Cathodes: A Perspective and Minireview, *Small Methods*, 2018, 2, 1800020. <https://doi.org/10.1002/smt.201800020>
8. Tobias Placke, Richard Kloepsch, Simon Dühnen and Martin Winter. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density, *Journal of Solid State Electrochem*, 2017, 21, 1939-1964. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3610-7>
9. Ran Attias, Michael Salama, Baruch Hirsch, Yosef Goffer and Doron Aurbach. Anode-Electrolyte Interfaces in Secondary Magnesium Batteries, *Journal Joule*, 2019, 3, 27-52. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.10.028>

10. Ramasubramonian Deivanayagam, Brian J. Ingram and Reza Shahbazian-Yassar. Progress in development of electrolytes for magnesium batteries, *Energy Storage Materials*, 2019, 21, 136-153. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.028>
11. Robert Dominko, Jan Bitenc, Romain Berthelot, Magali Gauthierf, GioelePagot and Vito Di Noto. Magnesium batteries: Current picture and missing pieces of the puzzle, *Journal of Power Sources*, 2020, 478, 229027. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229027>
12. Muhammad Rashad, Muhammad Asif, Yuxin Wang, He Zhen and Iftikhar Ahmed. Recent advances in electrolytes and cathode materials for magnesium and hybrid-ion batteries, *Energy Storage Materials*, 2020, 25, 342-375. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.10.004>
13. Zhonghua Zhang, Zili Cui, Lixin Qiao, Jing Guan, Huimin Xu, Xiaogang Wang, Pu Hu, Huiping Du, Shizhen Li, Xinhong Zhou, Shanmu Dong, Zhihong Liu, Guanglei Cui and Liquan Chen. Novel Design Concepts of Efficient Mg-Ion Electrolytes toward High-Performance Magnesium–Selenium and Magnesium–Sulfur Batteries, *Advanced Energy Materials*, 2017, 7, 1602055. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602055>
14. A. Le Baila. Monte Carlo indexing with McMaille, *Powder Diffraction*, 2004, 19, 249-254. <https://doi.org/10.1154/1.1763152>
15. Kai He, Nuofu Chen, Congjie Wang, Lishuai Wei and Jikun Chen. Method for Determining Crystal Grain Size by X-Ray Diffraction, *Crystal Research and Technology*, 2018, 53, 1700157. <https://doi.org/10.1002/crat.201700157>
16. Etty Marti Wigayati, Christin Rina Ratri, Ibrahim Purawiardi, Fadli Rohman and Titik Lestariningsih. Microstructure Analysis of Synthesized LiBOB, *Indonesian Journal of Chemistry*, 2015, 15, 242-247. <https://doi.org/10.22146/ijc.21191>
17. Chunhua Ge, Lixia Wang, Lili Xue, Zhong-Shuai Wu, Hehe Li, Zailin Gong and Xiang-Dong Zhang. Synthesis of novel organic-ligand-doped sodium bis(oxalate)-borate complexes with tailored thermal stability and enhanced ion conductivity for sodium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2014, 248, 77-82. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.044>
18. Lixia Wang, Weifang Han, Chunhua Ge, Rui Zhang, Yufeng Bai and Xiangdong Zhang. Functionalized Carboxyl Carbon/NaBOB Composite as Highly Conductive Electrolyte for Sodium Ion Batteries, *Chemistry Select*, 2018, 3, 9293-9300. <https://doi.org/10.1002/slct.201801954>
19. Titik Lestariningsih, Christin Rina Ratri, Etty Marty Wigayati and Qolby Sabrina. Characterization of pore and crystal structure of synthesized LiBOB with varying quality of raw materials as electrolyte for lithium-ion battery, *AIP Conference Proceedings*, 2016, 1711, 060005. <https://doi.org/10.1063/1.4941638>
20. Etty Marti Wigayati, Titik Lestariningsih, Achmad Subhan, Christin Rina Ratri and Ibrahim Purawiardi. Synthesis and characterization of LiBOB as electrolyte for lithium-ion battery, *Ionics*, 2016, 22, 43-50. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1531-y>
21. Etty Marti Wigayati, Titik Lestariningsih, Christin Rina Ratri, Ibrahim Purawiardi and Bambang Prihandoko. Synthesis of LiBOB Fine Powder to Increase Solubility, *Makara Journal of Technology*, 2017, 21, 26-32. <https://doi.org/10.7454/mst.v21i1.3076>
22. Ceren Zora, Yaprak Subasi, Durata Hacıub, Mehmet Somer and Semih Afyon. Guide to Water Free Lithium Bis(oxalate) Borate (LiBOB), *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125, 11310-11317. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01437>
23. Fangyuan Cheng, Xiaoyu Zhang, Yuegang Qiu, Jinxu Zhang, Yi Liu, Peng Wei, Mingyang Ou, Shixiong Sun, Yue Xu, Qing Li, Chun Fang, Jiantao Han and Yunhui Huang. Tailoring electrolyte to enable high-rate and super-stable Ni-rich NCM cathode materials for Li-ion batteries, *Nano Energy*, 2021, 88, 106301. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106301>
24. Alexander A. Kamnev, Anna V. Tugarova, Yulia A. Dyatlova, Petros A. Tarantilis, Olga P. Grigoryeva, Alexander M. Fainleib and Stefania De Luca. Methodological effects in Fourier

- transform infrared (FTIR) spectroscopy: Implications for structural analyses of biomacromolecular simples, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 193, 558-564. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.12.051>
25. E. F. Medvedev and A. Sh. Komarevskaya. IR spectroscopic study of the phase composition of boric acid as a component of glass batch, *Glass and Ceramics*, 2007, 64, 42-46. <https://doi.org/10.1007/s10717-007-0010-y>
 26. Kazuo Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, *John Wiley and Sons*, New York, 1997, Sixth Edition, 152-154.
 27. Akiko Tsurumaki, Mario Branchi, Alessio Rigano, Ruggero Poiana, Stefania Panero and Maria Assunta Navarra. Bis(oxalato)borate and difluoro(oxalato)borate-based ionic liquids as electrolyte additives to improve the capacity retention in high voltage lithium batteries, *Electrochimica Acta*, 2019, 315, 17-23. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.190>
 28. T. Lestariningsih, Q. Sabrina, I. Nuroniah, B. Prihandoko, E. Marti Wigayati and C. Rina Ratri. Study the synthesis of LiBOB compounds using lithium sources from sea water, *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1282, 012044. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1282/1/012044>
 29. Li Shiyong, Li Wenbo, Cui Xiaoling, Li Chunlei, Han Yamin, Yang Li, Wang Peng, Wang Jie and Wei Yuan. A kind of synthetic method and application of magnesium bis-oxalate borate, *State Intellectual Property Office of the People's Republic of China*, 2019, Patent number: CN 110305151 A.
 30. John Muldoon, Claudiu B. Bucur, Allen G. Oliver, Tsuyoshi Sugimoto, Masaki Matsui, Hee Soo Kim, Gary D. Allred, Jaroslav Zajicek and Yukinari Kotani. Electrolyte roadblocks to a magnesium rechargeable battery, *Energy & Environmental Science*, 2012, 5, 5941-5950. <https://doi.org/10.1039/C2EE03029B>
 31. Long Kong, Chong Yan, Jia-Qi Huang, Meng-Qiang Zhao, Maria-Magdalena Titirici, Rong Xiang and Qiang Zhang. A Review of Advanced Energy Materials for Magnesium-Sulfur Batteries, *Energy & Environmental Materials*, 2018, 1, 100-112. <https://doi.org/10.1002/eeem2.12012>
 32. Partha Saha, Moni Kanchan Datta, Oleg I. Velikokhatnyi, Ayyakkannu Manivannan, David Alman and Prashant N. Kumta. Rechargeable magnesium battery: Current status and key challenges for the future, *Progress in Materials Science*, 2014, 66, 1-86. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.04.001>
 33. Rana Mohtadi and Fuminori Mizuno. Magnesium batteries: Current state of the art, issues and future perspectives, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2014, 5, 1291-1311. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.143>
 34. Zheng Ma, Douglas R. MacFarlane and Mega Kar. Mg Cathode Materials and Electrolytes for Rechargeable Mg Batteries: A Review, *Batteries & Supercaps*, 2019, 2, 115-127. <https://doi.org/10.1002/batt.201800102>
 35. Zhirong Zhao-Karger and Maximilian Fichtner. Beyond Intercalation Chemistry for Rechargeable Mg Batteries: A Short Review and Perspective, *Frontiers in Chemistry*, 2019, 6, 656. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00656>
 36. Honglei Shuai, Jing Xu and Kejing Huang. Progress in retrospect of electrolytes for secondary magnesium batteries, *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 422, 213478. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213478>
 37. Alexander Chernyaev, Jere Partinen, Lassi Klemettinen, Benjamin P. Wilson, Ari Jokilaakso and Mari Lundström. The efficiency of scrap Cu and Al current collector materials as reductants in LIB waste leaching, *Hydrometallurgy*, 2021, 203, 105608. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105608>

38. Yehia Youssef, Walaa El Bestawy, Mootaz Ghazy, Mohamed Shehadeh and Ibrahim Hassan. Investigation of the Corrosion Behaviour of Welded Area of Austenitic Stainless Steels under Stress, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2018, 9, 135-138. <https://doi.org/10.18178/ijcea.2018.9.4.713>
39. Yufei Zhang, Hongbo Geng, Weifeng Wei, Jianming Ma, Libao Chen and Cheng Chao Li. Challenges and recent progress in the design of advanced electrode materials for rechargeable Mg batteries, *Energy Storage Materials*, 2018, 20, 118-138. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.033>

Relationship between drying rates and mechanical properties in refractory concretes

Laura Imelda García-Ortiz^A, Ana María Guzmán Hernández^A,
Cristian Gómez-Rodríguez^B, Javier Rodrigo González López^C,
Guadalupe Alan Castillo-Rodríguez^A

^A Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

^B Universidad Veracruzana, Región Coatzacoalcos-Minatitlán

^C Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil

laura.garciart@uanl.edu.mx, ana.guzmanhr@uanl.edu.mx, crisgomez@uv.mx,
javier.gonzalezlz@uanl.edu.mx, guadalupe.castillord@uanl.edu.mx

ABSTRACT

The effect of drying rates on compressive strength was investigated in two aluminosilicate refractory concretes with different water content, which were cured at room temperature and dried at 3 heating rates (30, 40 and 50°C/h) up to 260°C with different holding times. The results show that the lightweight refractory concrete developed better mechanical resistance with 48% of water content and heating rate of 40°C/h, while for dense refractory concrete the best conditions were 12% of water content with heating rates of 30°C/h, both during 2 hours of holding time.

KEYWORDS

Refractory concrete, drying-curing process, mechanical strength.

RESUMEN

Se investigó el efecto de las velocidades de secado sobre la resistencia a la compresión en dos concretos refractarios silicoaluminosos con diferente contenido de agua, los cuales se curaron a temperatura ambiente y se secaron a 3 velocidades de calentamiento (30, 40 y 50°C/h) hasta 260°C con diferentes tiempos de permanencia. Los resultados muestran que el concreto refractario aislante desarrolló mejor resistencia con 48% de agua y velocidad de calentamiento de 40°C/h, mientras que para el concreto refractario denso las mejores condiciones fueron 12% de agua y velocidad de calentamiento de 30°C/h, ambos durante 2 horas de permanencia.

PALABRAS CLAVE

Concretos refractarios, procesos de curado-secado, resistencia mecánica.

INTRODUCTION

In last decades there have been great scientific/technological advances and an industrial revolution in all areas, so the need for obtaining appropriate materials that meet the process requirements of several applications have been identified. One of the materials with great importance are the refractories, and in turn the improvement of their properties. Refractory materials are usually applied to facilitate the production of other materials such as metals, ceramics, etc., because they are used as lining for ovens and high temperature reactors.¹ During their service life refractories are subjected to high temperatures that can reach up to 1900°C. In addition, they must withstand other effects such as abrasion, erosion, and acid action, among others.

Nowadays, thanks to the incessant technological development, coupled with the desire of producers to both increase productivity and to achieve greater life of the refractory concretes,²⁻⁹ a variety of grades can be found for several applications. The steel industry, nonferrous metal, ceramics, pottery, and petrochemicals cannot function today without the use of aluminosilicate refractory concretes.² Among

others, the reduction in installation costs and the reduction of joints, give to refractory concrete (monolithic refractory) significant advantages in terms of service against the shaped refractory. These factors are the main causes of increased use. The largest user of these materials is the steel industry, with a consumption of 60% of world refractories production.

Some desirable properties in refractory concretes used at high mechanical and chemical resistances, and the curing-drying process play an important role in the production of products with such properties. In conventional castable refractories, water content is a factor that affects the mechanical strength of concrete bonded with calcium aluminate cements.¹⁰⁻²¹ The smaller amount of water is expected to be added in the mixture. However, the decrease in water content affects their resistance due to their insufficiency to achieve the cement hydration, and flowability, too low hydration to obtain a well-compacted concrete.

Research regarding the curing drying of refractory concrete indicates²² that this is a complicated process that must be carefully controlled because the final properties depend on it. The micro porous structure and capillaries avoid the release of steam and this results in an increased pressure within the material. A too fast drying rate can induce a high pressure which could generate some material degradation or explosion. On the other hand, if appropriate curing and drying processes allow to develop a strong hydraulic bonding which is a crucial factor for obtaining good mechanical properties.

This ceramic system involves the reactions of calcium aluminates with water added to the mixture to form calcium aluminates hydrates ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, and $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) and hydrated alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). The most common reactions during the hydration of calcium aluminate cements are presented in table I. During the drying process, water elimination, occurs in several steps. At low temperature, the dry out is mainly due to the free water vaporization which markedly increases when temperature is close to 100°C. After that, the release of water occurs because of the conversion of high hydrates ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) to low hydrates ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). The conversion rate is a function of the water percentage added to cement/concrete, the pH of the water, cement particle size, the surface area of the matrix, chemical and mineralogical composition of cement, the reaction $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, the temperature of the environment and the dry mixture, in addition the rate of heating during drying and curing.²²⁻²⁵

At low temperature, the strength of concrete depends largely on the quality of hydraulic bonds formed during the curing process. At high temperature, it depends on the matrix porosity created during drying. According to this, it is assumed that the concrete with high cement content requires high amounts of water, which is translated to more porosity created by the mechanical water and converting phase in the matrix. In addition, the refractory concrete experiences dimensional changes, mainly shrinkage during the stage of dehydration and phase transformations.²⁶

By the present study aims to evaluate drying and curing processes in two types of commercial refractory concrete, seeking the most adequate drying conditions to provide good mechanical properties.

Table I. Hydration and drying reactions of aluminosilicate refractory concrete.

Reaction	Description (Temperature °C)
Hydration reaction	
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	< 20°C
$2[\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25 - 30°C
$3[\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25 - 30°C
Drying and curing reaction	
$6[\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}] \rightarrow 2[3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 4[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + 36\text{H}_2\text{O}$	≈ 110°C
$3[2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \rightarrow 2[3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$	≈ 110°C
$6[\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}] \rightarrow 2[3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 4[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + 46\text{H}_2\text{O}$	150 - 350°C
$3[2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \rightarrow 2[3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 11\text{H}_2\text{O}$	150 - 350°C

MATERIALS AND METHODS

Materials

Two types of commercial refractory concretes were investigated, and the chemical and mineralogical composition is presented in table II. The lightweight refractory concretes can be used at temperatures around 1100°C and in the case of dense refractory concretes its service temperature is above 1400°C, according to CaO-SiO₂-Al₂O₃ phase diagram (figure 1).

Table II. Chemical and mineralogical composition (wt.%) for refractory concretes.

Compound	Starting material	
	wt. %	
	Lightweight refractory concrete	Dense refractory concrete
Al ₂ O ₃	43	60
SiO ₂	36	32.5
CaO	12.5	5
Fe ₂ O ₃	4.5	1.5
Others	<4.0	<1.0

XRD analysis (Cristalline phase intensity)		
Quartz (SiO ₂)	xxxx	xxxx
Cristobalite	xx	xx
Corundum	xx	xxxx
Kyanite(Al ₂ SiO ₅)	x	x
Ca ₃ Al ₂ O ₆	xx	x

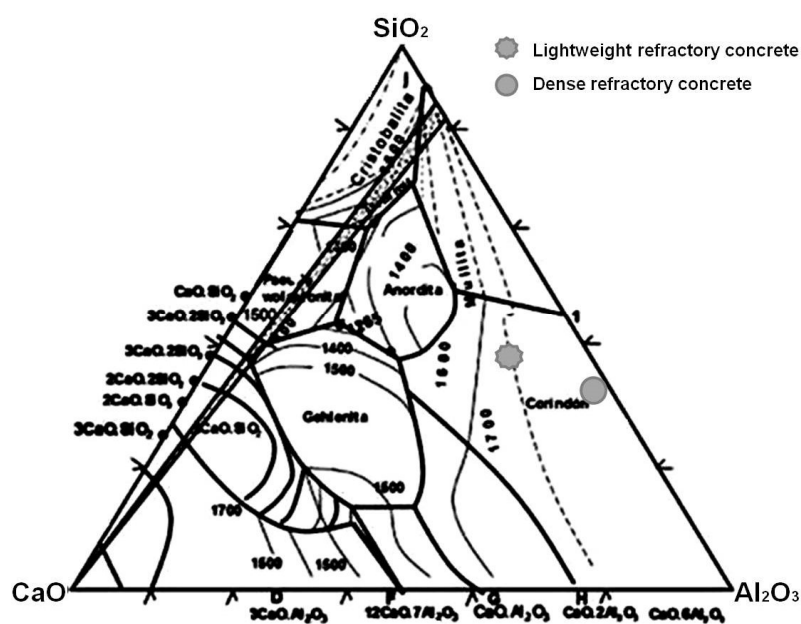


Fig. 1. The CaO-SiO₂-Al₂O₃ phase diagram.

The particle size distribution of both refractory concretes was obtained. The distribution in the lightweight refractory concrete is narrower than in denser ones, which have a wider distribution (figure 2). A wide particle size distribution with a high content of fine particles allows the obtaining materials with a high packing and to the need of small water addition to obtain a sufficient flowability necessary for casting. Narrow particle size distribution needs the addition of more water, which results in a poor packing with a high porosity.

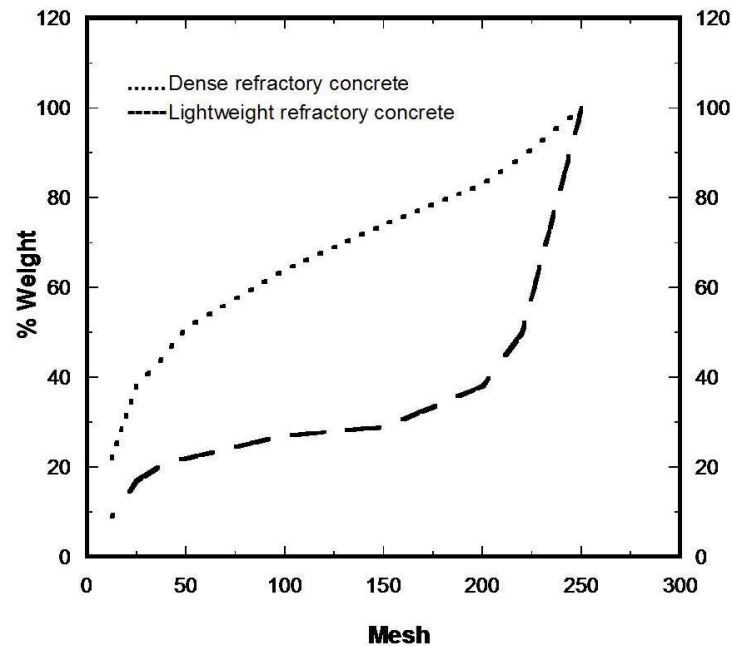


Fig. 2. Particle size distribution of lightweight and dense refractory materials.

The experimental parameters conducted are shown in table III, where the variables are heating rates, holding time, and percentage of water.

Table III. Experimental Parameters.

Specimen	Moisture (% H ₂ O)		Drying and curing rate (°C/h)	Holding time, (Isotherms,h)
	Dense refractory	Lightweight refractory		
A	12	48	30	1
B	12	48	40	1
C	12	48	50	1
X	14	53	30	1
Y	14	53	40	1
Z	14	53	50	1
A'	12	48	30	2
B'	12	48	40	2
C'	12	48	50	2
X'	14	53	30	2
Y'	14	53	40	2
Z'	14	53	50	2

Preparation and Characterization of the Specimen

5 x 5 x 5cm specimens were prepared for each refractory concrete, according to ASTM C-862.²⁷ The concretes were mixed with different percentages of water for 3 minutes, then the mixture was poured into cubic molds greased to facilitate to be demolded. Finally, the molds were covered with a plastic film to prevent the moisture loss and cured at room temperature during 24 h. Then, the specimens were weighed and dried in an oven under a controlled heating program until a temperature of 260°C was reached, according to experimental parameters presented in table III, with weight loss during treatment. The drying process was carried out using heating curves designed specifically for this study (see figure 3).

