



TOMO LXXVIII

APRIL - JUNE

AFINAE 78 (593)

p.86 - 173

ISSN 0001 - 9704 ISSN Electronic version 2339-9686

AFINIDAD  
2021

# AFINIDAD

# 593

---

*Journal of Chemical  
Engineering, theoretical  
and applied chemistry*

---

**EDITED BY**

AIQS  
N.I.F. G-08392128  
© AIQS, 2021

**DIRECTOR**

Joan O. Grimalt

**EDITORIAL BOARD**

Joan Genescá Llongueras  
Antoni Ginebreda Martí  
Raquel Otero Rodríguez  
Laia Ros Blanco  
Jordi Teixido Closa

**DRAFTING, ADMINISTRATION  
AND ADVERTISING**

Vía Augusta, 380  
08017 Barcelona  
Tel. 93 267 20 12  
Fax 93 280 42 76  
afinidad@aiqs.eu  
<http://www.aiqs.eu>

**DESIGN AND PRINTING**

TORMIQ, S.L.  
Major de Sarrià 139  
08017 Barcelona  
Tel. 93 203 36 98  
info@tormiq.com  
[www.tormiq.com](http://www.tormiq.com)

SP - ISSN 0001 - 9704  
D.L.B. 460 - 1958

ISSN electronic version 2339-9686

**PERIODICITY**

3 issues per year

---

# AFINIDAD

JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING,  
THEORETICAL AND APPLIED CHEMISTRY  
EDITED BY AIQS

Vía Augusta, 380  
Tel. 93 267 20 12 - Fax 93 280 42 76  
afinidad@aiqs.eu - [www.aiqs.es](http://www.aiqs.es)  
08017 Barcelona



## SERVICIO DE DOCUMENTACION

Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona  
Tel. 93 267 20 00 - Fax 93 205 62 66

**BÚSQUEDAS BIBLIOGRÁFICAS RETROSPECTIVAS**  
**DIFUSIÓN SELECTIVA DE LA INFORMACIÓN**  
**SINTESIS BIBLIOGRÁFICAS**  
**SUMINISTROS DE DOCUMENTOS ORIGINALES**

# SUMMARY

## AFINIDAD 593

---

### **Pesticide residues in wines: a bibliometric analysis**

by S. Garv-Martínez, P. Andreo-Martínez, M. Motas, J. Oliva and M.A. Cámara

Residuos de pesticidas en vinos: un análisis bibliométrico  
*Residus de pesticides en vins: un análisis bibliomtric*

89

---

### **Analysis of the energy efficiency of the seawater desalination process in the current and future context**

by E.E. Hermosilla Villar, C. Pombo Bocanegra and M.L. Sámano Celorio

Análisis de la eficiencia energtica del proceso de desalinización de agua de mar en el contexto actual y futuro

*Anlisi de l'eficiència energtica del procés de dessalinització d'aigua de mar en el context actual i futur*

98

---

### **Electroanalytical determination of chemical oxygen demand on PbO<sub>2</sub> – Bi electrode**

by D. Flores, L. Madriz, R. Vargas and B. R. Scharifker

Determinación electroanalítica de la demanda química de oxígeno sobre electrodos de PbO<sub>2</sub> – Bi

*Determinación electroanalítica de la demanda química d'oxigen sobre elèctrodes de PbO<sub>2</sub> – Bi*

105

---

### **Study of the effect on the electrical properties and thermal stability of carbon black when incorporated into a matrix of crystal polystyrene**

by F.G. Lugo López, F. Avalos Belmontes, C.J. Cabello Alvarado, A. Oliva Castañeda Facio and A. Sáenz-Galindo

Estudio del efecto en las propiedades eléctricas y estabilidad térmicas del negro de humo al incorporarlo en una matriz de poliestireno cristal

*Estudi de l'efecte en les propietats elèctriques i estabilitat trmica del negre de fum al incorporar-lo a una matriu de poliestirè de vidre*

115

---

### **Development of a medicated nail lacquer for onychomycosis treatment**

by Z. Perez Rodriguez, Z. Rodriguez Negrin, O. Alvarez, R. Medina Marrero and Y. Rodríguez-Rodríguez