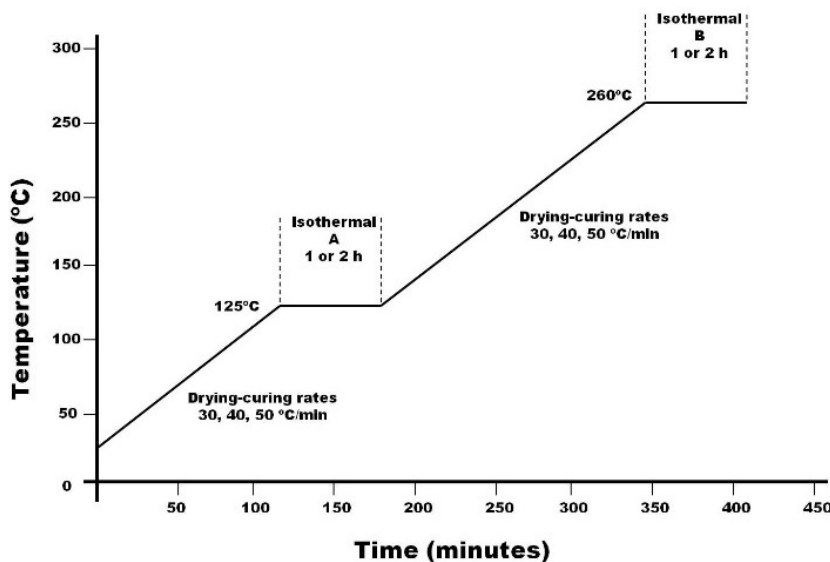


Fig. 3. Heating curve for the drying and curing processes.

The phase analysis was carried out on a Siemens D5000 diffractometer using Cu- α radiation in the range of 5-90°, step scan 0.02 and step time 1.0 s. Measures parameters to evaluate lightweight refractory concrete by thermal analysis DTA/TGA are 100 ml/min airflow, a heating rate of 10 °C/min from room temperature to 850 °C in an air atmosphere carried in thermogravimetric analysis equipment DTA/TGA SDT 2960 V3.0F. Determination of porosity in the refractory specimens was conducted following the procedure of boiling water method (ASTM C-020).²⁸ The compressive strength was evaluated using 10 specimens for each formulation listed in table III and the average value was obtained. For mechanical properties, the specimens were tested in a hydraulic compression machine CONTROLS. Model: Q0701 / A, at a speed of 1 mm /s (ASTM C-133).²⁹

RESULTS AND DISCUSSION

X-Ray Diffraction Analysis

The results obtained by XRD showed that in lightweight refractory concrete the crystalline phases identified were quartz, cristobalite, corundum, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, calcium aluminate C_2AH_8 ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). The difference between the green and dry-cured state is mainly the hydrated calcium aluminate, due to the increased concentration of water to accomplish a complete chemical reaction (see figure 4).

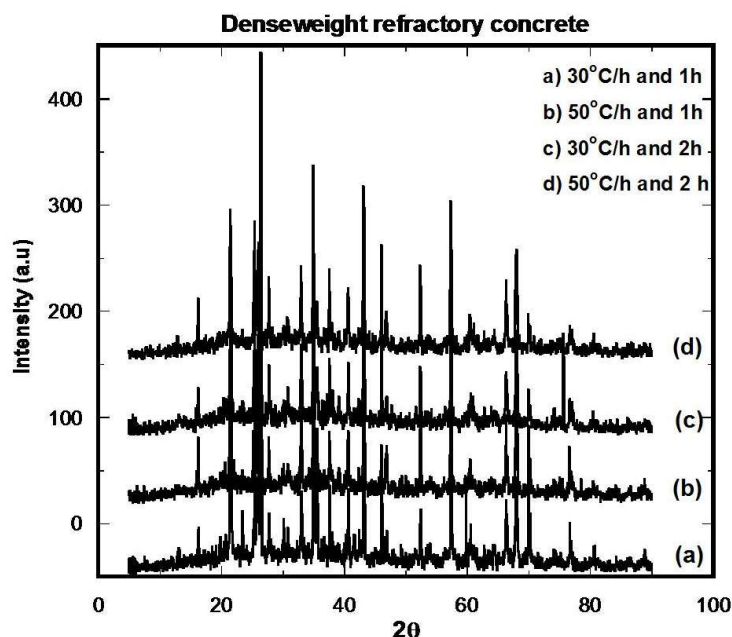


Fig. 4. XRD pattern for lightweight refractory concrete.

Figure 5 shows the XRD patterns of the dense refractory concretes which shows that the phases presented were: quartz, cristobalite, corundum, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, calcium aluminate C_2AH_8 ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), kyanite, aluminum oxide.²⁹

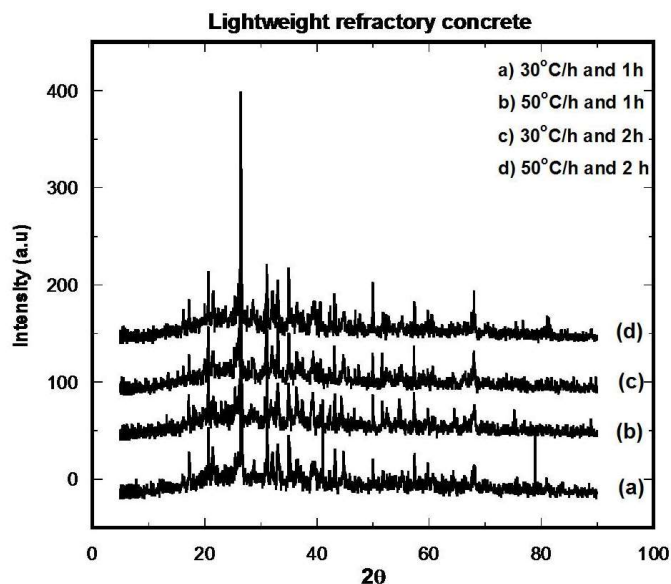


Fig. 5. XRD pattern for dense refractory concrete.

Thermal Analysis (DTA/TGA)

Thermal analysis was performed by DTA/TGA on lightweight refractory concrete since it contains the greatest amount of added water, and it is more sensible to changes during the drying process. This analysis indicates that phase transformations occur at approximately 40 °C, 90 °C, 260 °C and 290 °C. All these transformations are related to metastable compounds, the conversion of high hydrates to low

hydrates. The C_3AH_6 formation takes place at temperatures above 30°C , this change relates with the changes shown in the thermogram at about 40°C . Other phase transformations are carried out at about 90°C and relate to the stabilization of calcium hydrate. At temperatures between $150\text{--}310^\circ\text{C}$ several transformations and the formation of C_3AH_6 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), AH_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and boehmite AH ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$) occur. These phases are positive for the development of mechanical strength in the refractory concrete. C_3AH_6 hydrates ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and AH_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) decompose completely at 350°C , these changes are associated with changes that occur in the thermograms (see figures 6 and 7).

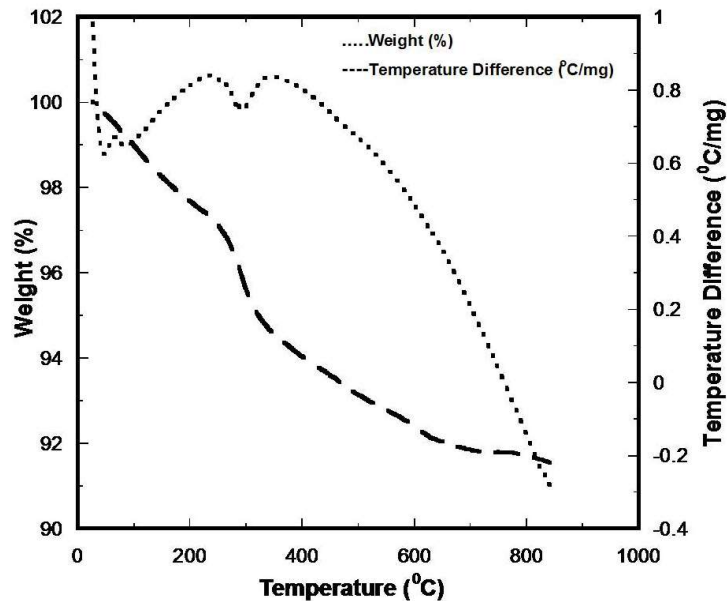


Fig. 6. Thermogram of lightweight refractory concrete after drying. Its variables are 48% moisture, holding time of 2 h and a heating rate of $30^\circ\text{C}/\text{h}$.

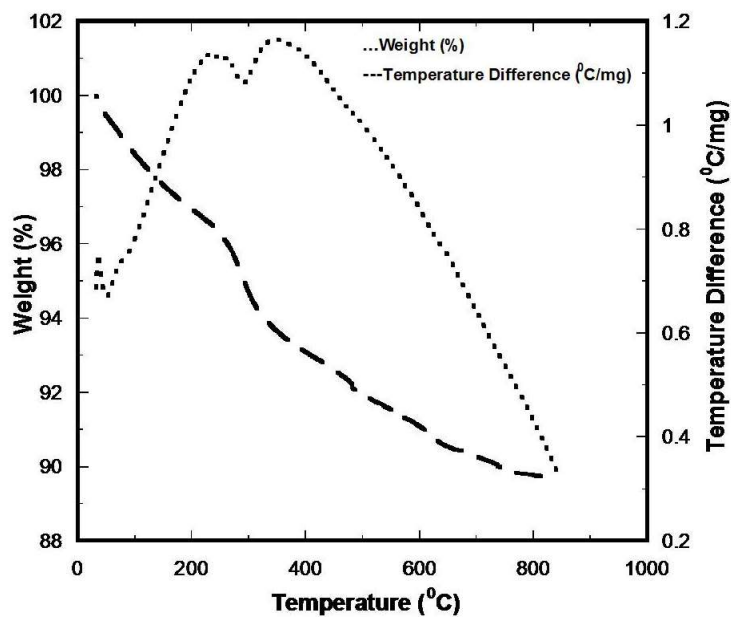


Fig. 7. Thermogram of lightweight refractory concrete after drying. Its variables are 48% moisture, holding time of 2 hours and a heating rate of $50^\circ\text{C}/\text{h}$.

Porosity Analysis

In figures 8 and 9, porosity results in the lightweight and dense refractory concretes, are shown respectively. In both refractory concretes, the porosity is greatly affected by the amount of water added. In the lightweight refractory concrete in a drying process with an isotherm of 1 h, a characteristically behavior is shown where at higher drying rates, the trend is towards less loss of moisture. In other words, there is a decrease of porosity, thus it is assumed that some trapped moisture may still exist in the material. However, if the holding time in the isotherms is greater (2 h) and the drying rates increase, loss of moisture (porosity) tends to increase; this can be attributed to increased elimination of water through open porosity contained in the material.

In the dense refractory concrete with isotherms of 1 h the porosity tends to increase at higher drying rates; this means that there is a tendency to eject higher water content. On the other hand, with isotherms of 2 h an increase of the drying rate corresponds with a tendency towards a reduction in levels of porosity.

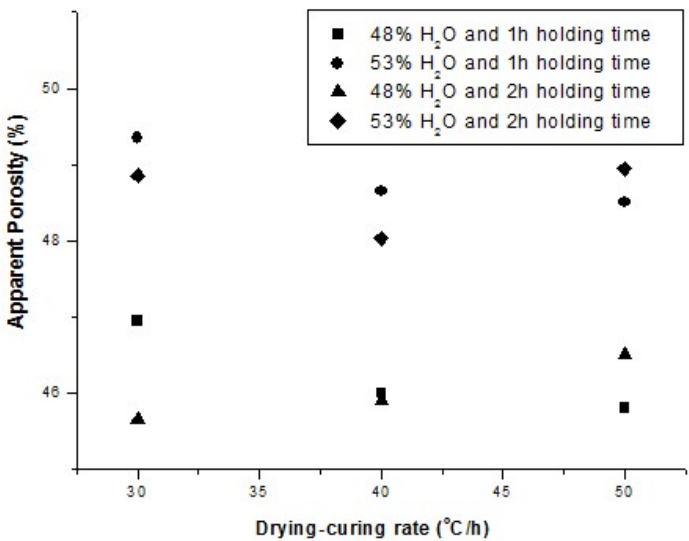


Fig. 8. Porosity vs drying-curing rates in lightweight refractory concretes.

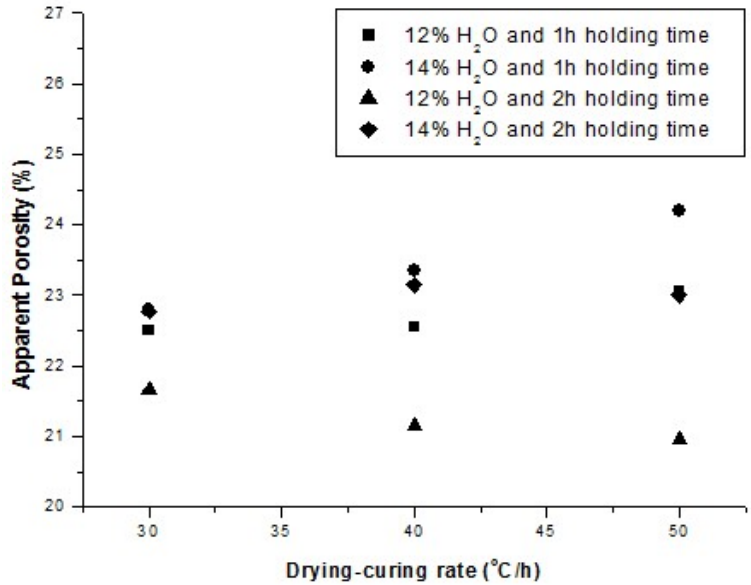


Fig. 9. Porosity vs drying-curing rates in dense refractory concretes.

Mechanical Properties

Figure 10 shows the results of the compressive strength of lightweight refractory concrete, where it notes that the mechanical strength decreases drastically when increases the percentage of moisture and decreases when increasing the drying rates. However, there is an increase in mechanical strength when the holding time (isotherms) is longer, this is because there is more time for the drying process. The optimal parameters, which reached a higher compressive strength in lightweight refractory concrete (2.793 MPa) proved to be a 48% moisture, drying rates of 40 °C/h with an isotherm of 2 h.

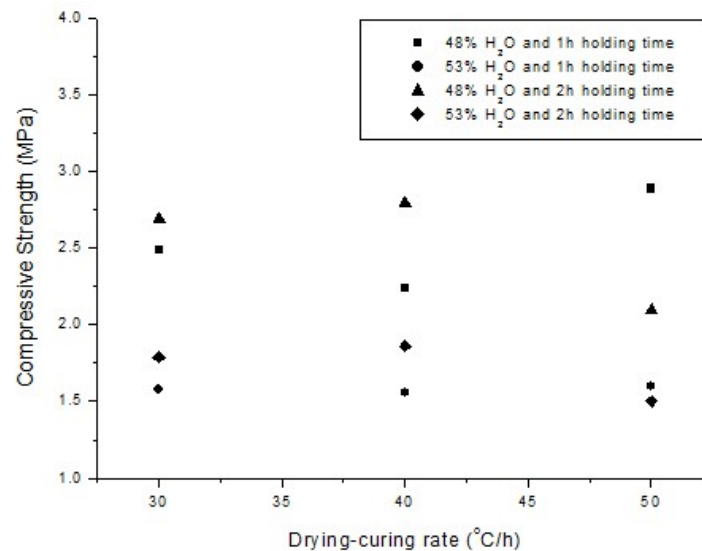


Fig. 10. Compressive strength vs drying-curing rates of lightweight refractory concrete.

The results of the compressive strength of dense refractory concrete are presented in figure 11, where again the same behavior that was observed in the lightweight refractory concrete was presented here, where there is a drastic decrease in compressive resistance with the increase of moisture. In turn, it is observed that the mechanical strength increases when the concrete remains in longer holding time. Moisture of 12% with a drying rate of 30°C/h and an isotherm of 2 h were the optimal parameters where the highest compressive resistance was achieved for dense refractory concrete (15.91 MPa).

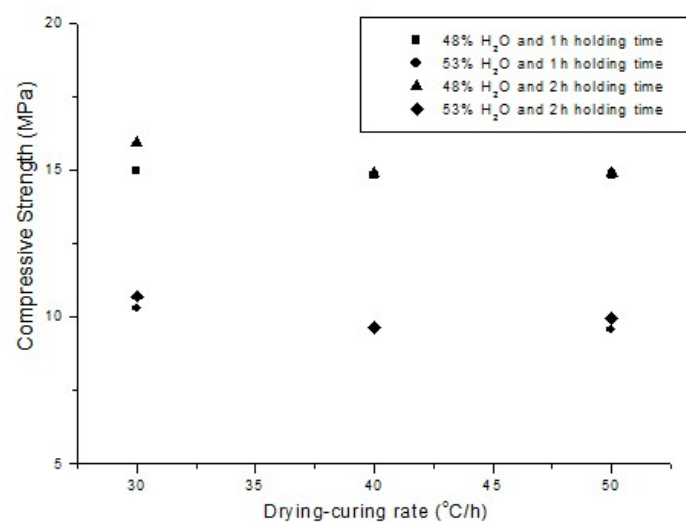


Fig. 11. Compressive strength vs drying-curing rates of dense refractory concrete.

CONCLUSIONS

Lightweight refractory concretes have high porosity due to the high concentration of water used in their preparation. Thus, increasing the drying rate results in a less loss of moisture. However, if the holding time is greater, the loss of moisture increases because it allows the elimination of water through the open porosity in the material.

Dense refractory concretes have low porosity in comparison to the lightweight refractory concretes. In this case, there was not a clear influence of drying rates on porosity content because the type of porosity registered was closed.

The mechanical strength decreases with the increasing moisture and drying rates for both types of concretes studied. Optimal parameters, which reached a higher compressive resistance in lightweight refractory concrete (2.79 MPa) proved to be a 48% moisture, drying rates of 40°C/h with an isotherm of 2 h. Moisture of 12% with a drying rate of 30°C/h with an isotherm of 2 h were the optimal parameters where the highest compressive resistance for dense refractory concrete was achieved (15.91 MPa).

ACKNOWLEDGMENTS:

WM Refractories, S. de R.L. for donating materials for this research.

REFERENCES

1. Lewis, G. Applications for Traditional Ceramic, Refractories, in *Engineered Materials Handbook*, 1991 pp. 895-918.
2. Peret, C., G. J., F. L. et al., Patent generation and the technological development of refractories and steelmaking, *Refractories Applications and News* 2007, 12.
3. *Refractory Concrete: Abstract of State-of-the-Art Report*, American Concrete Institute, 1994.
4. Lee, W., V. W., Zhang s. et al. Castable Refractory Concrete, *Intern. Mat. Rev.* 2001 46.
5. Shakhov, I. I. and Pozdnyakova N. K., Practice of application of refractory concrete in industrial furnaces. *Refractories and Industrial Ceramics* 2006, 47 335-336.
6. Denisov D. E., Zhidkov A. B., Garabadzhiu A. A., and Popova M. E., Refractories in heat units abrasion resistance of refractory concretes and linings, *Refractories and Industrial Ceramics* 2007, 48 81-85.
7. Perepelitsyn V. A., Uzberg L. V., Efimova G. V., Yakhontova O. N., Nazmutdinov V. Z., and Ipatov N. V., Study of refractory concrete before and after service in a cementation furnace. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2010, 51 1-3.
8. Kashcheev I. D., Sychev S. N., Dunaeva M. N., Karpets L. A., Emel'yanov P. A., and Ryakhova O. S., A light refractory concrete for thermal insulation, *Refractories and Industrial Ceramics* 2008, 49 29 – 32.
9. Studart A. R., Pileggi R. G. and Pandolfelli V. C., High-Alumina Multifunctional Refractory Castables, *Am. Ceram. Soc. Bull* 2001, 80 34-40.
10. Wohrmeyer, C. Parr, P. Chassaing et al., Calcium aluminates cements for high-tech castables, *Refractories Applications in Refractory Conference in International Ustron*, 8 2001.
11. Parker K. M. and Sharp J.H. Refractory Calcium Aluminate Cements, *Trans. Brit. Cer. Soc.* 1982, 81 35-42.
12. Yongting W., Valdelievre B., Parr C. et al., The Use of Calcium Aluminates Cements in Monolithic Refractories for Tundish Applications in 4th International conference on Refractories, Dalian, 2003.
13. Trubitsyn M. A., Effective service of aluminosilicate ceramic concretes in a furnace lining for firing objects in the ceramic industry, *Refractories and Industrial Ceramics* 2010 51 64-66.
14. Mendoza J. L. and Moore R.E., Air Permeability of Refractory Concretes, Refractories Division, in Fall Meeting of the American Ceramic Society. Bedford Spring, 1983.
15. Mendoza J. L. and Moore R.E., Air Permeability of Low Cement Refractory Concretes, Refractories Division, in Fall Meeting of the American Ceramic Society, 1984.

16. Pileggi R. C., Studart A. R. and Pandolfelli V. C., How Mixing Affects the Rheology of Refractory Castables, Part 1", Am. Ceram. Soc. Bull 2001, 80 27-31.
17. Pileggi R. C., Studart A. R. and Pandolfelli V. C., How Mixing Affects the Rheology of Refractory Castables, Part 2", Am. Ceram. Soc. Bull, 2001 80 38-42.
18. Salomao R., Cardoso F. A., Innocentini M. D. M., Pandolfelli V., Polymeric Fibers and Refractory Castables Permeability, in 39th Symposium on refractories, 2003.
19. Pileggi R. G. and Pandolfelli V. C., Rheology and Particle-Size Distribution of Pumpable Refractory Castables, Part 1", 2001 80, 52-57.
20. Evangelista P., Parr C., and Revais C., Optimization of aluminates cements with 70% and 80% of alumina based castables, Refractories Applications, 2000.
21. Bel'maz N. S., Development of high-alumina ceramic concrete based on a composite binder, Refractories and Industrial Ceramics, 2010 51 31-33.
22. Li Y., Zhu L., Effect of curing temperature on volume stability of CAC-bonded alumina-based castables, Ceramics International, 2019 45 (9)12066-12071
23. Akiyoshi M., Cardoso F., Innocentini M. et al., Key properties for the optimization of refractory castables drying, Refractories Applications and News 2004
24. Innocentini M., Studart A., Akiyoshi M. et al., The drying behavior of high alumina ultra low cement refractory castables under different heating rates, Refractories Applications and News 2002, 7 1146-1148
25. Wang Y., Li X., et. al. Microstructure evolution during the heating process and its effect on the elastic properties of CAC-bonded alumina castables, Ceramics International, 2016 42 (9), 11355-11362
26. Czechowski J., Majchrowicz I., Microwave and conventional treatment of low-cement high-alumina castables with different water to cement ratios, Part I. Drying, Ceramics International, 2018 44 (1) 65-70
27. ASTM C-020: Method for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity and bulk density of burned ref. brick and shapes by boiling water.
28. ASTM C-133: Test method for cold crushing strength and Modulus of rupture of refractories.
29. ASTM C-862: Practice for preparing refractory concrete specimens by casting.