Desarrollo de una laca de uñas medicinal para el tratamiento de la onicomicosis

*Desenvolupament d'una laca d'ungles medicinal per al tractament de la onicomicosi*

122

---

### **Influence of *Moringa oleifera* biodiesel-diesel blend on combustion, performance and emissions in a diesel engine**

by Y. Díaz Domínguez, M. Rondón Macias, D. Tabio García, E. Ahmed Melo-Espinosa, E. Fernández Santana and R. Piloto-Rodríguez

Influencia de la mezcla diesel-biodiesel de *Moringa oleifera* en la combustión, rendimiento y emisiones de un motor diesel

*Influència de la barreja disel-biodisel de Moringa oleifera a la combustió, rendiment i emissions d'un motor disel*

129

---

### **Development of geopolymer composites. Part I: synthesis and characterization**

by A. Segundo and E.A. Franco-Urquiza

Desarrollo de geopolímeros compuestos. Parte I: síntesis y caracterización

*Desenvolupament de geopolímers compostos. Part I: síntesi i caracterització*

140

---

### **Development of geopolymer composites. Part II: effect of short fiber reinforcements and nanoparticles on compressive strength**

by E.A. Franco-Urquiza and A. Segundo

Desarrollo de geopolímeros compuestos. Parte II: efecto de refuerzos de fibra corta y nanopculas sobre la resistencia a la compresión

*Desenvolupament de geopolímers compostos. Part II: efecte de reforços de fibra curta i nanopcules sobre la resistència a la compressió*

148

---

### **Validation of the phospho-molybdate method for determining total antioxidant capacity of *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110**

by J.B. de la Torre López, N. Broche Hernández, D.D. León Castillo, O. Saucedo Castillo and P.C. Quero-Jiménez

Validación del método fosfo-molibdato para determinar la capacidad antioxidante total de *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110

*Validación del mètode fosfo-molibdat per determinar la capacitat antioxidant total de Sorghum bicolor (L.) Moench cv. UDG 110*

156

---

### **Integrative model for the design of biogas production plant from pig waste**

by V.D. Suárez-Chernov, M. Morales-Zamora, I. Díaz-López and M. lvarez-González

Modelo integrador para el diseño de una planta de producción de biogs a partir del residual porcino

*Model integrador pel disseny d'una planta de producció de biogs a partir del residual por*

165

# Residuos de pesticidas en vinos: un análisis bibliométrico

S. Garv-Martínez<sup>a</sup>, P. Andreo-Martínez<sup>a,b,\*</sup>, M. Motas<sup>c</sup>, J. Oliva<sup>a</sup>, M.A. Cámara<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Agrícola, <sup>b</sup>Departamento de Ingeniería Química, <sup>c</sup>Departamento de Toxicología, Facultad de Química, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, 30100 Murcia, España

*Pesticide residues in wines: a bibliometric analysis*

*Residus de pesticides en vins: un análisis bibliomtric*

RECEIVED: 28 SEPTEMBER 2020; ACCEPTED: 17 NOVEMBER 2020

## SUMMARY

A bibliometric study on pesticide residues in wines has been carried out by analysing files extracted from the SciVerse Scopus database. The collection of publications covers the last 57 years. A total of 732 studies have been the subject to statistical analysis in order to carry out this study. The results show that from the year the study began to the present, the number of publications per cycle has been progressively increased, with English being the language of the majority. With a value of 47.5%, the Price index shows that the field covered by the study of pesticide residues in wine is far from being obsolete. The author's performance and journal's analysis followed the Lotka's Law. The authors who have contributed the most in the field of this study have been Cabras, P. and Oliva, J., both with 19 publications.

The most notable journals in terms of number of articles published are "Journal of Chromatography A", with 44 and "Journal of Agricultural and Food Chemistry" with 37.

The United States is the leader in the study of pesticide residues in wines, having published a total of 184 papers throughout the study following by Italy and Spain.