Aplicación del método simplex por medio de un programa en C++, para calcular SWU en el proceso de enriquecimiento del combustible nuclear

Eduardo Martínez Caballero, José Ramón Ramírez Sánchez,
Liliana Beatriz Sánchez Miranda, Adrián Alcántar Torres

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac, Edo. de México
Instituto Politécnico Nacional – Escuela Superior de Física y Matemáticas, CDMX
eduardo.martinez@inin.gob.mx, ramon.ramirez@inin.gob.mx,
lilie.miranda@gmail.com, aalcantar@ipn.mx

RESUMEN

En el proceso de enriquecimiento de los ensambles de combustible nuclear que se emplearon en los reactores nucleares de potencia, se requiere una serie de pasos, que incluye el proceso de conversión del uranio en su forma mineral U_3O_8 a UF_6 gasificado, para posteriormente iniciar el proceso de enriquecimiento y aumentar el contenido del isótopo ^{235}U . La difusión gaseosa es una tecnología utilizada para el proceso de enriquecimiento que consiste en forzar al gas de UF_6 a través de una membrana semi-permeable, esto produce una ligera separación entre las moléculas que contienen ^{235}U y las que contienen ^{238}U , la repetición sucesiva de este proceso lleva a enriquecer el uranio hasta el valor deseado, y la medida del esfuerzo (y costo asociado) usado en el proceso de enriquecimiento es la Unidad de Trabajo Separativo (SWU). Optimizar el costo de enriquecer uranio es un proceso complejo en el que entran en juego la cantidad y costo del SWU y de la materia prima de U_3O_8 . En este trabajo, se llevará a cabo un análisis de optimización de enriquecimiento de uranio mediante el uso del Método Simplex, este es el nombre con que se suele describir el enfoque general a la solución de programas lineales utilizando el pivoteo.

PALABRAS CLAVE

Programación Lineal, Método Simplex, Unidades de Trabajo Separativo (SWU), enriquecimiento.

ABSTRACT

The enrichment process of nuclear fuel assemblies, which were used in nuclear power reactors, requires a series of steps, the first of which takes U_3O_8 as the base material for conversion to UF_6 and later enrichment in ^{235}U . Gaseous diffusion is a technology used to produce enriched uranium that involves forcing UF_6 gaseous through semi-permeable membranes, causing a slight separation between the ^{235}U containing and ^{238}U containing molecules, the successive repetition of this process leads to enriching the uranium to the desired value, the measure of effort (and associated cost) used in the enrichment process is the Separative Work Unit (SWU). Optimizing the cost of enriching uranium is a complex process in which the amount and cost of SWU and U_3O_8 feedstock come into play. In this work, an optimization analysis of uranium enrichment will be carried out using the Simplex Method, which is the name used to describe the general approach to the solution of linear programs using pivoting.

KEYWORDS

Linear Programming, Simplex Method, Separative Work Units (SWU), enrichment.

INTRODUCCIÓN

Programación y modelos matemáticos

Muy a menudo es posible desarrollar una formulación matemática precisa, captar las interacciones en juego y reducir el problema particular a un problema matemático. Este proceso de transformar un conjunto de ecuaciones cuya solución implica un problema práctico dado se denomina programación matemática.

El término programación se refiere al proceso de búsqueda de variables y de establecer el sistema de ecuaciones, cuya solución corresponda a la del problema. En este trabajo se considerará un tipo fundamental de programación matemática, la Programación Lineal, y consideraremos un algoritmo eficaz para resolverlos, que es el Método Simplex.

La Programación Lineal y el Método Simplex son de una importancia fundamental, ya que una gran variedad de problemas importantes se pueden formular como programas lineales y su solución se alcanza eficazmente a través del Método Simplex.¹

Se conocen mejores algoritmos para algunos problemas específicos, pero muy pocas técnicas de resolución de problemas tienen un espectro de aplicación tan grande, como el proceso de formular primero el problema como un programa lineal y calcular la solución aplicando el Método Simplex.

Esto sumado a que algunas de las ideas básicas son fáciles de comprender y el actual algoritmo simplex no es difícil de implementar, convierte a este método, en una herramienta viable y popular para resolver problemas de Programación Lineal.²

También proporciona conocimientos más profundos sobre la estructura de los conjuntos poliédricos, que definen la región factible subyacente de los programas lineales.

Los programas matemáticos usan un conjunto de variables relacionadas por un conjunto de ecuaciones matemáticas llamadas restricciones, y una función objetivo que contiene las variables que debemos optimizar (maximizando o minimizando) respetando las restricciones dadas. Si todas las ecuaciones son simples combinaciones lineales de las variables, se tiene el caso particular que se está considerando y que se denomina Programación Lineal.¹

Entonces la Programación Lineal estudia el problema de minimizar o maximizar una función lineal en presencia de restricciones lineales de igualdad y/o desigualdad.²

Enriquecimiento del uranio

En un reactor nuclear enfriado y moderado con agua ligera, el isótopo ^{235}U fisiona con neutrones moderados por el agua, promoviendo la reacción en cadena en el uranio de los combustibles. Esta reacción en cadena debe sostenerse todo el tiempo que el reactor esté funcionando, lo que hace necesario incrementar la cantidad del ^{235}U en el combustible.

A este incremento de la concentración del isótopo ^{235}U se le llama enriquecimiento, y se logra por medio del proceso de enriquecimiento de uranio. Existen al menos tres métodos de enriquecimiento para este propósito: difusión gaseosa, centrifugación gaseosa y separación láser.

Hasta ahora los más utilizados han sido los métodos de difusión a través de membrana permeable y el método de centrifugación el primero basado en que el isótopo más ligero pasa por la membrana más rápido y así a través de cientos de etapas se logran concentraciones más altas. El segundo proceso consiste en introducir el gas que contiene el uranio a una centrifuga y así usar la fuerza centrífuga para separar el isótopo más ligero y el más pesado a través de varias etapas. El método láser se basa en las diferencias en niveles energéticos de la configuración electrónica de los isótopos, irradiando el material con rayos láser a una frecuencia específica para ionizarlo de manera selectiva y colectarlo en placas electrostáticas.

MÉTODO SIMPLEX

El Método Simplex de Dantzig fue creado en el verano de 1947 para resolver problemas de Programación Lineal y es un procedimiento muy eficaz para resolver grandes programas lineales en una computadora. Sin embargo las clases de ejemplos han sido cambiados cuando el número de

pivoteos requeridos por el método, puede crecer tanto como una función exponencial de las dimensiones del problema. Sin embargo, estos ejemplos poco realistas han estimulado el desarrollo de una teoría de métodos alternativos para los cuales se garantiza que el número de pasos de pivoteo no crecerá de forma exponencial, independientemente de la estructura de la matriz de coeficientes.^{2,3}

Algoritmo del método simplex

El estudio del método simplex empieza demostrando que, si existe una solución óptima, entonces también existe un punto extremo óptimo. Luego, los puntos extremos son caracterizados en términos de soluciones básicas factibles. A continuación se describe el método simplex para mejorar tales soluciones hasta lograr optimalidad, o bien, hasta concluir que el valor óptimo es no acotado.¹

Considere un programa en forma estándar y que se desea minimizar, el programa lineal es:

$$c_1x_1 + c_2x_2 + \dots + c_nx_n = z \text{ (Min)}$$

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2$$

.

.

.

$$a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n = b_m$$

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n \geq 0$$

En notación matricial se puede escribir de la siguiente manera:

$$\text{Minimizar } C^T x$$

$$\text{Sujeto a:}$$

$$Ax = b; A: m \times n$$

$$x \geq 0$$

Donde A es una matriz rectangular de dimensión $m \times n$, b es un vector columna de dimensión m, c es un vector columna de dimensión n, x es un vector columna de dimensión n y el superíndice T significa la transpuesta.⁴

De acuerdo con la demostración del Método Simplex podemos describir el método aplicando los siguientes pasos:

Paso inicial: Encontrar un punto extremo inicial x con base B.¹

Paso principal:

1) Calcular las componentes del valor $C^T B^{-1}N - C^T_N$.

Si este vector tiene todas sus componentes menores o igual que cero entonces el algoritmo se termina y x es un punto extremo óptimo.

En caso contrario, tomar la componente más positiva del vector $C^T B^{-1}N - C^T_N$ digamos $C^T B^{-1}a_j - c_j$.

$$\text{Sea } y_i = B^{-1}a_j$$

Si $y_i \leq 0$ entonces el algoritmo termina, pues el valor de la función no está acotado sobre el rayo:

$$\left\{ x + \lambda \begin{pmatrix} -y_j \\ e_j \end{pmatrix} \mid \lambda \geq 0 \right\}$$

Si y_j no es menor o igual que cero pasar al siguiente inciso.

- 2) Calcular el valor del índice r que permite definir al escalar λ y formar un nuevo punto extremo $\bar{x}$ además formar la nueva base asociada a $\bar{x}$, eliminando la columna a_r de la matriz B e introduciendo la columna a_j en su lugar.

Repetir el inciso 1 del paso principal.

METODOLOGÍA

Se aplicará el Método Simplex para optimizar la obtención del valor de las SWU para el proceso de enriquecimiento del combustible nuclear, por lo que se desarrolló un programa en lenguaje C++,^{5, 6, 7, 8} que implementa y resuelve un problema lineal aplicando el Método Simplex. Se modelaron las ecuaciones del proceso de enriquecimiento del combustible nuclear a un programa lineal en forma estándar, identificando la función objetivo y las variables a considerar. Después, tomando toda la información se ejecutó el programa en C++ y se compararon los resultados obtenidos del programa, con los calculados por medio de las ecuaciones.

Para poder usar el Método Simplex es necesario modelar el problema a un programa lineal, para lo cual se debe hacer una programación matemática, ayudándonos de las siguientes etapas:^{1, 2}

La etapa fase del *planteamiento del problema* implica un estudio detallado del sistema, la recolección de datos y la identificación del problema específico que es necesario analizar, junto con las restricciones o limitaciones del sistema y la(s) función(es) objetivo(s). A menudo el problema analizado puede formar parte de un problema de un sistema global. La siguiente etapa implica la elaboración de una abstracción o una idealización del problema mediante un *modelo matemático*. Es necesario tener cuidado en asegurarse de que el modelo represente de manera satisfactoria al sistema bajo análisis y que además sea matemáticamente tratable. La tercera etapa es *deducir una solución*. Es necesario elegir o diseñar una técnica apropiada que aproveche cualquier estructura.^{8, 9}

El enriquecimiento del uranio al isótopo ^{235}U requiere la repetición del proceso de la difusión gaseosa¹⁰ miles de veces y hay seis variables involucradas: X_f , X_p , X_w , F , P y W . Donde^{11, 12}

X_f = Fracción de peso del ^{235}U en el uranio natural (UF_6).

X_p = Fracción de peso del ^{235}U en el producto (es decir, enriquecimiento deseado).

X_w = Fracción de peso del ^{235}U en el uranio empobrecido; X_w también es conocido como colas.

F = Número de kilogramos del uranio natural (por unidad de tiempo).

P = Número de kilogramos del producto enriquecido (por unidad de tiempo).

W = Número de kilogramos de colas (por unidad de tiempo).

El número de SWU producido por una planta de enriquecimiento durante un periodo de tiempo T está dado por:

$$SWU = [P * V(X_p) + W * V(X_w) - F * V(X_f)] * T \quad (1)$$

Donde las cantidades $V(X_i)$, se conocen como la "función valor" (Eq. 2) y el subíndice ' i ' indica f , p ó w .

$$V(X_i) = (2X_i - 100) * \ln[X_i / (100 - X_i)] \quad (2)$$

Convirtiendo el problema a un programa lineal en forma estándar: Se minimizan las SWU, tomando las variables X_f , X_p , X_w , F , P y W , sujetas a:

$$0.711 < X_p \leq 5$$

$$0.2 \leq X_w \leq 0.4$$

$$X_f = 0.711$$

RESULTADOS

Se usó la hoja de cálculo¹³ basada en las ecuaciones descritas para calcular las SWU (Tabla I).

Tabla I. Obtención de las SWU por medio de la hoja de cálculo.

X_p	X_w	SWU
4.5	0.25	6.8711
4.6	0.26	6.9368
4.7	0.27	7.0025
4.8	0.28	7.0680
4.9	0.30	7.0038
4.9	0.31	6.8796
5.0	0.35	6.6091

Y se aplico el Método Simplex por medio del programa, obteniendo los valores de:

$$X_p=4.9$$

$$X_w=0.31$$

$$SWU=6.87959681$$

CONCLUSIONES

El Método Simplex realiza los cálculos tomando en cuenta todo el intervalo en donde las variables están limitadas, sin necesidad de calcular SWU para cada valor en el intervalo de las X_i . Además el Método Simplex nos da como resultado valores óptimos de cada una de las X_i , para finalmente usarlos y calcular el valor de las SWU que se desee o requiera, sin la necesidad de realizar todo un estudio de sensibilidad.

Se desarrollo un programa en C++, implementando el Método Simplex para calcular las Unidades de Trabajo Separativo (SWU).

REFERENCIAS

1. George B. Dantzig, "Linear Programming and Extensions". Ed. Princeton University Press (1998).
2. Bazaraa, Mokhtar S., "Programación lineal y flujo de redes". Ed. Limusa Wiley, Segunda edición corregida (1998).
3. Frederick S. Hillier, Gerald J. Lieberman, "Introducción a la Investigación de Operaciones". Ed. Mc Graw Hill, Cuarta edición (1989).

4. Taha, Hamdy A, Acosta Flores, José de Jesús, “Investigación de Operaciones”. Ed. Pearson Educación, Séptima edición (2004).
5. Thomas H. Cormen, Charles E. Leiserson, Ronald L. Rivest, “Introduction to Algorithms”. Ed. MIT Press, Tercera edición (2009).
6. Brian W. Kernighan, Dennis M. Ritchie, “El lenguaje de Programación C”. Ed. Pearson Educación, Segunda edición (1991).
7. Robert Sedgewick, “Algoritmos en C++”. Ed. Pearson Educación, Primera edición (1995).
8. David E. Luenberger, “Programación lineal y no lineal”. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, (1989).
9. University Vasek Chvatal, “Linear Programming”. Ed. Bedford Books (2016).
10. Robert G. Cochran and Nicholas Tsoulfanidis, “The Nuclear Fuel Cycle: Analysis and Management”. McGrawhill Book Company Ed. La grange Park Illinois USA: American Nuclear Society (1999).
11. Eduardo Martínez Caballero, “Impacto del Quemado del Combustible Nuclear en su Costo”, Tesis de Licenciatura de la ESFM-IPN (2010).
12. Liliana Beatriz Sánchez Miranda, “Una Aplicación del Método Simplex a la Ingeniería Nuclear”, Tesis de Licenciatura de la ESFM-IPN (2020).
13. <https://www.uxc.com/p/tools/FuelCalculator.aspx>

Efecto térmico de las azoteas verdes en la Ciudad de México, Yucatán y Coahuila

M. Azucena Escobedo Izquierdo^A, Sergio Quezada García^A,
Ricardo I. Cázeres Ramírez^B, Marco Antonio Polo Labarrios^A,
Heriberto Sánchez Mora^{C,*}

^AUniversidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Ciudad de México.

^BUniversidad Autónoma Metropolitana–Iztapalapa, Ciudad de México, México.

^CInstituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Física y Matemáticas, Ciudad de México.

heribertosanchez7@hotmail.com, tikenbell@yahoo.com.mx, sergio.quezada@ingenieria.unam.mx,
ricardo-cazares@hotmail.com, antonio.polo@cnsns.gob.mx

RESUMEN

En este trabajo, se presenta un modelo matemático de transferencia de calor para evaluar el efecto térmico de la implementación de azoteas verdes extensivas para la rehabilitación de edificaciones mal aisladas sometidas a las condiciones climáticas de la Ciudad de México, Yucatán y Coahuila. El modelo, que requiere pocos datos de entrada, es resuelto numéricamente e implementado en Python. Los resultados muestran que la implementación de una azotea verde contribuye a disminuir la amplitud de oscilación en la temperatura interna de la edificación, disminuye la temperatura media interior, y reduce el consumo de energía eléctrica destinada al acondicionamiento de aire.

PALABRAS CLAVE

Transferencia de calor; ahorro de energía; aire acondicionado; modelo matemático; azotea convencional.

ABSTRACT

In this work, a mathematical heat transfer model is presented to evaluate the thermal effect of the implementation of extensive green roofs for the rehabilitation of poorly insulated buildings subjected to the climatic conditions of Mexico City, Yucatan and Coahuila. The model, which requires a few amounts of input data, is solved numerically and implemented in Python. The results show that the implementation of a green roof contributes to decrease the amplitude of internal temperature oscillation of the building, decreases the average indoor temperature and reduces the consumption of electrical energy for air conditioning.

KEYWORDS

Heat transfer; energy saving; air conditioning; mathematical model; conventional roof.

INTRODUCCIÓN

Algunos impactos negativos al ambiente atribuibles a las actividades humanas son: la pérdida de biodiversidad, el deterioro de los ecosistemas, el agotamiento de los recursos naturales, la lluvia ácida, la contaminación atmosférica, el deterioro de la capa de ozono y el cambio climático. Las estrategias sostenibles se han convertido en el principal medio para mitigar estos impactos.

Una estrategia sostenible para la adaptación de las ciudades al cambio climático es la implantación de cubiertas verdes en las envolventes de los edificios,¹ es decir, azoteas y paredes verdes. Las azoteas verdes son pequeños ecosistemas con poca profundidad de sustrato y bajos requerimientos de agua que pueden considerarse como islas verdes integradas en el paisaje urbano.² Estos ecosistemas

sustituyen las superficies convencionales de las azoteas por plantas, creando un entorno natural con beneficios, especialmente a nivel energético.³

Algunos beneficios de las cubiertas verdes son: aumento de la superficie forestal urbana,⁴ purificación del aire,⁵ reducción del efecto isla urbana de calor,⁶ preservación de la biodiversidad,⁷ reducción de la escorrentía⁸ y ahorro energético en la edificación por climatización.^{6,9,10}

Las azoteas verdes pueden desempeñar un papel importante en el aumento de los espacios verdes en zonas urbanas densamente pobladas.⁴ Suszanowicz⁵ demostró con modelos experimentales, que las azoteas verdes tienen un efecto beneficioso en la eliminación de contaminantes atmosféricos. Berardi,⁶ demostró que las azoteas verdes tienen un efecto de enfriamiento de la temperatura del aire a nivel de los peatones, de hasta 0.4 °C durante el día, lo que contribuye a la mitigación del efecto de isla urbana de calor. Sánchez Domínguez *et al.*,⁷ realizaron un estudio para una zona semirural de Córdoba, Argentina, y encontraron una gran diversidad de artrópodos en las cubiertas vivas, con casi 400 especies diferentes. Yao *et al.*⁸ demostraron a través de simulación, que el reverdecimiento de las superficies de las azoteas proporciona beneficios en la regulación de las aguas pluviales.

Berardi⁶ concluyó que la implantación de una azotea verde permite reducir la demanda energética de los edificios en un 3% durante el verano en Toronto, Canadá. Bevilacqua *et al.*⁹ demostraron mediante simulación, que una azotea verde proporciona una reducción significativa de la demanda de energía para refrigeración, con un ahorro anual del 34.9%, para un clima mediterráneo. Susca¹⁰ concluyó que la implementación de azoteas verdes reduce eficientemente la demanda de energía entre el 10% y el 75%, dependiendo de la zona climática, el tipo de edificio y la composición de la azotea.

A pesar de los múltiples beneficios de las azoteas verdes, un obstáculo para su implantación es su costo de inversión, que es entre 3 y 6 veces más elevado que el de las azoteas convencionales.^{11,12} Sin embargo, una comprensión completa de su valor económico puede ayudar a fomentar su implementación.¹³ Para tener un conocimiento más amplio de su valor económico, es necesario evaluar su efecto térmico, por lo que es imprescindible conocer los flujos de calor y masa implicados.¹⁴

Para cuantificar los beneficios energéticos se necesitan evaluaciones experimentales y/o simulaciones.¹⁵ Las condiciones ambientales intermitentes complican las evaluaciones experimentales para evaluar el efecto térmico de las azoteas verdes en una edificación antes y después de su implementación. Por otra parte, las azoteas verdes son sistemas complejos para modelar los fenómenos de transferencia de calor y masa adicionalmente, existe una amplia variación en la composición de las capas que las integran. Por estas razones, los modelos matemáticos más avanzados tienen la limitación de la gran cantidad de datos de entrada necesarios para su ejecución, datos que rara vez están disponibles en la práctica.¹⁵

En los últimos años se han llevado a cabo varios estudios sobre el ahorro energético debido a la implantación de azoteas verdes. Sin embargo, la literatura existente muestra una gran variedad de resultados, por lo que se necesitan estudios detallados para cada caso específico.⁶ En este trabajo se evalúan los efectos energéticos de las azoteas verdes extensivas para la rehabilitación de edificios mal aislados sometidos a las condiciones climáticas en verano de la Ciudad de México (latitud 19.42°, longitud -99.19°), Yucatán (latitud 20.69°, longitud -88.20°) y Coahuila (latitud 26.90°, longitud -101.43°). Adicionalmente, se busca reducir el número de variables y parámetros necesarios para el modelo matemático. Esto se debe a que los modelos matemáticos actuales requieren de un gran número de variables y parámetros de entrada, los cuales son de difícil acceso para los usuarios ya que su obtención requiere de conocimientos técnicos e instrumentación costosa.