With regard to keyword analysis, it can be concluded that the current trend in this field of research is the analysis of fungicides in the vineyards using high-resolution liquid chromatography.

**Keywords:** Pesticides, wine, bibliometrics

## RESUMEN

El presente trabajo realiza un estudio bibliométrico sobre residuos de pesticidas en vinos analizando los archivos extraídos de la base de datos Scopus. La recopilación de las publicaciones engloba los últimos 57 años, encontrando un total de 732 estudios. Los resultados

muestran que ha habido un aumento progresivo en la cantidad de publicaciones, siendo el inglés el idioma prioritario. El ndice de Price (47,50 %) muestra que este campo de investigación queda lejos de estar obsoleto. El análisis de frecuencias de autores y revistas siguió la Ley de Lotka. Los autores que más han contribuido en el campo de investigación han sido Cabras, P. y Oliva, J., (19). Las revistas más notables son Journal of Chromatography A (44), Journal of Agricultural y Food Chemistry (37). Estados Unidos es el país líder (189), seguido de Italia y España. En cuanto al análisis de palabras clave, se puede concluir que la tendencia actual que sigue este campo de investigación es el análisis de fungicidas en viñedos mediante cromatografía líquida de alta resolución.

**Palabras clave:** Plaguicidas, vino, bibliometra

## RESUM

El present treball realitza un estudi bibliomtric sobre residus de pesticides en vins analitzant els arxius extrets de la base de dades Scopus. El recull de les publicacions engloba els últims 57 anys, trobant un total de 732 estudis. Els resultats mostren que hi ha hagut un augment progressiu en la quantitat de publicacions, sent l'angls l'idioma prioritari. L'ndex de Price (47,50%) mostra que aquest camp d'investigación queda lluny d'estar obsolet. L'anàlisi de freqüencies d'autors i revistes va seguir la Llei de Lotka. Els autors que més han contribuït en el camp de recerca han estat Cabres, P. i Oliva, J., (19). Les revistes més notables són Journal of Chromatography A (44), Journal of Agricultural i Food Chemistry (37). Estats Units és el país líder (189), seguit d'Itàlia i Espanya.

\*Corresponding author: pam11@um.es

Pel que fa a l'anàlisi de paraules clau, es pot concloure que la tendència actual que segueix aquest camp de recerca és l'anàlisi de fungicides en vinyes mitjançant cromatografia líquida d'alta resolució.

**Paraules clau:** plaguicides, vi, bibliometria

## 1. INTRODUCCIÓ

Es innegable la repercussió negativa que acarreen los efectos tóxicos que provocan el uso inadecuado y la exposición de los pesticidas tanto en el medio ambiente como en los organismos vivos. Por ello, cada vez son más los estudios llevados a cabo para indagar y ampliar conocimientos acerca de este hecho. No obstante, esta es la visión negativa de unos productos que son necesarios para obtener producciones óptimas y a su vez mayores beneficios económicos a partir de la agricultura, entre otros <sup>1</sup>. Con el uso de buenas prácticas agrícolas podría reducirse el uso de los productos fitosanitarios, aun así, los pesticidas siguen siendo vitales para prevenir grandes pérdidas en los cultivos <sup>2</sup>.

Los pesticidas, también llamados plaguicidas, son sustancias químicas que se utilizan en la agricultura para proteger los cultivos frente insectos, hongos, malezas y otras plagas, lo que es vital teniendo en cuenta la necesidad de producción de alimentos para la población mundial, la cual crece a un ritmo exponencial <sup>3</sup>. A parte de usarse en la agricultura, se emplean para controlar vectores de enfermedades protegiendo así la salud pública <sup>4</sup>. Por lo que en este ámbito no se deja de investigar en la creación de nuevos productos fitosanitarios con el fin de combatir este problema.

La utilización de plaguicidas sobre los productos alimentarios puede conllevar la presencia de residuos, esto es, sustancias químicas resultantes de la utilización de un producto fitosanitario, incluidos sus metabolitos y los productos resultantes de la degradación o reacción <sup>5</sup>. Sin embargo, antes de que se autorice el uso de cualquier pesticida, estos han de ser estudiados y evaluados de una forma exhaustiva por expertos con el fin de conocer todos sus posibles efectos y riesgos que puedan entrañar para la salud humana. <sup>7</sup>

Por otro lado, la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV) define al vino como la bebida resultante de la fermentación alcohólica, completa o parcial, de uvas frescas, estrujadas o no, o de mosto de uva y su contenido en alcohol no puede ser inferior a 8,5 % vol <sup>8</sup>. El origen de esta bebida fermentada sigue sin esclarecerse a día de hoy, pero todo apunta a que fue en Persia sobre 5.000-6.000 a.C. debido a que se han encontrado ánforas con restos de ácido tartárico que datan sobre esas fechas <sup>9</sup>. Junto al olivo, la vid y el vino son parte de la historia de las grandes y antiguas civilizaciones mediterráneas.

Actualmente el peso que tiene el vino en la sociedad es tanto que, en culturas como la china, en las que esta bebida no está ligada a un consumo ni producción tradicional, el conocimiento sobre la investigación y el desarrollo de este alimento es, cada vez más objeto de interés.

Por último, la bibliometría según Pritchard (1969) <sup>10</sup> es la aplicación de métodos matemáticos y estadísticos para analizar la literatura de carácter científico, así como los autores que la generan <sup>11</sup>. Esta definición también se puede ampliar a países y revistas relacionados con publicaciones científicas. Hoy en día los artículos bibliométricos son tendencia debido al análisis que realizan los mismos sobre las publicaciones científicas para permitir así el avance y evolución de una determinada materia científica. Prueba de ello es la gran cantidad de estudios de este tipo publicados en varios campos de investigación como en la miel <sup>12</sup>, verduras <sup>13</sup> e incluso en la producción de biodiésel <sup>14</sup>. Sin embargo, no existen análisis bibliométricos sobre pesticidas en vinos. Por lo tanto, el objetivo de esta investigación es realizar un análisis bibliométrico sobre residuos de plaguicidas en vinos.

## 2. MÉTODO

La base de datos utilizada para obtener los archivos necesarios para efectuar los análisis fue SciVerse Scopus (<https://www.scopus.com/>) <sup>15</sup>. Las palabras clave que se escogieron para ejecutar la búsqueda de las publicaciones científicas a analizar fueron los términos anglosajones "pesticide residues AND wine" debido a que la mayoría de las publicaciones científicas se redactan en inglés. El período de búsqueda de las publicaciones comprende desde 1963 hasta marzo de 2020.

Para hacer los análisis de las publicaciones, se utilizó Microsoft Excel (v. 2004) <sup>16</sup> y para los análisis de frecuencias se usó el software Bibexcel (Persson, v.2016) <sup>17</sup>. Se utilizó Pajek 64 5.08 (2019) <sup>18</sup> para ilustrar las redes de co-ocurrencia de los análisis de autores y países, y VOSviewer (Jan van Eck & Waltman, v. 1.6.10) <sup>19</sup> para el análisis de palabras clave. SCIMAGO (<https://www.scimagojr.com/>) <sup>20</sup> se usó para obtener el factor de impacto SRJ (2018) de las revistas ya que este es el indicador científico proporcionado por la base de datos Scopus. Antes de realizar los análisis de autores y países, se efectuó un exhaustivo trabajo de normalización con la finalidad de evitar sesgos en los resultados. La estandarización de los autores se verificó comprobando la afiliación de los mismos, y la de los países obedeció a la afiliación del primer autor presente en la publicación. Por ejemplo, el autor Cámara, M.A se normalizó debido a que aparecía codificado como "CÁ;marra, M.A". Otro ejemplo de normalización ocurre sobre todo con autores españoles, donde unas veces aparece sólo su primer apellido y en otras ocasiones los dos apellidos.