MODELO MATEMÁTICO DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Una azotea verde se compone generalmente de la estructura del edificio, una membrana impermeable cubierta con sustrato y plantas. Las azoteas verdes se dividen en extensivas (profundidad del sustrato de unos 10 cm), semi-intensivas (profundidad del sustrato de unos 25 cm) e intensivas (profundidad del sustrato de unos 35 cm).¹⁶ Las azoteas verdes extensivas suelen tener como vegetación suculenta, césped y musgo; por lo que en la mayoría de los casos no necesitan

mantenimiento.⁴ En este estudio, se evalúa el efecto térmico de las azoteas verdes extensivas porque encajan perfectamente en los casos de rehabilitación de edificios mal aislados.¹⁷

Modelo de transferencia de calor para elementos envolventes

El modelo matemático de transferencia de calor para los elementos constructivos convencionales considera la conducción de calor unidimensional a través de la azotea y las paredes estos elementos están constituidos por un solo material opaco uniforme, es decir, no se consideran ventanas ni tragaluces. La azotea convencional es de concreto, que es el material comúnmente utilizado en la construcción de viviendas en México. Los flujos de calor presentes en una azotea convencional se muestran en la figura 1a. Tanto las paredes como la azotea están formadas por diferentes capas de materiales, sin embargo, en este estudio sólo se considera la capa de concreto porque el espesor de las otras capas es muy delgado y por lo tanto despreciable.

La transferencia de calor por conducción a través de la envolvente del edificio, está dada por:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1)$$

donde ρ es la densidad, C_p es el calor específico, T es la temperatura de la envolvente, t es el tiempo, k es la conductividad térmica y x es la dirección de la transferencia de calor por conducción.

La condición inicial está dada por:

$$T(t, x) = T_0(x) \quad \text{en} \quad t = 0 \quad (2)$$

La condición de frontera fuera del edificio ($x=0$) está dada por:

$$-k \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = q_{sr} - q_{em} - q_{cv} \quad (3)$$

donde q_{sr} es el flujo de calor debido a la radiación solar, q_{em} es el flujo de calor neto por emisión y q_{cv} es el flujo de calor debido a la convección. Estos flujos de calor se calculan a partir de:

$$q_{sr} = \alpha q_{sri} \quad (4)$$

$$q_{em} = \varepsilon \sigma \left(T^4 \Big|_{x=0} - T_e^4 \right) \quad (5)$$

$$q_{cv} = h \left(T \Big|_{x=0} - T_a \right) \quad (6)$$

donde $T \Big|_{x=0}$ es la temperatura de la superficie exterior (ya sea de la pared o de la azotea), α es la absorptancia de la superficie exterior, q_{sri} es la radiación solar incidente, ε es la emisividad, σ es la constante de Stefan-Boltzmann, T_a es la temperatura del aire exterior, T_e es la temperatura del entorno o alrededores y h es el coeficiente de transferencia de calor por convección, que es calculado en función del número de Nusselt:

$$Nu = \frac{hL}{k} \quad (7)$$

donde L es la longitud de la envolvente paralela al flujo de aire. El número de Nusselt para paredes planas está dado por:¹⁸

$$Nu = \frac{0.3387 Pr^{1/3} Re^{1/2}}{\left(1 + \left(\frac{0.0468}{Pr} \right)^{2/3} \right)^{1/4}} \quad (8)$$

donde Re es el número de Reynolds y Pr es el número de Prandtl, dados por:

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (9)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (10)$$

donde v es la velocidad media del viento y μ es la viscosidad dinámica del aire.

La condición de frontera para el interior está dada por:

$$-k \frac{dT}{dx} \Big|_{x=\gamma} = h_{in} (T|_{x=\gamma} - T_{in}) \quad (11)$$

donde T se evalúa en la superficie interior (pared o azotea), γ es el espesor de la envolvente, T_{in} es la temperatura del aire contenido en el interior y h_{in} es el coeficiente combinado de transferencia de calor en el interior, el cual considera la transferencia de calor por convección y radiación. Las condiciones de frontera, para la azotea, se ilustran en la figura 1b. Este modelo se utiliza para cada una de las envolventes de la edificación.

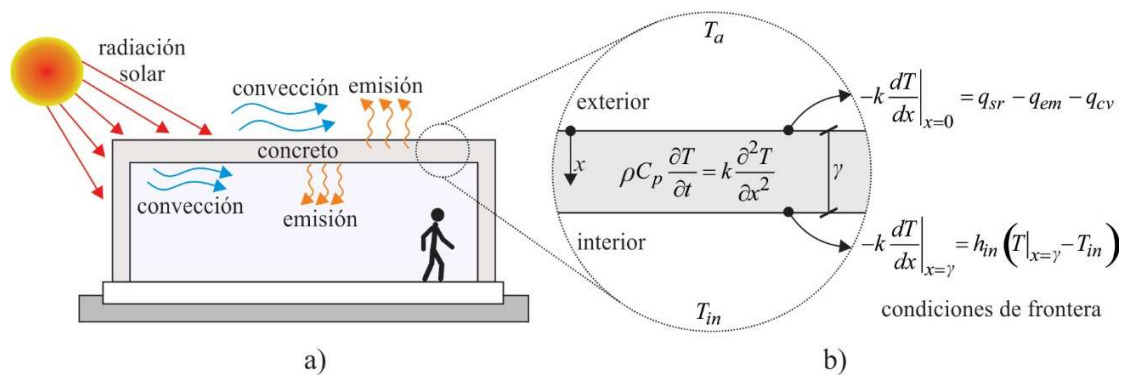


Fig. 1. Edificación con azotea convencional a) Flujos de calor, b) Condiciones de frontera en el interior y exterior de la edificación.

Balance de energía para el interior de la edificación

El cambio temporal de temperatura en el interior de la edificación, sin transferencia de masa, está dado por:

$$\frac{dT_{in}}{dt} = \frac{\dot{Q}}{(mC_p)_{in}} \quad (12)$$

donde m es la masa de aire contenida en el interior de la edificación y $\dot{Q}$ es el calor total transferido al interior a través de los elementos envolventes, dado por:

$$\dot{Q} = \sum h_{in} (T_i - T_{in}) A_i + \sum \dot{S}_k - \dot{Q}_c \quad (13)$$

donde T_i y A_i son la temperatura de la superficie y el área del elemento envolvente i , respectivamente; mientras que $\dot{S}$ es la fuente interna de calor k , la cual puede ser una persona o un dispositivo eléctrico disipando calor y $\dot{Q}_c$ es el calor removido por el efecto de refrigeración de un sistema de aire acondicionado.

Para resolver la Ec. (12), la condición inicial está dada por:

$$T_{in} = T_{in,0} \quad \text{en} \quad t = 0 \quad (14)$$

Modelo matemático de transferencia de calor para la azotea verde extensiva

El modelo conceptual de una azotea verde se muestra en la figura 2a, donde se pueden ver los flujos de calor a través de las diferentes capas que la integran.

El calor transferido por conducción a través de la capa verde, formada por las plantas y el aire, está dado por una ecuación efectiva del sistema poroso formado por la fase sólida (plantas) y gaseosa (aire):

$$(\rho C_p)_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = k_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} \quad (15)$$

donde T_g es la temperatura de la capa verde, $(\rho C_p)_g$ y k_g son propiedades efectivas de la capa verde que se obtienen a partir de:¹⁹

$$(\rho C_p)_{ef} = (\rho C_p)_1 (1 - \beta) + (\rho C_p)_2 \beta \quad (16)$$

$$k_{ef} = k_1 (1 - \beta) + k_2 \beta \quad (17)$$

donde el subíndice *ef* se refiere a una propiedad efectiva, los subíndices 1 y 2 se refieren al componente (planta y aire para la capa verde; suelo y agua para la capa de sustrato) y β es la fracción volumen ocupada por el componente 1 en el volumen total de la capa, es decir:

$$\beta = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (18)$$

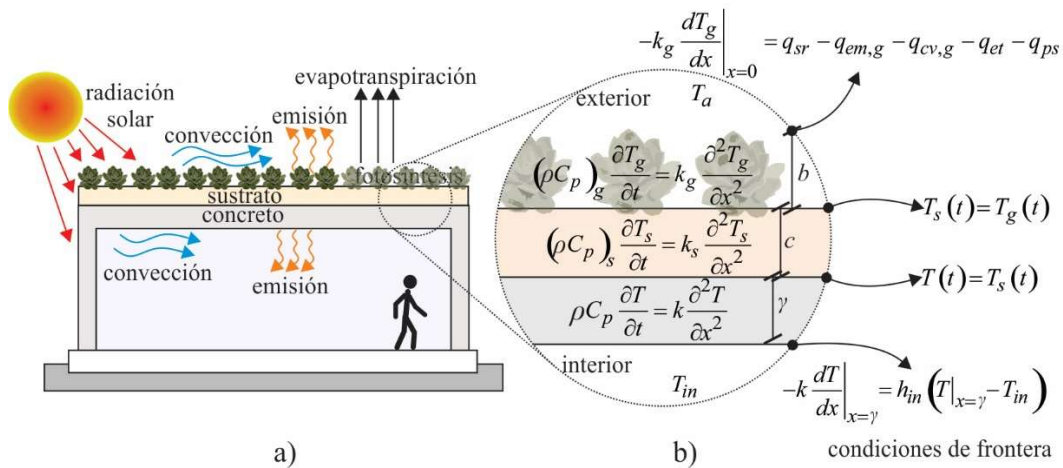


Fig. 2. Edificación con azotea verde a) flujos de calor, b) condiciones de frontera en el interior y exterior de la edificación.

El calor transferido por conducción a través de la capa de sustrato, formada por tierra y agua, está dado por:

$$(\rho C_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} \quad (19)$$

donde T_s es la temperatura del sustrato, $(\rho C_p)_s$ y k_s son propiedades efectivas para la capa de sustrato y se calculan de la misma manera que las propiedades efectivas de la capa verde, es decir, mediante las Ecs. (16) – (18).

La Ec. (19) toma en cuenta la porosidad del sustrato debido a que se ha demostrado, mediante experimentos y simulación numérica, que la conductividad térmica depende de la porosidad y de las propiedades térmicas de los componentes minerales del sustrato.²⁰

Las condiciones iniciales para las Ecs. (15) y (19) están dadas por:

$$T_g(0, x) = T_{g,0}(x) \quad \text{en} \quad t = 0 \quad (20)$$

$$T_s(0, x) = T_{s,0}(x) \quad \text{en} \quad t = 0 \quad (21)$$

Las Ecs. (15) y (19) se relacionan mediante la siguiente condición de frontera (véase la figura 2b):

$$T_s(t) = T_g(t) \quad \text{en} \quad x = b \quad (22)$$

donde b es el espesor de la capa verde. Las Ecs. (19) y (1) se relacionan con la condición de frontera:

$$T(t) = T_s(t) \quad \text{en} \quad x = b + c \quad (23)$$

donde c es el espesor de la capa de sustrato. La condición de frontera para la Ec. (15) fuera del edificio ($x=0$) está dada por:

$$-k_g \frac{dT_g}{dx} \Big|_{x=0} = q_{sr} - q_{em,g} - q_{cv,g} - q_{et} - q_{ps} \quad (24)$$

donde q_{et} es el calor transferido por evapotranspiración al ambiente y q_{ps} es el calor neto requerido por las plantas para la fotosíntesis y la respiración calculado por la correlación:²¹

$$q_{ps} = \frac{6.5}{TC(1 + R_{ep}/R_{tp})} q_{et} \quad (25)$$

donde TC es el coeficiente de transpiración, R_{ep} es la tasa de evaporación y R_{tp} es la tasa de transpiración. En este estudio se considera que $R_{ep}/R_{tp}=1$, con $TC=20$.

La pérdida de calor por evapotranspiración está dada por:²¹

$$q_{et} = \lambda R_{et} \quad (26)$$

donde λ es el calor latente de vaporización y R_{et} es la tasa de evapotranspiración.

La evapotranspiración es una combinación del fenómeno de transpiración de agua por parte de las plantas durante su crecimiento o retenida en el tejido vegetal y el fenómeno de evaporación de la humedad del sustrato y la vegetación.²² Estos fenómenos están en función principalmente de la radiación solar que llega a la superficie del sustrato, ya que proporciona la energía necesaria.

La evapotranspiración puede calcularse mediante la ecuación de Hargreaves:²³

$$ET_0 = 0.0023 q_{sri} (T_a - 255.35) T_R^{0.5} \quad (27)$$

donde T_R es la diferencia entre la temperatura ambiente máxima y mínima alcanzada durante el día, dicho de otro modo:

$$T_R = T_{\max} - T_{\min} \quad (28)$$

por lo que R_{et} está dado por:

$$R_{et} = e_f ET_0 \quad (29)$$

donde e_f es un factor de conversión igual a $5.218987 \times 10^{-7} \text{ kg día m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ mm}^{-1}$.

El calor transferido por convección desde la capa verde al exterior se calcula mediante la correlación:²⁴

$$q_{cv,g} = (5.7 + 3.8v)(T_g - T_a) \quad (30)$$

El intercambio de calor entre la capa verde y el entorno a través de la emisión está dado por:

$$q_{em,g} = \varepsilon \sigma (T_g^4 - T_{sky}^4) \quad (31)$$

donde T_{sky} es la temperatura cielo. En este estudio, T_{sky} se determina a partir de la norma ISO 13790:²⁵

$$T_{sky} = T_a - 13 \text{ K} \quad (32)$$

Sistema de aire acondicionado

Para determinar el consumo de energía eléctrica debido al uso del aire acondicionado, se utiliza el coeficiente de rendimiento (COP), que está dado por:²⁶

$$COP = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{W}} \quad (33)$$

donde $\dot{W}$ es la energía eléctrica consumida por el sistema de aire acondicionado. Por tanto, la energía eléctrica consumida viene dada por:

$$E_{ac} = \dot{W} t_{ac} \quad (34)$$

donde t_{ac} es el tiempo de funcionamiento del sistema de aire acondicionado. Para este estudio se considera que el $COP=5.0$, $\dot{Q}_c=7$ kW (para garantizar alcanzar y mantener la temperatura de confort en los casos de estudio) y que el sistema de aire acondicionado tiene un control de encendido y apagado donde:

$$\begin{aligned} T_{in} > 297.15 \text{ K} &\rightarrow \text{on} && (\text{sistema encendido}) \\ T_{in} < 293.15 \text{ K} &\rightarrow \text{off} && (\text{sistema apagado}) \end{aligned} \quad (35)$$

Solución numérica

Las ecuaciones diferenciales se resuelven numéricamente por el método de las diferencias finitas en esquema explícito. Las ecuaciones (1), (15) y (19) pueden escribirse como:

$$(\rho C_p)_{ef} \frac{\partial T}{\partial t} = k_{ef} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (36)$$

La forma discreta de la expresión anterior es:

$$T_j^{t+\Delta t} = T_j^t + \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \frac{k_{ef}}{(\rho C_p)_{ef}} (T_{j+1}^t - 2T_j^t + T_{j-1}^t) \quad (37)$$

Las condiciones de frontera (Ecs. (3), (11) y (24)) pueden escribirse como

$$-k \frac{dT}{dx} = \sum q_m \quad (38)$$

donde q_m es el m -ésimo flujo de calor, la forma discreta de la Ec. (38) está dada por:

$$T_{j+1} = T_j - \frac{\Delta x}{k} \sum q_m \quad (39)$$

mientras que la Ec. (12) tiene la siguiente forma discreta:

$$T_{in}^{t+\Delta t} = T_{in}^t + \Delta t \frac{\dot{Q}}{(mC_p)_{in}} \quad (40)$$

La solución numérica de los modelos matemáticos de transferencia de calor para las envolventes de concreto y la azotea verde se implementa en Python 3.6.3. El tamaño del paso del tiempo es $\Delta t=1.2$ s, mientras que el tamaño de paso espacial para las envolventes es $\Delta x=0.01$ m y para la azotea verde es de $\Delta x=0.03$ m.

VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

Feng *et al.*²¹ presentan los valores de radiación solar, temperatura de bulbo seco, punto de rocío y velocidad del viento. Estos datos se utilizan en el presente estudio para la validación del modelo propuesto. Las propiedades de los materiales de las azoteas verdes se indican en la tabla I. Los valores paramétricos utilizados para la validación del modelo se indican en la tabla II. Los datos meteorológicos se muestran en la figura 3, se obtuvieron el 21 de julio de 2009 a partir de las 9:00 am en la ciudad de Guangzhou, China.²¹

Tabla I. Propiedades de los materiales que integran la azotea verde.

Propiedad	Plantas	Tierra	Concreto	Aire	Agua
C_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	4800	840	840	1007	4186
ρ (kg m ⁻³)	582	1200	1800	1.184	1000
k (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0.350	1.000	0.800	0.0255	0.580

Tabla II. Valores paramétricos para la validación del modelo matemático.

Parámetro	Valor	Unidades
a^*	0.85	Adimensional
ε^*	1.0	Adimensional
TC^*	20	Adimensional
R_{ep}/R_{tp}^*	1.0	Adimensional
β_w	0.24	Adimensional
β_a	0.50	Adimensional
λ	2430000	J kg ⁻¹
σ	5.67×10^{-8}	W m ⁻² K ⁻⁴
T_{in}^*	299.15	K
Espesor de la capa verde	0.06	m
Espesor de la capa de sustrato	0.09	m
Espesor del concreto	0.15	m

* Datos obtenidos de.²¹

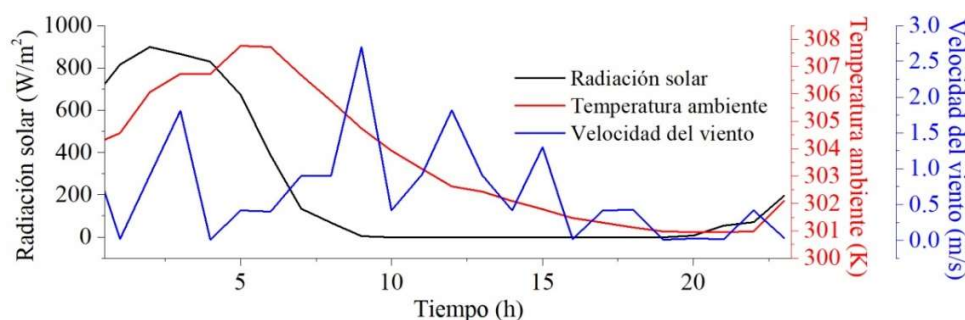


Fig. 3. Datos meteorológicos de 24 horas en Guangzhou, China (fijando las 9:00 AM del 21 de julio de 2009 como hora. Basado en datos de).²¹

Para validar el modelo, la temperatura de la capa verde se compara con la temperatura de la planta de los datos reportados por Feng *et al.*²¹ La figura 4 muestra el diagrama de dispersión de los resultados simulados y los datos de Feng *et al.*²¹ estos tienen una alta correlación estadística ($R^2=0.9588$), esto demuestra la validez del modelo propuesto en este trabajo.

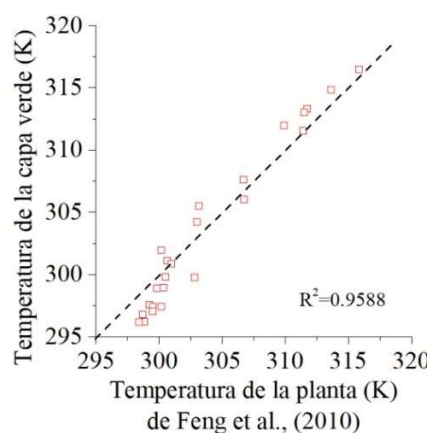


Fig. 4. Validación del modelo matemático.

CASOS DE ESTUDIO

En este trabajo se evalúan los efectos térmicos de las azoteas verdes extensivas para una edificación mal aislada sometida a las condiciones climáticas en verano de tres diferentes regiones de México: las primeras condiciones climáticas corresponden a la Ciudad de México, que tiene un clima cálido subhúmedo, las siguientes condiciones climáticas corresponden a Yucatán con un clima cálido subhúmedo y finalmente se toman las condiciones climáticas de Coahuila donde el clima es cálido y seco.

Para los tres casos de estudio las simulaciones se realizan para una edificación de un solo piso, debido a que el ahorro de energía resulta ser mayor y por lo tanto, más notorio en estructuras de un solo piso.²⁷ Se considera una edificación de 4 m de longitud, 4 m de ancho y una altura de 3 m, cuyas envolventes son cuerpos grises de concreto con un espesor de 15 cm. La edificación se considera como un sistema cerrado, es decir se desprecia el intercambio de materia a través de las ventanas.

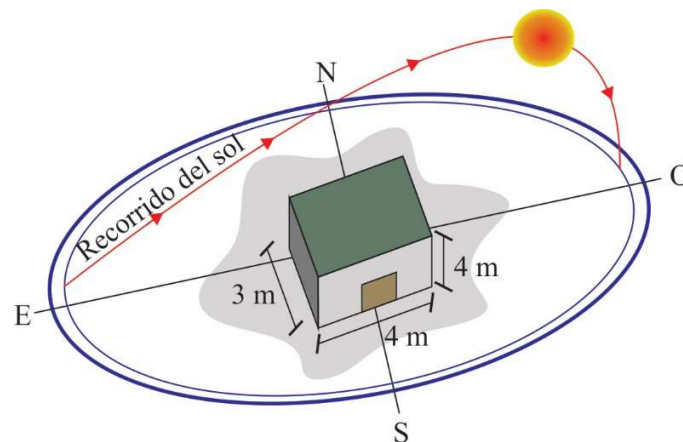


Fig. 5. Recorrido solar con respecto a la edificación durante un día.

La edificación recibe radiación solar a través de dos paredes laterales y la azotea, como se muestra en la figura 5. Una pared recibe radiación solar durante la mañana, mientras que la pared opuesta recibe radiación solar durante la tarde. Para este estudio se considera que las otras dos paredes laterales no reciben radiación solar y se desestiman los efectos de sombreado. Para realizar el estudio se han utilizado las condiciones meteorológicas registradas durante una semana para cada ciudad. Los datos son extraídos de las Estaciones Meteorológicas Automáticas (EMA's) de la Comisión Nacional del Agua.²⁸ Los datos se reportan en las figuras 6 – 8, éstos se toman cada 10 minutos, en este trabajo se obtiene un promedio por hora.

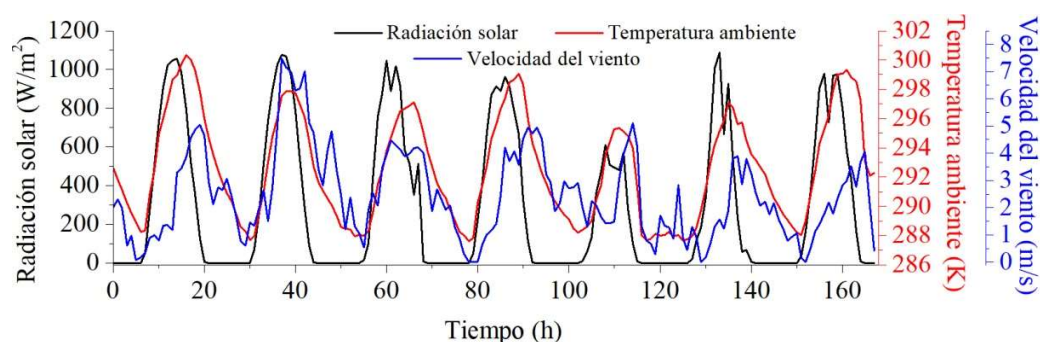


Fig. 6. Datos meteorológicos, de una semana, de la Ciudad de México (con las 00:00 AM del 8 de julio de 2019 como hora 0).²⁸

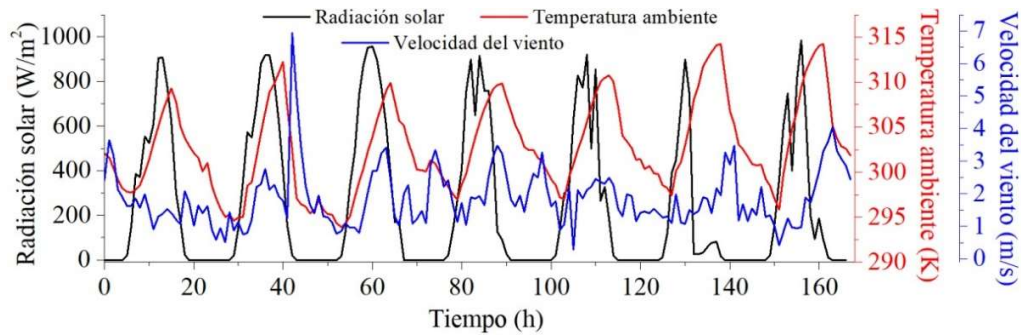


Fig. 7. Datos meteorológicos, de una semana, de Yucatán (con las 00:00 AM del 8 de julio de 2019 como hora 0).²⁸

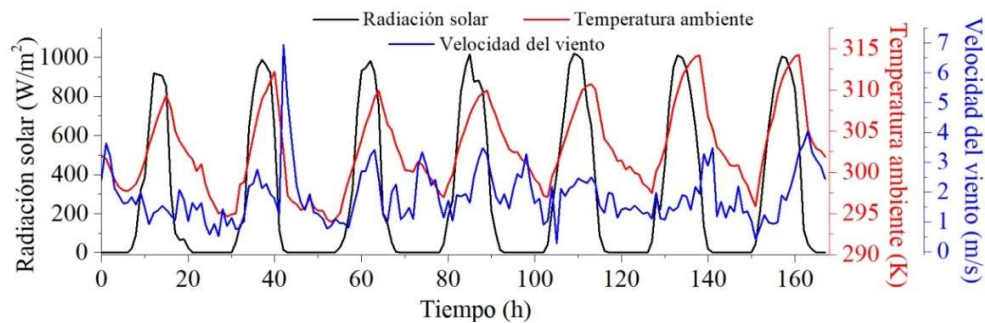


Fig. 8. Datos meteorológicos, de una semana, de Coahuila (con las 00:00 AM del 8 de julio de 2019 como hora 0).²⁸

RESULTADOS

Temperatura interna de la edificación

Los resultados de las simulaciones realizadas para las condiciones climáticas de la Ciudad de México, Yucatán y Coahuila se enlistan en la tabla III, donde se reportan los valores máximos y mínimos de temperatura interior obtenidos para una semana de simulación, la amplitud de la oscilación y la temperatura media interior. Para estos tres casos no se simula el sistema de aire acondicionado, esto con el objetivo de observar el efecto de las azoteas verdes en la temperatura interior de la edificación. En los tres casos las azoteas verdes contribuyen a reducir la amplitud de oscilación de la temperatura interior de la edificación; también contribuyen a disminuir la temperatura media interior.

Tabla III. Resumen de las temperaturas obtenidas para la azotea convencional y la azotea verde situadas en diferentes ciudades.

Ciudad	Tipo de azotea	Temperatura (K)			
		Interior		Amplitud	Media
		Max	Min		
Ciudad de México	Convencional	314	287	27	299.41
	Verde	301	289	12	294.89
Yucatán	Convencional	322	294	28	306.79
	Verde	311	297	14	304.64
Coahuila	Convencional	324	294	30	307.07
	Verde	312	296	16	303.84

Las azoteas verdes pueden ayudar a reducir la amplitud de oscilación de la temperatura interior hasta 15 K (Ciudad de México). La temperatura máxima interior del edificio puede reducirse hasta 13 K (Ciudad de México y Coahuila). Mientras que la temperatura media interior puede reducirse hasta 4 K (Ciudad de México y Coahuila).

Índices para la evaluación del rendimiento térmico

Resistencia térmica equivalente

La resistencia térmica equivalente se utiliza para evaluar la capacidad aislante de las azoteas convencionales y las azoteas verdes:

$$R_{TE} = \frac{T_{s,ex} - T_{s,in}}{q_{md}} \quad (42)$$

donde q_{md} es el flujo de calor medio transferido a través de la azotea al interior del edificio, $T_{s,ex}$ y $T_{s,in}$ son la temperatura media de la superficie exterior e interior de la azotea, respectivamente.

La resistencia térmica equivalente para los tres casos de estudio es de $0.1875 \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$ para la azotea convencional, mientras que para la azotea verde es de $0.3750 \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$.

Factor de decrecimiento equivalente

El factor de decrecimiento equivalente se utiliza para caracterizar la capacidad de la envolvente de la edificación para resistir las fluctuaciones periódicas del clima. Un valor de este factor cercano a cero indica que la envolvente tiene una mayor capacidad para reducir las fluctuaciones periódicas del clima. Se define como la relación entre las amplitudes máximas diarias de las fluctuaciones de temperatura interior y exterior:¹⁴

$$f = \frac{A_{in}}{A_{ex}} \quad (43)$$

donde A_{in} y A_{ex} son la amplitud de la temperatura en la superficie interior y exterior, respectivamente.

La tabla IV muestra los valores del factor de decrecimiento diario equivalente obtenidos para los tres casos de estudio.

Día	Ciudad de México		Yucatán		Coahuila	
	convencional	verde	convencional	verde	convencional	verde
1	0.5312	0.2215	0.5167	0.3216	0.5042	0.2443
2	0.5263	0.199	0.5294	0.2632	0.5178	0.2402
3	0.5022	0.2182	0.5329	0.289	0.5151	0.277
4	0.5347	0.1905	0.4985	0.2302	0.4993	0.2698
5	0.4613	0.2177	0.4723	0.2521	0.5177	0.2362
6	0.4525	0.1809	0.3784	0.2443	0.5246	0.3217
7	0.5314	0.2349	0.454	0.2316	0.5336	0.2397
Media	0.5057	0.2090	0.4832	0.2617	0.5160	0.2613

Según los resultados obtenidos del factor de decrecimiento equivalente, la azotea verde tiene una mayor capacidad para soportar las fluctuaciones periódicas del clima en los tres casos de estudio.

Factor de climatización

En este trabajo se propone el factor de climatización para determinar el efecto de la implementación de una azotea verde en la cantidad de energía necesaria para alcanzar la temperatura de confort en el interior de la edificación:

$$f_c = \frac{\sum_{i=1}^n |T_{in,i} - T_{confort}|}{nT_{confort}} \quad (44)$$

donde n es el número de datos, para este trabajo $n = 24$ por día. Un valor alto del factor de climatización indica que para alcanzar la temperatura de confort es necesario consumir una mayor cantidad de energía. El valor ideal del factor de climatización es cero, lo cual indica que no se requiere ningún sistema de climatización para alcanzar la temperatura de confort térmico.

De acuerdo con los resultados del factor de climatización, mostrados en la tabla V, la instalación de una azotea verde reduce el consumo de energía para la climatización. En la Ciudad de México es donde se requiere la menor cantidad de energía para alcanzar la temperatura de confort. Coahuila es donde se requiere la mayor cantidad de energía para alcanzar la temperatura de confort. Analizando los factores promedio de climatización, de las edificaciones con azotea convencional y azotea verde, se observa que la Ciudad de México tiene el mayor ahorro de energía por la instalación de la azotea verde, seguida de Coahuila.

Tabla V. Valores del factor de climatización diario, f_c , para los tres casos de estudio.

Día	Ciudad de México		Yucatán		Coahuila	
	convencional	verde	convencional	verde	Convencional	verde
1	0.0277	0.0093	0.0406	0.0321	0.0325	0.0251
2	0.0268	0.0081	0.046	0.0369	0.0333	0.0244
3	0.0258	0.0085	0.0471	0.0368	0.0315	0.0212
4	0.0266	0.0083	0.044	0.0362	0.042	0.0303
5	0.0135	0.0061	0.0426	0.0358	0.0466	0.0345
6	0.0235	0.0106	0.0271	0.0268	0.0488	0.0369
7	0.0276	0.0098	0.0282	0.0211	0.05	0.0379
Media	0.0245	0.0087	0.0394	0.0322	0.0407	0.0300

Ahorro de energía

A continuación, se presentan los resultados de las simulaciones realizadas considerando que ambas edificaciones tienen instalado un sistema de aire acondicionado con control on/off. La demanda de refrigeración se establece como parámetro para comparar los dos tipos de azoteas.

Tabla VI. Ahorro de energía debido a la implementación de una azotea verde.

Ciudad	Tipo de azotea	Consumo de energía (kWh/semana)	Energía ahorrada con la azotea verde	
			(kWh/semana)	%
Ciudad de México	Convencional	33.48	28.69	85.69
	Verde	4.79		
Yucatán	Convencional	62.77	15.62	24.88
	Verde	47.15		
Coahuila	Convencional	65.65	21.69	33.04
	Verde	43.96		

En la tabla VI se reporta el ahorro de energía debido a la implementación de la azotea verde, para cada caso de estudio. En Yucatán se ahorra casi el 25% de la energía, mientras que en Coahuila es posible ahorrar alrededor del 33%, en la Ciudad de México se puede ahorrar poco más del 85% de la energía consumida por un sistema de aire acondicionado. Estos resultados son consistentes con los valores obtenidos del factor de climatización.

DISCUSIÓN

El estudio del efecto térmico de las azoteas verdes extensivas ha demostrado que su implementación reduce considerablemente la amplitud de oscilación de la temperatura interior de las edificaciones sometidas a condiciones climáticas de la Ciudad de México, Yucatán y Coahuila. Adicionalmente se demostró, para estas tres ciudades, que las azoteas verdes reducen el consumo de energía eléctrica para el enfriamiento de la edificación.

Estos resultados son consistentes con los encontrados en otros estudios, e.g., Mungur *et al.*²⁹ concluyeron que las azoteas verdes reducen las fluctuaciones de la temperatura interior; por su parte, Chagolla-Aranda *et al.*³⁰ encontraron, para un clima semicálido de México, que las azoteas verdes tienen un consumo eléctrico menor en un 10.3%; Ávila-Hernández *et al.*³¹ demostraron que en localidades con clima cálido las azoteas verdes reducen la temperatura interior de la edificación hasta 4.7°C, mientras que, en localidades con clima templado, éstas reducen la demanda de energía de refrigeración hasta en un 99%.

Dado que este estudio supone la implantación de azoteas verdes extensivas para la rehabilitación de edificios mal aislados, los resultados obtenidos se consideraron satisfactorios y motivadores para la adopción de esta tecnología.

Como se puede observar en la literatura existente, hay una gran variedad de resultados en cuanto al ahorro de energía para refrigeración. Por ello, es necesario realizar estudios para diferentes zonas climáticas donde se consideren factores como los materiales de construcción y la composición de la azotea verde.

El ahorro energético no solo es consecuencia de un mejor aislamiento térmico de las azoteas verdes, sino también de la mitigación de la temperatura del microclima local.⁶

La falta de promoción e incentivos gubernamentales, así como el aumento de los costos de mantenimiento, diseño y construcción, se identifican como las principales barreras para la implantación de las azoteas verdes.³²

La modelización de las azoteas verdes puede ser útil para que residentes, constructores, arquitectos, ingenieros y responsables políticos comprendan mejor el potencial de esta tecnología

para reducir el consumo de energía. Así, la modelización y la simulación pueden ser útiles para proponer normas o políticas que fomenten la adopción de esta tecnología. Sin embargo, normalmente los modelos matemáticos adoptados para la simulación de las azoteas verdes requieren el conocimiento de varios parámetros, difíciles de medir, para definir adecuadamente los intercambios térmicos con el entorno exterior.⁹ En el presente trabajo se ha realizado un esfuerzo para simplificar el número de parámetros de entrada y además que éstos sean fácilmente accesibles.

CONCLUSIONES

Se examinan los efectos térmicos de las azoteas verdes extensivas sometidas a condiciones climáticas en verano de la Ciudad de México (latitud 19.42°, longitud -99.19°), Yucatán (latitud 20.69°, longitud -88.20°) y Coahuila (latitud 26.90°, longitud -101.43°), para la rehabilitación de edificaciones mal aisladas. Para evaluar este efecto térmico se realiza una comparación de la edificación con azotea de convencional y la edificación con azotea verde. Los datos de entrada al modelo matemático son la radiación solar, la velocidad del viento y la temperatura ambiente; estos datos son fácilmente accesibles ya que son medidos por cualquier instalación meteorológica. No se ha encontrado en la literatura un modelo matemático que requiera tan pocos datos de entrada.

Los resultados obtenidos para los tres casos de estudio muestran que la amplitud de oscilación de la temperatura interior de la edificación es menor cuando ésta tiene una azotea verde. Las azoteas verdes ayudan a reducir la amplitud de oscilación de la temperatura interior hasta 15 K. La temperatura interior máxima de la edificación se redujo hasta 13 K. Además los resultados muestran que las azoteas verdes contribuyen al ahorro de energía, ya que su instalación reduce su consumo hasta en 85%. Esto demuestra que las azoteas verdes proporcionan un importante efecto de refrigeración durante el verano en regiones geográficas con clima cálido.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la UNAM a través del proyecto PAPIIT – IA103321.

REFERENCIAS

1. L.F. Møller Francis, M. Bergen Jensen, Benefits of green roofs: A systematic review of the evidence for three ecosystem services, *Urban For. Urban Green.* 28 (2017) 167–176.
2. L. Blank, A. Vasl, B.Y. Schindler, G.J. Kadas, L. Blaustein, Horizontal and vertical island biogeography of arthropods on green roofs: a review, *Urban Ecosyst.* 20 (2017) 911–917. doi:10.1007/s11252-016-0639-9.
3. A. Mohajerani, J. Bakaric, T. Jeffrey-Bailey, The urban heat island effect, its causes, and mitigation, with reference to the thermal properties of asphalt concrete, *J. Environ. Manage.* 197 (2017) 522–538.
4. J.C. Berndtsson, L. Bengtsson, K. Jinnob, Runoff water quality from intensive and extensive vegetated roofs, *Ecol. Eng.* 35 (2009) 369–380.
5. D. Suszanowicz, Model research on the influence of green roofs on environmental parameters in urban agglomerations, *E3S Web Conf.* 45 (2018).
6. U. Berardi, The outdoor microclimate benefits and energy saving resulting from green roofs retrofits, *Energy Build.* 121 (2016) 217–229.
7. M.V. Sánchez Dominguez, E. González, D. Fabián, A. Salvo, M.S. Fenoglio, Arthropod diversity and ecological processes on green roofs in a semi-rural area of Argentina: Similarity to neighbor ground habitats and landscape effects, *Landsc. Urban Plan.* 199 (2020) 103816. doi:https://doi.org/10.1016/j.landurbplan.2020.103816.
8. L. Yao, Z. Wu, Y. Wang, S. Sun, W. Wei, Y. Xu, Does the spatial location of green roofs affects runoff mitigation in small urbanized catchments?, *J. Environ. Manage.* 268 (2020) 110707. doi:10.1016/j.jenvman.2020.110707.
9. P. Bevilacqua, R. Bruno, N. Arcuri, Green roofs in a Mediterranean climate: energy performances based on in-situ experimental data, *Renew. Energy.* 152 (2020) 1414–1430.

- doi:10.1016/j.renene.2020.01.085.
- 10.T. Susca, Green roofs to reduce building energy use? A review on key structural factors of green roofs and their effects on urban climate, *Build. Environ.* 162 (2019) 106273. doi:10.1016/j.buildenv.2019.106273.
 - 11.T. Liberalesso, C. Oliverira Cruz, C. Matos Silva, M. Manso, Green infrastructure and public policies: An international review of green roofs and green walls incentives, *Land Use Policy*. 96 (2020) 104693. doi:<https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2020.104693>.
 - 12.O. Saadatian, K. Sopian, E. Salleh, C.H. Lim, S. Riffat, E. Saadatian, A. Toudeshki, M.Y. Sulaiman, A review of energy aspects of green roofs, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 23 (2013) 155–168.
 - 13.I. Teotónio, C. Matos Silva, C. Oliveira Cruz, Eco-solutions for urban environments regeneration: The economic value of green roofs, *J. Clean. Prod.* 199 (2018) 121–135.
 - 14.M. Tang, X. Zheng, Experimental study of the thermal performance of an extensive green roof on sunny summer days, *Appl. Energy*. 242 (2019) 1010–1021. doi:10.1016/J.APENERGY.2019.03.153.
 - 15.G. Kokogiannakis, J. Darkwa, K. Yuan, A combined experimental and simulation method for appraising the energy performance of green roofs in Ningbo's Chinese climate, *Build. Simul.* 7 (2014) 13–20. doi:10.1007/s12273-013-0149-0.
 - 16.A. Pyrgou, J. Yang, M. Santamouris, Green roofs' urban heat island mitigation potential in tropical climates for institutional buildings under free floating conditions, in: 14th Asia Pacific Conf. Built Environ., Bali, Indonesia, 2017.
 - 17.F. Ardente, M. Beccali, M. Cellura, M. Mistretta, Energy and environmental benefits in public buildings as a result of retrofit actions, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 460–470. doi:10.1016/j.rser.2010.09.022.
 - 18.S.W. Churchill, H. Ozoe, Correlations for laminar forced convection in flow over an isothermal flat plate and in developing and fully developed flow in an isothermal tube, *J. Heat Transfer*. 95 (1973) 78–84.
 - 19.S. Quezada-García, G. Espinosa-Paredes, M.A. Escobedo-Izquierdo, A. Vázquez-Rodríguez, R. Vázquez-Rodríguez, J.J. Ambriz-García, Heterogeneous model for heat transfer in Green Roof Systems, *Energy Build.* 139 (2017) 205–213.
 - 20.N. Gerzhova, J. Cote, P. Blanchet, C. Dagenais, S. Menard, A conceptual framework for modelling the thermal conductivity of dry green roof substrates, *BioResources*. 14 (2019) 8573–8599.
 - 21.C. Feng, Q. Meng, Y. Zhang, Theoretical and experimental analysis of the energy balance of extensive green roofs, *Energy Build.* 42 (2010) 959–965.
 - 22.S. Cascone, J. Coma, A. Gagliano, G. Pérez, The evapotranspiration process in green roofs: A review, *Build. Environ.* 147 (2019) 337–355.
 - 23.G.H. Hargreaves, F. Asce, R.G. Allen, History and Evaluation of Hargreaves Evapotranspiration Equation, *J. Irrig. Drain. Eng.* 129 (2003) 53–63. doi:10.1061/ASCE0733-94372003129:153.
 - 24.Q.L. Meng, Y. Zang, L. Zang, Measurement of the equivalent thermal resistance of rooftop lawns in a hot-climate wind tunnel, *J. Harbin Inst. Technol. (New Ser.)* 13 (2006) 53–56.
 - 25.L. Evangelisti, C. Guattari, F. Asdrubali, On the sky temperature models and their influence on buildings energy performance: A critical review, *Energy Build.* 183 (2019) 607–625. doi:10.1016/j.enbuild.2018.11.037.
 - 26.Y. Cengel, M. Boles, *Termodinámica*, Mc Graw Hill, Mexico, 2003.
 - 27.R. Martens, B. Bass, S. Saiz Alcazar, Roof-envelope ratio impact on green roof energy performance, *Urban Ecosyst.* 11 (2008) 399–408.
 - 28.Conagua SMN, Estaciones Meteorológicas Automáticas (EMA's), (n.d.). <https://smn.conagua.gob.mx/es/observando-el-tiempo/estaciones-meteorologicas-automaticas-ema-s> (accessed 29 August 2019).
 - 29.M. Mungur, Y. Poorun, D. Juggurnath, Y.B. Ruhomally, R. Rughooputh, M.Z. Dauhoo, A. Khoodaruth, H. Shamachurn, M. Gooroochurn, N. Boodia, M. Chooneea, S. Facknath, A

- numerical and experimental investigation of the effectiveness of green roofs in tropical environments: The case study of Mauritius in mid and late winter, *Energy*. 202 (2020) 117608.
- 30.M.A. Chagolla-Aranda, E. Simá, J. Xamán, G. Álvarez, I. Hernández-Pérez, E. Téllez-Velázquez, Effect of irrigation on the experimental thermal performance of a green roof in a semi-warm climate in Mexico, *Energy Build.* 154 (2017) 232–243.
- 31.A. Ávila-Hernández, E. Simá, J. Xamán, I. Hernández-Pérez, E. Téllez-Velázquez, M.A. Chagolla-Aranda, Test box experiment and simulations of a green-roof: Thermal and energy performance of a residential building standard for Mexico, *Energy Build.* 209 (2020) 109709. doi:10.1016/j.enbuild.2019.109709.
- 32.X. Chen, C. Shuai, Z. Chen, Y. Zhang, What are the root causes hindering the implementation of green roofs in urban China?, *Sci. Total Environ.* 654 (2019) 742–750.

Síntesis verde de ZnO-GO. Evaluación de su actividad fotocatalítica

Noé C. Gaspar Villaseñor, Carlos A. Guerrero Salazar,
Virgilio A. González González, Tania E. Guerrero Salas

Universidad Autónoma de Nuevo León,
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

carlos.guerrerosl@uanl.edu.mx, noe.gasparvll@uanl.edu.mx,
virgilio.gonzalezgznz@uanl.edu.mx, tania.guerrerosls@uanl.edu.mx

RESUMEN

Se sintetizó óxido de grafito siguiendo el método de Hummer's y mediante su exfoliación por ultrasonido se obtuvo óxido de grafeno, GO. El extracto en solución acuosa de hojas secas y pulverizadas de Neem (*Azadirachta indica*) se mezcló con el GO. Se prepararon soluciones acuosas de Acetato de Zinc las cuales se mezclaron con la solución previamente preparada con el GO y el extracto de neem, obteniéndose el ZnO-GO. Variando el porcentaje de GO, se estudió la actividad fotocatalítica de los composites mediante la degradación de Rodamina B, RhB. Los tiempos de vida media de la RhB fueron calculados según el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

PALABRAS CLAVE

Composite ZnO-GO, *Azadirachta Indica*, óxido de grafeno, fotocátalisis, rodamina B.

ABSTRACT

Graphite oxide was synthesized following Hummer's method and through ultrasound exfoliation, graphene oxide, GO, was obtained. The extract in aqueous solution of dried and pulverized leaves of Neem (*Azadirachta indica*) was mixed with GO as a previous step in obtaining the composites. Aqueous solutions of Zinc Acetate were prepared which were mixed with the solution previously prepared with GO and neem extract, obtaining ZnO-GO. Varying the percentage of GO, the photocatalytic activity of composites was studied through the degradation of Rhodamine B, RhB. The half-life times of RhB were calculated according to the Langmuir-Hinshelwood model.

KEYWORDS

ZnO-GO composites, *Azadirachta Indica*, graphene oxide, photocatalysis, rhodamine B.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la contaminación ambiental ha aumentado debido al número de industrias localizadas en las cercanías de la población humana; el tratamiento de aguas residuales resulta un gran problema debido a la presencia de sustancias químicas muy tóxicas, así como sus altos niveles de concentración. Uno de los mayores contaminantes en los mantos acuíferos son los colorantes, siendo uno de ellos la rodamina B, la cual es altamente soluble en agua, poco fotosensible, y resistente a la degradación bacteriana.¹ Existen diferentes métodos de eliminación de estas sustancias, entre los más destacados se encuentran los procesos físicos, tales como la adsorción-desorción, extracción en fase líquida con disolventes, así como la tecnología de membranas (ultrafiltración y nanofiltración). Otros tratamientos alternos son los procesos avanzados de oxidación que pretenden alcanzar una mayor conversión de los contaminantes presentes en aguas residuales, obteniendo así las concentraciones mínimas requeridas por las legislaciones medioambientales, o llegar a productos de degradación menos tóxicos para el medio ambiente tales como el H₂O y CO₂.²

La fotocátalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación popularmente utilizado para eliminar materiales de desecho, especialmente compuestos orgánicos, que son degradados a materiales menos tóxicos o nocivos. En este proceso, un material sólido con propiedades fotocatalíticas (generalmente

semiconductores metálicos de banda ancha) en un medio acuoso y en presencia de contaminantes de tipo orgánico, se somete a radiación (ultravioleta o luz solar). Al momento en que un fotón de energía $h\nu$ se hace incidir sobre algún electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) del material, el electrón se excitará y, si la energía proporcionada supera a la energía de la banda prohibida, o band-gap (E_g), el electrón pasará a la banda de conducción (BC), dejando una vacancia, o “hueco”, con carga positiva (h^+). El par electrón-hueco puede migrar a la superficie del fotocatalizador, promoviendo reacciones de tipo óxido-reducción con las moléculas orgánicas de la fase acuosa. La actividad fotocatalítica se atribuye a dos fuentes: (i) la generación de radicales hidroxilo $\cdot OH$ por la oxidación de aniones OH^- debido a la carga positiva de los huecos h^+ y (ii) la generación de aniones superóxido $O_2^{\cdot -}$ por la reducción del oxígeno O_2 , debido a los electrones migrantes. Dichas especies atacan los enlaces de las moléculas orgánicas, rompiéndolos y degradando así las moléculas a contaminantes menos nocivos. Lo anterior puede resumirse esquemáticamente mediante la figura 1.^{3,4}

Por lo anterior, es importante mejorar el desempeño fotocatalítico de semiconductores metálicos, para lo cual se ha investigado últimamente la formación de compuestos nanoestructurados entre éstos y alótropos de carbono. En la literatura se reportan trabajos previos en donde se ha logrado mejorar la eficiencia fotocatalítica de algunas nanopartículas semiconductoras como las de TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , $BiVO_4$, WO_3 , SnO_2 , $MnFe_2O_4$, $BiOBr$, Bi_2WO_6 , entre otras, haciendo compuestos con grafeno y sus derivados. Estos nanocompuestos han logrado degradar tintes orgánicos de una manera más rápida, lo que se atribuye a la excelente conductividad electrónica del grafeno, el cual actúa como depósito y transportador de los electrones excitados de la banda de valencia y prolonga la separación de los pares electrón-hueco (e^-h^+), disminuyendo la probabilidad de su recombinación.⁵

El óxido de cinc, ZnO , es uno de los materiales conocidos más versátiles que ha llamado la atención de muchos investigadores por su comportamiento óptico y químico. En altos niveles de pureza se presenta como un polvo de color blanco, prácticamente insoluble en agua y alcohol, aunque si es soluble en ácidos, es muy abundante en la naturaleza. No es tóxico. El ZnO es un semiconductor con un ancho de banda de aproximadamente 3.35 eV, es uno de los mejores fotocatalizadores debido a su estabilidad fotoquímica, baja constante dieléctrica, alta estabilidad química, alta actividad óptica y sobre todo por su magnífica actividad fotocatalítica a temperatura ambiente y su bajo coste.^{6,7}

El grafeno es un material que consiste en monocapas planas de átomos de carbono empaquetados en una red cristalina 2-D hexagonal con estructura de panal de abeja. figura 2.a. El óxido de grafeno (GO), uno de los derivados más importantes del grafeno, es un material cargado negativamente y funcionalizado con oxígeno, que se obtiene mediante la oxidación química y exfoliación del grafito; mejora la estabilidad y solubilidad del grafeno en solventes polares debido a su carga negativa y a los grupos funcionales que contienen oxígeno (grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo y epóxicos), localizados en los planos basales, centro y bordes de las láminas exfoliadas. figura 2.b. Estos grupos pueden modificar las interacciones de tipo Van der Waals y afectar las propiedades mecánicas, eléctricas y electroquímicas del GO.

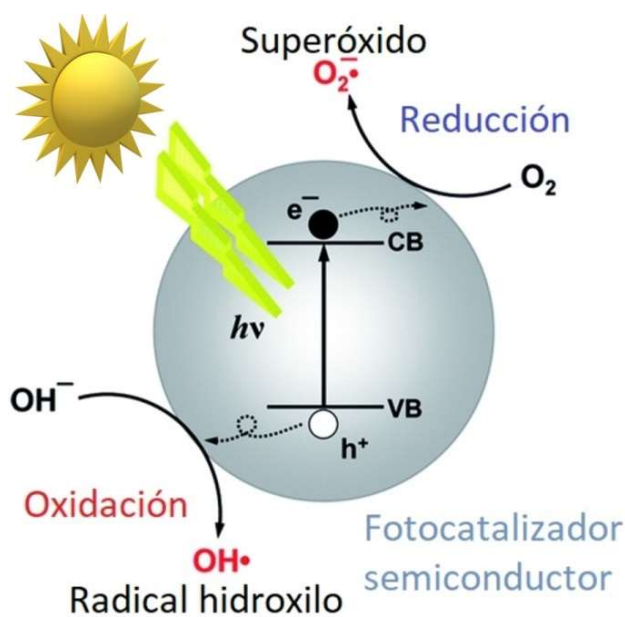


Fig. 1. Mecanismo de fotocatalisis en una partícula semiconductor.³

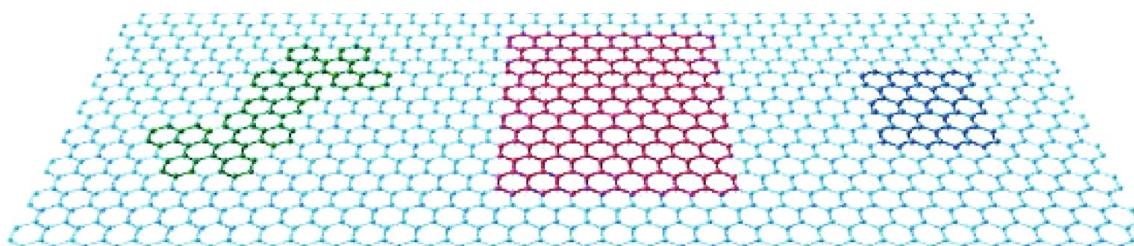


Fig. 2.a Estructura laminar del Grafeno⁸

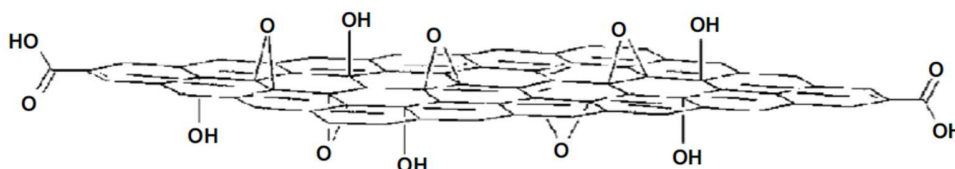
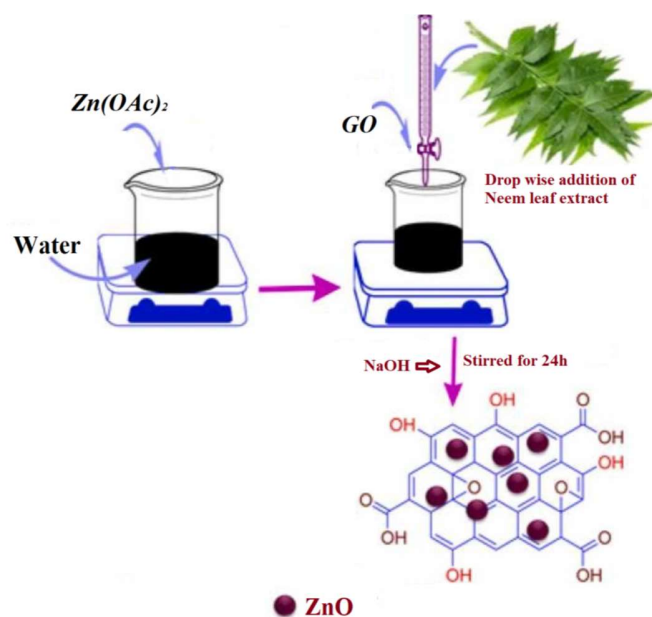


Fig. 2.b. Óxido de Grafeno.⁸

En las últimas décadas el uso de nanomateriales de carbono ha crecido grandemente en el área de fotocatalisis debido a su estructura única, alta área superficial, propiedades químicas y electroquímicas, y su fácil modificación superficial. Aprovechando que se considera al grafeno como un material potencialmente aceptor de electrones o reductor del band-gap, en algunos trabajos se ha realizado la síntesis de los composites fotocatalizador-grafeno.^{9,10} Con la intención de mejorar la actividad fotocatalítica del ZnO, en este trabajo se describe la producción de composites de este semiconductor metálico y el óxido de grafeno. Se utilizará un extracto de hojas del arbusto conocido como neem (*azadirachta indica*) para la producción *in situ* de los composites. Los fitoquímicos presentes en el extracto de la planta (terpenoides, flavonoides, cetonas, aldehídos, amidas, entre otros) servirán como enlace entre los grupos oxigenados del GO y el óxido metálico del fotocatalizador, tal y como se puede apreciar en la figura 3.^{11,12}

Fig. 3. Esquema de síntesis *in situ* de los composites.¹¹

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la síntesis del óxido de grafito se siguió el método Hummer's.¹⁰ Se mezclaron 69mL de ácido sulfúrico (RA ACS), 3g de hojuelas de grafito (Aldrich, 99%) y 1.5g de nitrato de sodio (Aldrich, 99%), enfriándose la mezcla a 0°C. Se añadieron lentamente 9g de permanganato de potasio (Aldrich, 99%), evitando que la temperatura subiera más de 20°C. Después se calentó la mezcla a 35°C y se agitó por 30min. Al cumplirse ese tiempo, se añadieron lentamente 138mL de agua destilada. Se volvió a calentar la mezcla, pero ahora a 98°C por 15min. Después se enfrió utilizando un baño de agua y se agregó una solución de 420mL con una relación de agua:peróxido de hidrógeno de (100:3). El ácido remanente se separó ultracentrifugando a una velocidad de 9000rpm por 30min; se realizaron varias repeticiones, lavando en cada una de ellas con agua hasta alcanzar un pH de 7. La muestra se secó a 80°C para eliminar el agua remanente. Para la obtención del óxido de grafeno se disolvieron 10g del óxido de grafito previamente obtenido, en 50mL de agua destilada. La solución se sometió a ultrasonido por 30min., exfoliándose de esta manera las láminas del óxido de grafeno, GO, disperso en agua.¹⁰

Para el extracto de neem se seleccionaron y recolectaron las hojas directamente de árboles plantados en la Facultad de Agronomía, campus Marín, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL; se lavaron y secaron a temperatura ambiente por 24h para después pulverizar las hojas secas. El polvo fino de neem se mezcló con agua a 50°C para proceder en seguida a la extracción por 3h mediante un equipo de reflujo.

Para la síntesis *in situ* de los composites se pesaron 2.7g de acetato de zinc (Fermont) los cuales se disolvieron en 50mL de agua destilada. Aparte, se mezclaron 5mL de una solución de GO de concentración definida con 5mL de extracto de Neem, esta mezcla se añadió a la solución del precursor del óxido metálico y se agitó por 1h. Después se añadió lentamente 5mL de hidróxido de sodio 1M (Fermont) para precipitar el producto y obtener un pH de 4. Se continuó con la agitación por 24h para su completa reacción.¹³

Para la caracterización estructural del óxido de grafeno y de los composites ZnO-GO se utilizó un difractómetro de rayos X (Empyrean, Panalytical) con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$, $V=45\text{Kv}$, $I=40\text{mA}$); las mediciones se realizaron en un rango de $2\theta=1^\circ$ a 70° con una hendidura de divergencia de 0.76mm. Se realizó espectroscopía de UV Vis con reflectancia difusa en muestras sólidas de GO y del composite ZnO-GO, usando una esfera de integración (Cary Series, Agilent Technologies). Para el análisis se realizó un barrido de 100 a 800nm. La caracterización morfológica de las muestras de GO se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (NOVA Nano SEM 200, FEI).

Se trabajó al vacío con un voltaje máximo de 10 kV. Las muestras en polvo se colocaron sobre una cinta conductora de grafito. Para las muestras de GO se utilizó también un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (Titan, FEI), con un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras fueron pulverizadas en mortero de ágata hasta obtener partículas finas, para posteriormente ser depositadas en rejillas de cobre para su observación. La técnica de espectroscopia Raman (DXR Raman Microscope, Thermo Scientific) permitió medir los cambios en el GO referentes a la concentración relativa de los defectos locales o desordenes en las hibridaciones características del carbono, así como para determinar las señales características de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia del carbono. Se realizaron pruebas fotocatalíticas al composite ZnO-GO degradando el colorante orgánico rodamina B. Se trabajó con una disolución de 5ppm de rodamina B en un volumen inicial de 250mL. La fuente de irradiación fue una lámpara de Xenón de 5600K con un flujo luminoso de 85,000 luxes y radiación heterocromática. Se utilizaron 100mg de fotocatalizador, los cuales se dispersaron en la solución de rodamina B mediante ultrasonido durante 30min.; en seguida se alimentó la mezcla al reactor y se agitó por 1h para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del fotocatalizador. Se tomaron muestras para su análisis por UV vis cada 30min. hasta que la rodamina B pierde su color, considerando que se ha degradado totalmente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del GO.

En la figura 4 se presenta el espectro Raman del grafito y del óxido de grafeno. El grafito presenta dos bandas características, la denominada banda D en la posición 1385cm^{-1} , asociada al desorden en este tipo de estructuras, y la denominada banda G, en la posición 1600cm^{-1} asignada al estiramiento de enlace de los pares de átomos de carbono sp^2 . La intensidad muy pequeña de la banda D en el grafito es indicativo de una estructura muy ordenada, con pocos defectos e impurezas. En el óxido de grafeno, la banda D, tiene un pequeño corrimiento hacia el valor de 1372cm^{-1} , se ensancha y crece en intensidad, debido a la introducción de defectos (grupos oxigenados) en la estructura del material. La banda G también se ensancha. Esta banda se localiza de nuevo en 1600cm^{-1} .

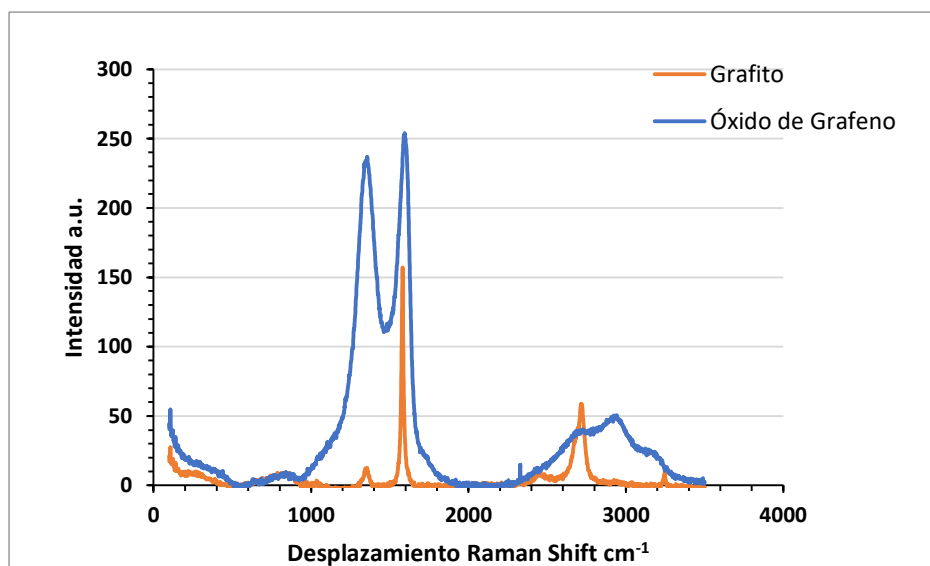


Fig. 4. Espectro Raman del grafito y del óxido de grafeno.

En la figura 5 se muestra un difractograma de rayos X del grafito y del GO. Se puede apreciar que el grafito exhibe un alto grado cristalino, con un pico fuerte y agudo a 26.38° que corresponde a la difracción del plano (002) con una distancia interplanar de $3.36 \text{ \AA}$. A su vez, el óxido de grafeno presenta un pico a

11.8° que corresponde a la reflexión (001), indicando esto que el grafito ha sido parcialmente oxidado. Se observa un incremento en la distancia interplanar, pasando a 7.31-7.91Å, debido a los grupos funcionales de oxígeno que se anclan en la superficie y bordes de la capa de grafeno durante su oxidación. El pico característico del grafito a 26° se repite, debido precisamente a la presencia de las capas de este material.

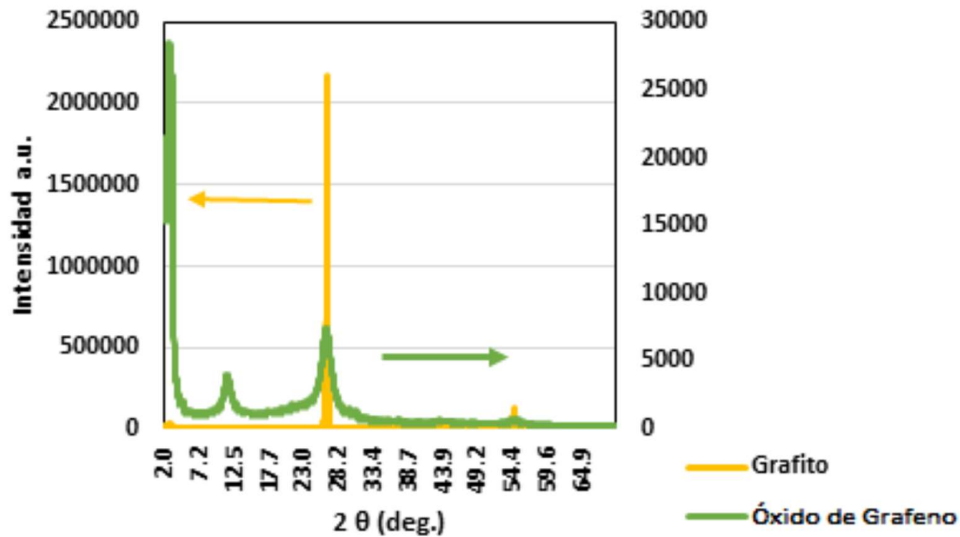


Fig. 5. Difractograma de grafito y óxido de grafeno.

En la figura 6 se muestran las láminas de GO, vistas a través de microscopía electrónica de barrido, en donde se detectan dobleces pudiendo ser láminas de óxido de grafeno superpuestas.

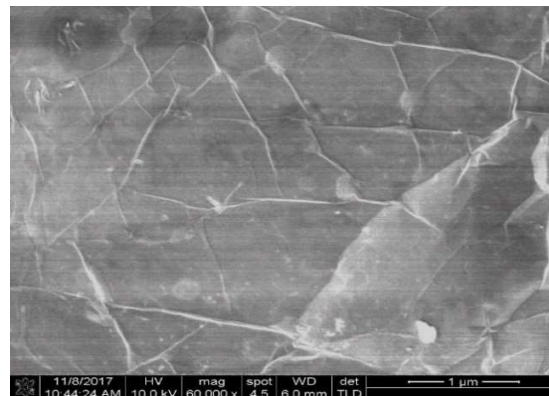


Fig. 6. Micrografías de SEM del óxido de grafeno.

Con estos resultados se comprueba la oxidación del grafito y su exfoliación en capas, formando el óxido de grafeno.

Caracterización de los composites ZnO-GO.

La figura 7 muestra el difractograma de rayos X del ZnO y del composite ZnO-GO. Los espectros son muy similares, salvo por los picos significantes a 11° y a 20° para el ZnO-GO, correspondiendo éstos a los planos 001 y 002 del GO parcialmente oxidado. Los otros picos corresponden al ZnO en forma de wurtzita.

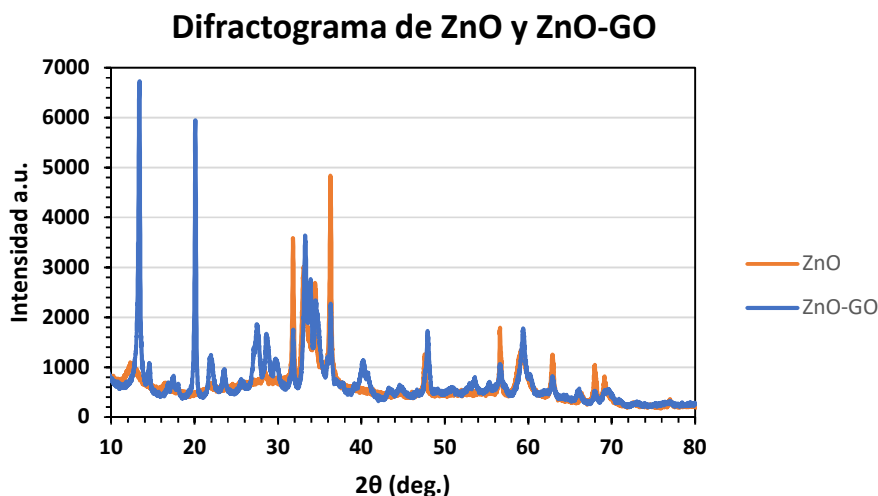


Fig.7. Difractograma de ZnO y del composite ZnO-GO.

En la figura 8 se presentan los espectros de infrarojo del GO, ZnO y del ZnO-GO. Para el primero, figura 8a, se puede visualizar un pico alrededor de 3450cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo OH; a 1600cm^{-1} está la señal del grupo C=O. A 1100cm^{-1} se detecta la señal de tensión de enlace de C-H donde también se encuentra la señal de estiramiento del enlace C-O y a 500cm^{-1} se encuentra la señal tipo flexión de enlace C-C. Referente al espectro del ZnO, figura 8b, se observan las bandas de absorción características a $600\text{-}800\text{cm}^{-1}$ que corresponden a las vibraciones de estiramiento del ZnO; a 1385cm^{-1} y 1550cm^{-1} representarían la vibración y estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C=O. A 3340cm^{-1} está el pico de la deformación y estiramiento de los grupos OH del agua adsorbida en la superficie de las partículas.^{14,15} Para el composite ZnO-GO, figura 8.c, se observa un pico intenso a 3350cm^{-1} que también existe en el GO y que corresponde a estructuras intercaladas de C-H y moléculas de agua en las láminas de GO, probando de esta manera que la estructura laminar del GO persiste.¹⁶ A 1600cm^{-1} se observa la señal del grupo C=O; a 1160cm^{-1} vemos el pico del enlace característico del C-O y a 1100cm^{-1} las señales del C-O de tipo estiramiento traslapadas con las del enlace C-H de tipo tensión. En el rango de $500 - 900\text{cm}^{-1}$ se determinó la señal de enlace Zn-O.

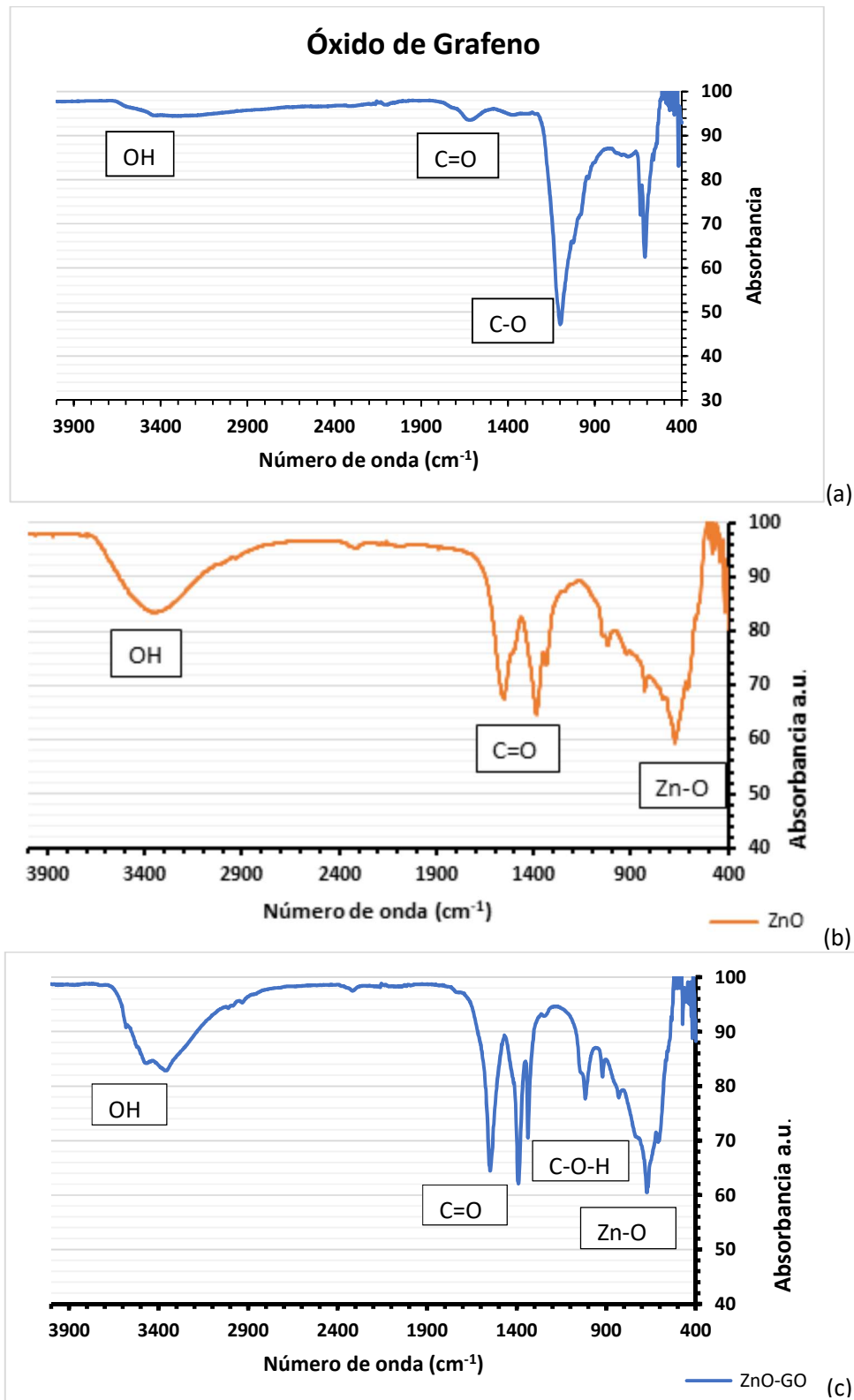
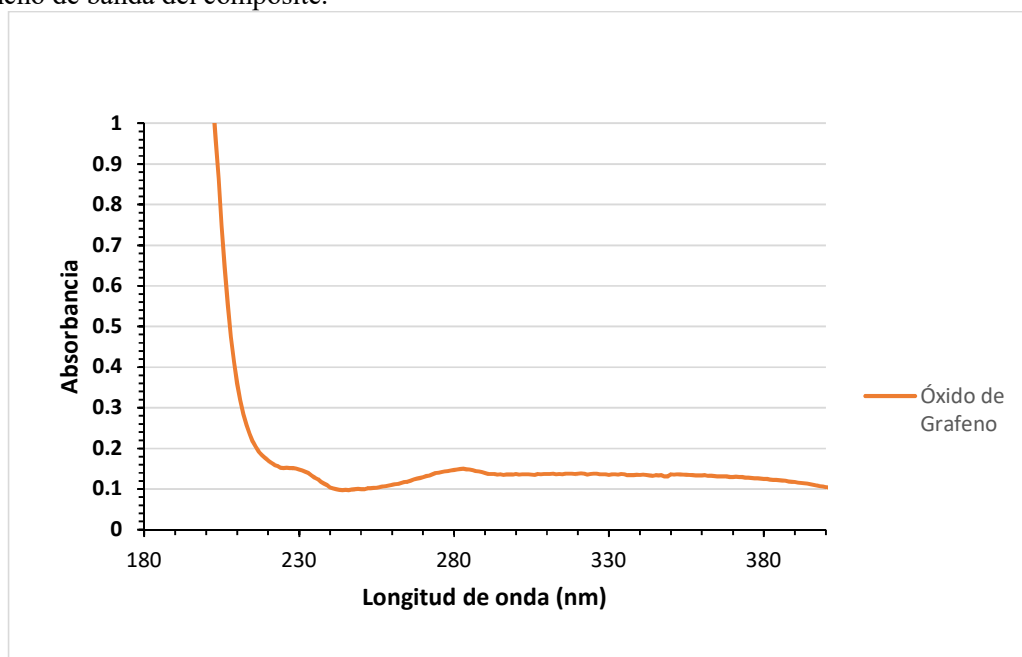
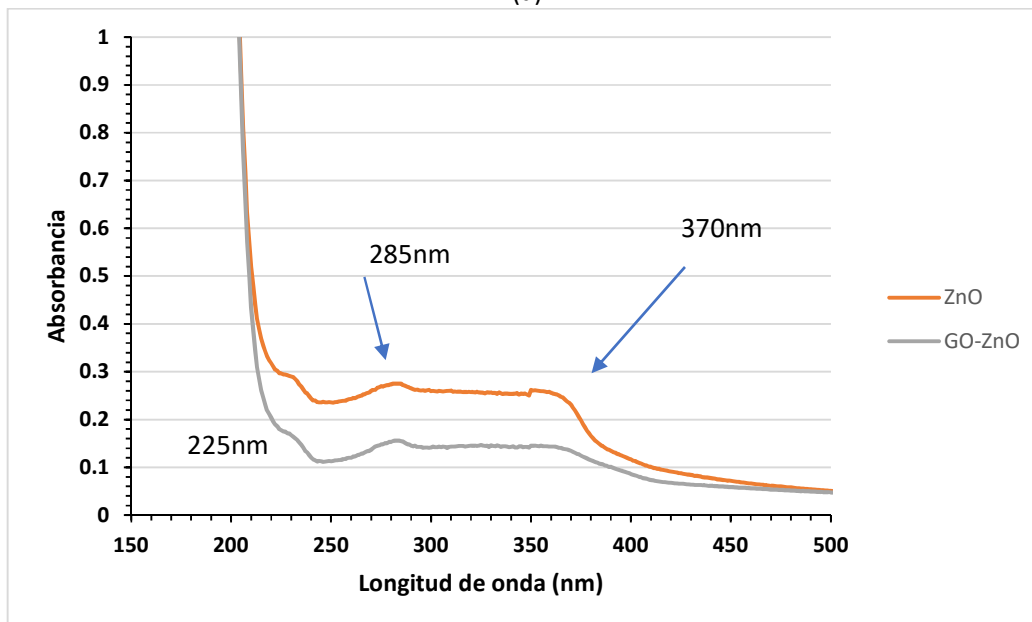


Fig. 8. Espectro de Infrarrojo de (a) GO; (b) ZnO; (c) ZnO-GO.

En la figura 9 se comparan los espectros UV Vis del GO, del ZnO y del ZnO-GO. De la figura 9a se puede determinar la longitud de onda máxima de la absorción del óxido de grafeno, λ_{max} , la cual se encuentra a 230nm, sitio donde ocurre la transición $\pi-\pi^*$ de los enlaces C-C. Otro pico está a 285nm, el cual describe la transición $n-\pi^*$ de los enlaces C=O.¹⁷ El espectro del ZnO, figura 9b, muestra el pico característico de absorción a 370nm que corresponde a la fase hexagonal wurtzita. Para el composite ZnO-GO, figura 9.b, hay un ligero aumento en la absorción, en el rango de 225 a 300nm, sugiriendo esto una posible variación en el ancho de banda del composite.^{18,19}



(a)



(b)

Fig. 9. Espectro UV Vis del (a) GO y (b) ZnO y ZnO-GO.

En la figura 10a se observan las partículas del ZnO-GO en forma ovalada con un tamaño micrométrico, mientras que en la figura 10b se muestra la composición elemental de la muestra, existiendo un 65% de Cinc (azul), 28% de Oxígeno (verde) y un 7% de Carbón (rojo), mostrando su estabilidad a través de la uniformidad de colores en la imagen.

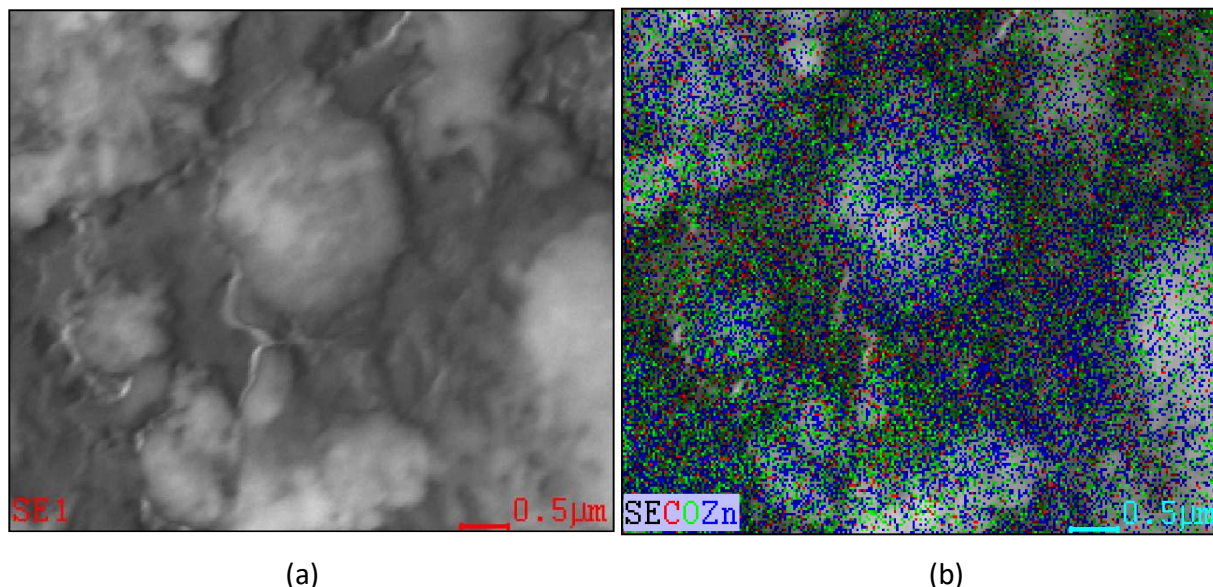


Fig. 10. (a) Micrografía de SEM ZnO-GO con su correspondiente (b) análisis elemental mediante EDAX.

En la figura 11 se observa el comportamiento de la adsorción-desorción de N_2 . En base al tipo de gráfico obtenido, se puede suponer que se basa en una adsorción mediante poros que adsorben en la superficie, presentando monocapas; de acuerdo con los cálculos realizados, la capacidad de adsorción de la primera capa es de $13.02 \text{ cm}^3/\text{g}$, la diferencia de energía entre las moléculas adsorbidas entre la primera capa y las siguientes es de 23.778, el área superficial es de $56.7 \text{ m}^2/\text{g}$, el volumen y diámetro de poro son $0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$ y 40.1 nm, respectivamente.

En la figura 12 se observan las curvas de degradación de la rodamina B empleando ZnO y ZnO-GO. Se ve claramente la diferencia al añadir el óxido de grafeno a la estructura del ZnO, ya que el composite es capaz de degradar más del 90% de la RhB en 4h. Esta diferencia se debe en parte a las propiedades de conducción electrónica del grafeno y, por otra, al incremento en la cantidad de área superficial, aumentando la cantidad de especies orgánicas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador.

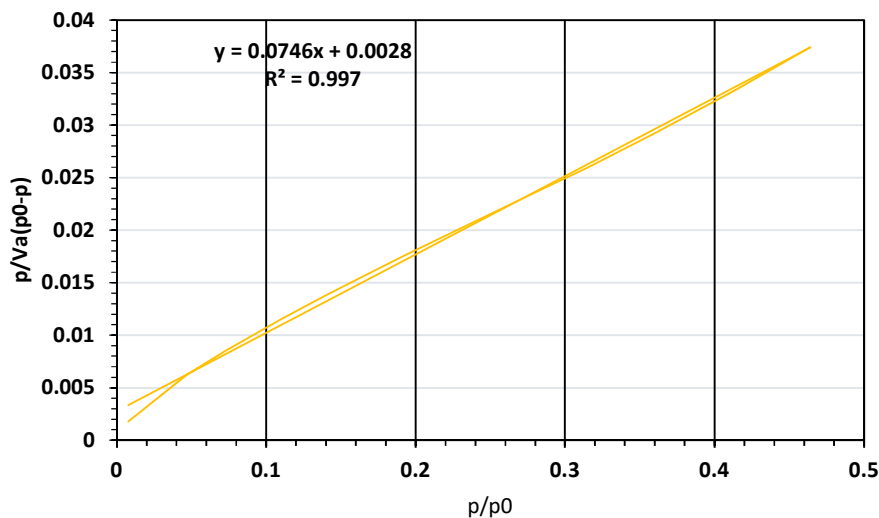


Fig. 11. Isotherma de Adsorción de ZnO-GO (BET).

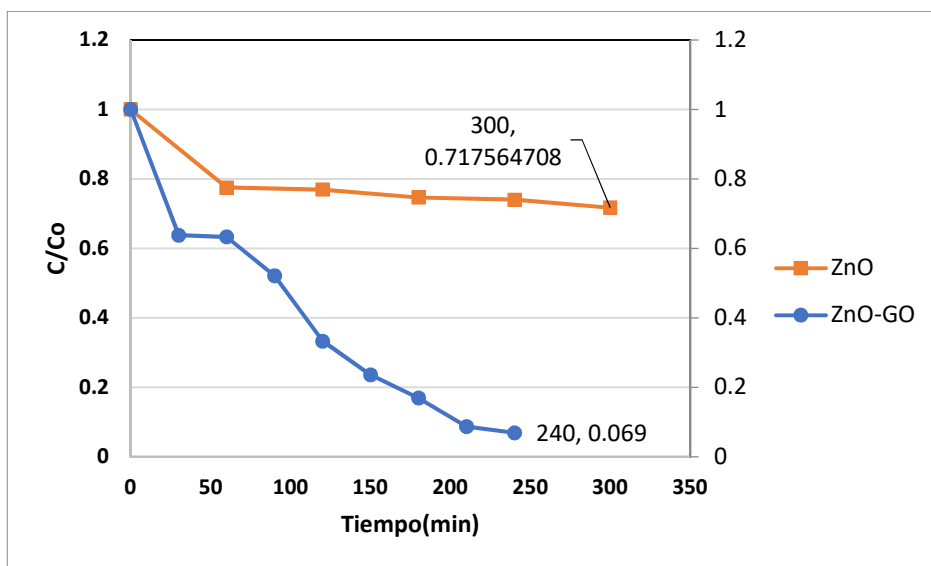


Fig. 12. Degradación de la Rodamina B usando el composite ZnO-GO.

CONCLUSIONES

Utilizando técnicas de química verde fue posible desarrollar un método para sintetizar *in situ* composites de nanopartículas de óxidos metálicos con óxido de grafeno, usando como agente reductor un extracto de las hojas de la planta NEEM (*azadirachta indica*). Los composites sintetizados de esta manera exhibieron cambios de morfología, porosidad y de propiedades de catalizador respecto a las nanopartículas de los óxidos metálicos.

La incorporación de GO a las partículas de los óxidos metálicos mejoró la actividad fotocatalítica de éstos, debido a un incremento en el área superficial en las muestras; la capacidad de conducción electrónica del GO ayudó a disminuir la recombinación de cargas y huecos durante el proceso de excitación de electrones de la banda de valencia de las partículas de los óxidos metálicos.

Durante la descomposición fotocatalítica, el composite ZnO-GO logró la degradación del 90 % de la rodamina B en un tiempo de 210 min.

REFERENCIAS

1. Rahman Q., Ahmad M., Misra K., and Lohani M, Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles, *Materials Letters*, 2013, 170 – 174.
2. Giraldo L., Mejía Edwin., and Arango J., La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Lasallista de investigación Vol. 1*, 2015, 83-91.
3. Djurišić, A.B., Y.H. Leung, and A.M.C. Ng, Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. *Materials Horizons*, 2014. 1(4): p. 400-410.
4. Sudha D., and Sivakumar P, Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts, *Chemical Engineering and Processing*, 2015, 112-133.
5. Zhang, Y., et al., Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst. The new role of graphene as a macromolecular photosensitizer. *ACS nano*, 2012. 6(11): p. 9777-9789.
6. Corzo L, Estudio Cinético de la Degradación Fotocatalítica Oxidativa de Rodamina B con ZnO y Luz Solar, *Sociedad Química del Perú*, 2011, 267-274.
7. Ochoa, D.A.; Desarrollo de un material compósito de óxido de zinc impregnado en un soporte granular que presente actividad fotocatalítica. 2015.
<https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/10364/3/CD-6163.pdf>
8. Abdelrahman Brakat, Hongwei Zhu; Nanocellulose - Graphene Hybrids: Advanced Functional Materials as Multifunctional Sensing Platform; *Nano-Micro Lett.* (2021) 13:94.
9. Gerardo Flores; Incremento en la actividad fotocatalítica de nanopartículas de ZnS mediante la incorporación de rGO por química verde; MSc Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2019.
10. Noé Gaspar; Síntesis verde, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de los composites ZnO-GO y TiO₂-GO; MSc Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2020.
11. Shrabana KumarSahoo *et al*; Biological synthesis of GO-MgO nanomaterial using Azadirachta indica leaf extract: A potential bio-adsorbent for removing Cr(VI) ions from aqueous media; *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 177 (2022) 108272.
12. Subash G., Kumar R., Mahendiran D., and Selvan D., Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Plant Extracts of Aloe Vera, and Hibiscus sabdariffa: Phytochemical, Antibacterial, Antioxidant and Anti-Proliferative Studies, *BioNanoSci.*, 2017, 7:530-545.
13. Sun Y., Wu Q., and Shi G., Graphene based new energy materials, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 1113 - 1132.
14. N. Jayarambabu, B. Siva Kumari, K. Venkateswara Rao, Y. T. Prabhu; Beneficial role of zinc oxide nanoparticles on green crop production; *International Journal of Multidisciplinary Advanced Research Trends*; volume II, issue I, 2015.
15. Selvaraj, Mahalakshmi & N, Hema & P.P, Vijaya. (2020). In Vitro Biocompatibility and Antimicrobial activities of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO NPs) Prepared by Chemical and Green Synthetic Route— A Comparative Study. *BioNanoScience*. 10. 10.1007/s12668-019-00698-w.
16. Othman Nurul Husna, Mustapha Mazli, Che Ismail Mokhtar; Surface Modification of Zinc Oxide by 3-aminopropyltriethoxysilane and a Comparative Study of Effect of Corrosion on Carbon Steel with Epoxy Containing Graphene Oxide-Zinc Oxide (GO-ZnO) Hybrids; *MATEC Web of Conferences* 225, 01002 (2018).
doi.org/10.1051/mateconf/201822501002].

17. Jagpreet Singh et al; Facile Synthesis of High Lateral Graphene Oxide Sheets for Visible Light-driven Photocatalytic Degradation of Industrial Dyes towards water treatment applications; (2020) doi:10.21203/rs.3.rs-127571/v1.
18. Elavarasan Nagaraj et al; Biosynthesis of graphene oxide-based zinc oxide nanocomposite using *Dalbergia latifolia* leaf extract and its biological applications; (2020) New Journal of Chemistry 44(18) DOI:10.1039/C9NJ04961D.
19. H. Afzal et al; Enhanced drug efficiency of doped ZnO–GO (graphene oxide) nanocomposites, a new gateway in drug delivery systems (DDSs); Mater. Res. Express 7 (2020) 015405.

Colaboradores

Alcántar Torres, Adrián

Doctor egresado del CINVESTAV IPN en 2000. Es profesor del Instituto Politécnico Nacional desde 1995 a la fecha. Fue miembro en el Sistema Nacional de Investigadores y ha dirigido diversas tesis a nivel licenciatura y maestría.

Castillo Rodríguez, Guadalupe Alan

De 1999 a la fecha es Profesor en el Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales de la FIME-UANL con especialidad en Materiales Inorgánicos no Metálicos, donde ha logrado la graduación de más de 20 alumnos de Posgrado. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores (SNI) Nivel I.

Cázares Ramírez, Ricardo Isaac

Es profesor de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa y miembro del Sistema Nacional de Investigadores.

De la Parra Arciniega, Salome Maribel

Ingeniera Química y Maestra en Química Inorgánica (Cerámica) por la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Doctora en Ciencias con especialidad en Ingeniería Cerámica en la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Profesora titular a tiempo completo en la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel I.

Escobedo Izquierdo, M. Azucena

Es Ingeniera Mecánica Electricista, con Maestría en Ingeniería en Energía y Doctorado en Arquitectura por la UNAM. También es instructora en cursos y diplomados de Ahorro y Uso Eficiente de la Energía

para organismos Nacionales e Internacionales. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores (SNI).

Espinosa Roa, Arián

Licenciado en Química por la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), Centro de Investigaciones Químicas, y Doctor en Química Organometálica por la misma institución. Actualmente es investigador catedrático CONACYT, adscrito al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) Unidad Monterrey. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel I.

García Ortiz, Laura Imelda

Licenciatura en Química Industrial, Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Especialidad en Materiales y Doctorado en Ingeniería de Materiales de la UANL, profesor de tiempo completo de la FIME-UANL y Miembro del Sistema Nacional de Investigadores, Nivel I.

Gaspar Villaseñor, Noé Cuauhtemoc

Ingeniero Químico egresado de la UANL y con Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales. Actualmente es estudiante del Doctorado en Ingeniería de Materiales de FIME.

Gómez Rodríguez, Cristian

Ingeniero Mecánico del Tecnológico de Orizaba, Maestro en Ciencias en Materiales por el Tecnológico de Saltillo y Doctor en Ingeniería de Materiales por la FIME-UANL. Actualmente Profesor de tiempo completo de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Veracruzana, Región Coatzacoalcos-Minatitlán. Miembro del Sistema Nacional de Investigadores, Nivel I.

González Juárez Edgar

Químico egresado de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Realizó sus estudios de Maestría y Doctorado en el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la UAEM. Es doctor en Ingeniería y Ciencias Aplicadas en el área de los materiales. Actualmente es profesor de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel I.

González González, Virgilio A.

Profesor Investigador del Posgrado en Ingeniería de Materiales y de Nanotecnología. Miembro de la Academia Mexicana de Ciencias y de la Academia de Ingeniería. Es Nivel II del Sistema Nacional de Investigadores. Cuenta con el Perfil PRODEP.

González López, Javier Rodrigo

Ingeniero Mecánico Metalúrgico, Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales y Doctor en Ingeniería de Materiales por la FIME-UANL. Profesor de tiempo completo de la FIC-UANL, cuenta con experiencia profesional de más de 15 años y 11 años en docencia, SNI nivel I.

Guerrero Salas, Tania E.

Profesora adscrita al área de Ciencias Básicas de FIME, actualmente escribiendo su tesis que la conducirá a la obtención del grado de Doctor en Ingeniería de Materiales. Cuenta con varios artículos científicos indexados y arbitrados.

Guerrero Salazar, Carlos Alberto

Profesor Investigado adscrito al Posgrado en Ingeniería de Materiales de FIME. Miembro de la Academia Mexicana de Ciencias, cuenta con el Perfil PRODEP. Posee más de 50 artículos en revistas indexadas y más de 1000 citas a sus trabajos.

Guzmán Hernández, Ana María

Más de 25 años de experiencia en investigación y desarrollo de materiales cerámicos, refractarios y cementos, Profesora de la FIME, UANL del 2001 a la fecha, Miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel I, Profesor con Perfil deseable PRODEP y miembro del Cuerpo Académico Consolidado de Ingeniería de Materiales.

Guzmán Torres, Jesús

Ingeniero Químico egresado de la Universidad Veracruzana (UV). Realizó sus estudios de Maestría y Doctorado en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales en la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL).

Martínez Caballero, Eduardo

Doctor en Ciencias Fisicomatemáticas egresado de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional en la rama de Ingeniería Nuclear en 2015. Trabajador del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, en el Departamento de Sistemas Nucleares desde el 2013 a la fecha y miembro del Sistema Nacional de Investigadores a partir del 2017 a la actualidad.

Sánchez Cervantes, Eduardo Maximiliano

Licenciado en Ciencias Químicas por el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM) y Doctor en Ciencias Químicas con acentuación en química del Estado Sólido por la Universidad Estatal de Arizona (ASU). Actualmente es profesor de tiempo completo en la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Es miembro de la Academia Mexicana de Ciencias y del Sistema Nacional de Investigadores Nivel III.

Polo Labarrios, Marco Antonio

Se ha desempeñado como Profesor - Investigador en la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa/Cuajimalpa y en la Universidad Iberoamericana Ciudad de México/Puebla. Es profesor de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México y pertenece al Sistema Nacional de Investigadores desde 2018.

Quezada García, Sergio

Es profesor de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México. Perteneció al Sistema Nacional de Investigadores desde enero de 2018.

Ramírez Sánchez, José Ramón

Ingeniero Químico Industrial graduado en la ESQIE-IPN en el año 1981. Obtuvo el grado de maestro en ciencias de la misma escuela en 1990 y

posteriormente el Doctorado en ciencias Nucleares de la UAEM en 2009. Es investigador en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares desde diciembre de 1979.

Sánchez Miranda, Liliana Beatriz

Licenciada en Física y Matemáticas egresada de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional en el área de Matemática en 2021.

Sánchez Mora, Heriberto

Ingeniero en Energía por la Universidad Autónoma de Metropolitana-Iztapalapa, y obtuvo sus estudios de maestría en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Actualmente estudia el Doctorado en Ciencias Fisicomatemáticas en el Instituto Politécnico Nacional.

Información para colaboradores



Se invita a profesionistas, profesores e investigadores a colaborar en la revista *Ingenierías* con: artículos de divulgación científica y tecnológica, artículos sobre los aspectos humanísticos del quehacer ingenieril y reportes de investigación.

El envío de artículos a la revista *Ingenierías* para su publicación implica el ceder los derechos de autor a la UANL.

Es requisito que las colaboraciones sean producto del trabajo directo de los autores estableciendo claramente su contribución; y que estén escritas en un lenguaje claro, didáctico y accesible. Las contribuciones no deberán estar redactadas en primera persona.

Todos los artículos recibidos estarán sujetos a arbitraje de tipo doble anónimo siendo el veredicto inapelable. Los criterios aplicables a la selección de textos serán: originalidad, rigor científico, exactitud de la información, el interés general del tema expuesto y la claridad del lenguaje. Los artículos aprobados serán sujetos a revisión de estilo.

CRITERIOS EDITORIALES

Los autores de artículos de revisión o divulgación deberán contar con una producción directa reconocida en la temática de interés de la revista. Estos trabajos deben ofrecer una panorámica del campo temático, separar las dimensiones del tema, mantener la línea de tiempo y presentar una conclusión que derive del material presentado.

Las contribuciones sobre modelación y simulación deben estar científicamente dentro del propio trabajo.

Los trabajos con base en encuestas de opinión o entrevistas describiendo su impacto social, especialmente en áreas relacionadas con la ingeniería, deberán incluir la metodología y aspectos estadísticos tanto para su diseño como para el análisis de las mediciones y resultados, así como la validación de las correlaciones que pudieran presentarse.

No se consideran para publicación protocolos de investigación, proyectos, propuestas o trabajos de carácter especulativo.

Los artículos a publicarse en partes, deben enviarse al mismo tiempo, pues se arbitrarán juntas.

LINEAMIENTOS EDITORIALES

Es requisito enviar para su consideración editorial: artículo, material gráfico, fichas biográficas de cada autor con un máximo de 100 palabras, en formato electrónico .doc en Word, por *e-mail* a la dirección:

revistaingenierias@uanl.mx

El título del artículo no debe exceder de 80 caracteres. El número máximo de autores por artículo es cinco. La extensión de los artículos no deberá exceder de 15 páginas tamaño carta (incluyendo gráficas y fotos) en tipografía Times New Roman de 11 puntos a espacio sencillo.

Los artículos deben incluir un resumen tanto en español como en inglés, de no más de 100 palabras, así como un máximo de 5 palabras clave tanto en español como en inglés. Las referencias deberán ir numeradas en el orden citado en el texto.

Las fichas bibliográficas incluirán, en orden, los siguientes datos: Autores o editores, título del artículo, nombre del libro o de la revista, lugar, empresa editorial, año de publicación, volumen y número de páginas.

Debe incluirse al menos una imagen o gráfica por página, con resolución de al menos: 300 dpi y 15 cm en su lado más pequeño. Las imágenes además de estar incluidas en el artículo, deben enviarse en archivos individuales en formato .tif, .eps o .jpg

CONTACTO

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Universidad Autónoma de Nuevo León,
Edificio 7, primer piso, ala norte.

Tel.: 8329-4000 Ext. 5854

E-mail: revistaingenierias@uanl.mx

Autores

Los autores deben presentar una narración concisa y exacta del trabajo desarrollado, así como una discusión objetiva de su significado intelectual y científico.

Los autores deben abstenerse de ofrecer manuscritos que se encuentren en consideración por otras publicaciones.

Los autores deben incluir en su manuscrito detalles suficientes y referencias a fuentes de información públicas para hacer posible la reproducción del trabajo por terceros.

Los autores deben abstenerse de presentar críticas personales en sus trabajos.

Los autores deben citar aquellas publicaciones que son antecedentes esenciales para comprender el trabajo.

Los autores deben abstenerse de incluir información que hayan obtenido mediante comunicación privada que no se localice en publicaciones.

Los autores deben abstenerse de incluir información que hayan obtenido de manera confidencial sin el permiso explícito correspondiente.

Los autores deben abstenerse de incluir información obtenida en el proceso de servicios confidenciales, tales como documentación para concursos o solicitudes de becas.

Los autores deben abstenerse de citar publicaciones que no se relacionen o que sólo se relacionen remotamente con la materia.

Los autores deben abstenerse de incluir como autores a terceros que no cumplan con el criterio de coautoría, el cual consiste en su contribución significativa al desarrollo y preparación del trabajo.

Los autores deben incluir a los coautores fallecidos que cumplan con el criterio de coautoría, asentando la fecha de su muerte.

Los autores deben incluir a los coautores que hayan cambiado de afiliación durante el proceso de preparación y publicación del documento y que cumplieron con el criterio de coautoría, señalando el evento en una nota.

Los autores deben reconocer mediante una nota de agradecimiento el apoyo de las instituciones y organismos que hayan contribuido significativamente al desarrollo del trabajo, así como a colaboradores que hayan contribuido de manera importante, incluyendo a fallecidos o a quienes hayan cambiado de afiliación, pero sin que hayan llegado a cumplir con el criterio de coautoría, si los hubiera.

Los autores deben abstenerse de utilizar nombres ficticios o seudónimos.

Los autores deben responsabilizarse del material que presentan en su manuscrito.

Revisores

Los revisores deben declinar cualquier invitación para evaluar un manuscrito si no se consideran calificados, carecen de tiempo para juzgar o se les presenta algún conflicto de intereses, tal como encontrarse vinculados estrechamente a los autores o al trabajo a evaluar.

Los revisores deben manifestar al editor cualquier conflicto de intereses que detecten.

Los revisores deben considerar un manuscrito enviado para revisión como un documento confidencial.

Los revisores deben abstenerse de expresar críticas personales.

Los revisores deben explicar y apoyar sus juicios de manera suficiente para que el editor, los miembros de cuerpo editorial y los autores comprendan el fundamento de las observaciones.

Los revisores deben abstenerse de utilizar o difundir información, argumentos o interpretaciones no publicadas

contenidas en un manuscrito bajo consideración, excepto con el consentimiento expreso de los autores posteriormente al proceso de evaluación.

Los revisores deben considerar en su revisión posibles errores o fallas de los autores al citar el trabajo relevante de otros.

Los revisores deben informar al editor si encontraran alguna semejanza substancial entre el manuscrito y cualquier otro trabajo.

Los revisores no deberán intentar contactar a los autores, si hubieran inferido su identidad, previamente a haber emitido su fallo.

Editor

El editor debe dar consideración justa e imparcial a todos los manuscritos ofrecidos para su publicación, juzgando cada uno de sus méritos científicos o tecnológicos, sin prejuicios de raza, género, religión, creencia, origen étnico, ciudadanía, filosofía o política de los autores.

El editor debe considerar un manuscrito enviado para revisión como un documento confidencial.

El editor debe abstenerse de expresar crítica personal.

El editor debe explicar y apoyar su juicio final para que los autores comprendan el fundamento de las observaciones.

El editor debe abstenerse de utilizar la información no publicada, argumentos o interpretaciones desplegados en un manuscrito sometido, excepto cuando cuente con el permiso de los autores.

El editor deben abstenerse de desplegar información sobre un manuscrito en proceso de revisión o publicación a ninguna persona fuera de aquellos a los que se les solicite consejo profesional.

El editor debe respetar la independencia intelectual de los autores.

El editor debe procesar los manuscritos con diligencia.

El editor debe ejercer su responsabilidad y la autoridad para aceptar o rechazar un artículo enviado para su publicación.

El editor debe delegar en los miembros del consejo editorial o comité técnico la autoridad para aceptar o rechazar un artículo enviado para su publicación en casos en que se presente conflicto de interés con él.

El editor debe delegar la responsabilidad y autoridad editorial a alguno de los miembros de los consejos editoriales cuando él sea autor o coautor de un manuscrito que se somete a consideración de la revista.

Cuerpo Editorial

(Consejos Editoriales y Comité Técnico)

Los miembros del cuerpo editorial deberán estar dispuestos a otorgar consejo al editor en las situaciones requeridas.

Los miembros del cuerpo editorial deben declinar cualquier invitación para brindar consejo si se les presenta algún conflicto de intereses, tal como encontrarse vinculados estrechamente con los autores o con el trabajo a evaluar.

Los miembros del cuerpo editorial deben manifestar al editor cualquier conflicto de intereses que detecten.

Los miembros del cuerpo editorial deben considerar un manuscrito enviado para revisión como un documento confidencial.

Los miembros del cuerpo editorial deben abstenerse de expresar críticas personales.

Los miembros del cuerpo editorial deben explicar y apoyar sus juicios de manera suficiente para que el editor, los miembros de cuerpo editorial y los autores comprendan el fundamento de las observaciones.

Los miembros del cuerpo editorial deben abstenerse de utilizar la información no publicada, argumentos o interpretaciones desplegados en un manuscrito sometido, excepto cuando se cuente con el permiso de los autores.

Los miembros del cuerpo editorial deben abstenerse de desplegar información sobre un manuscrito en proceso de revisión o publicación a cualquier persona fuera de aquellos que se les solicite consejo profesional.

Los miembros del cuerpo editorial deberán respetar la independencia intelectual de los autores.