Los análisis bibliométricos llevados a cabo para analizar las publicaciones relacionadas con los residuos de plaguicidas en vinos durante los últimos 57 años fueron: características de las publicaciones (tipo de publicación y cantidad con respecto del total, idioma de las publicaciones, año de publicación, publicaciones por año, número de autores y relación autores-publicaciones por año), rendimiento de los autores, análisis de revistas SRJ, análisis de países y análisis de palabras clave. También se realizaron análisis tales como la Ley de Lotka en los

análisis de autores y revistas; Índice Price y h-index en los análisis de autores, revistas, categorías SRJ y países.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Características de las publicaciones

Se identificaron 732 publicaciones relacionadas con residuos de plaguicidas en vino en Scopus entre 1963 y 2020, que se clasificaron en 6 tipos de documentos. Entre ellos, 662 (90,44 %) publicaciones fueron artículos de revistas, seguidos de revisiones (26; 3,55 %), conferencias (21; 2,87 %), “serial publication” (19; 2,60 %), libro (3; 0,40 %) e “in press” (1; 0,14 %). En promedio, hubo 26 artículos por revisión y 32 artículos por conferencia. Aunque la mayoría son artículos de revistas, se consideraron todas las publicaciones para su posterior análisis.

Entre las 732 publicaciones, 647 se publicaron en inglés, lo que supone un 88,39 % del total, seguidos de alemán (14; 1,91 %), francés y chino (11; 1,50 %), japonés e italiano (4; 0,55 %), ruso (3; 0,41 %), coreano (2; 0,27 %) y, por último, español, portugués y húngaro (1; 0,14 %). También se encontró un artículo publicado en inglés-español y en inglés-portugués (0,14 %).

En la Tabla 1 se muestra, de forma ordenada y esquemática, los años (PY) desde la primera publicación objeto de estudio (1963) hasta el año más actual (2020). También se muestran las publicaciones totales por año (TP), los autores implicados en dichas publicaciones (AU) y la relación entre autores y publicaciones por año (AU/TP).

Como se puede observar, la ampliación de conocimientos en el campo de los residuos de plaguicidas en vinos, no aumentó de forma considerable hasta el año 1996, donde se multiplicó por 8 la cantidad de artículos publicados desde el inicio (1963). Desde entonces, la tendencia ha sido un aumento de las publicaciones realizadas por año, siendo la máxima de 56 en el año 2019.

Por lo que respecta a la relación de autores-publicaciones se ha multiplicado la cifra por 3,13, siendo 3,0 el valor hace 57 años y 9,4 el actual.

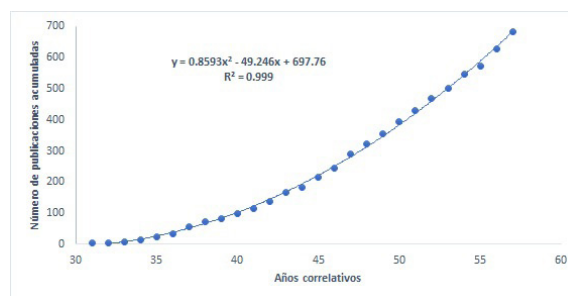
**Tabla 1.** Características de las publicaciones por año.

PY	TP	AU	AU/TP	PY	TP	AU	AU/TP
1963	1	3	3,0	1997	10	35	3,5
1964	1	1	1,0	1998	10	34	3,4
1973	1	6	6,0	1999	23	85	3,7
1974	2	2	1,0	2000	14	56	4,0
1975	2	3	1,5	2001	12	44	3,7
1977	1	1	1,0	2002	14	51	3,6
1978	4	9	2,3	2003	17	71	4,2
1979	1	3	3,0	2004	24	95	4,0
1980	1	1	1,0	2005	27	122	4,5
1981	3	12	4,0	2006	18	85	4,7
1982	2	5	2,5	2007	32	145	4,5
1983	1	5	5,0	2008	30	133	4,4

1984	3	8	2,7	2009	44	196	4,5
1985	1	3	3,0	2010	32	109	3,4
1986	1	3	3,0	2011	32	141	4,4
1987	1	3	3,0	2012	41	172	4,2
1988	1	2	2,0	2013	36	142	3,9
1989	4	12	3,0	2014	37	152	4,1
1990	3	6	2,0	2015	34	149	4,4
1991	2	4	2,0	2016	45	214	4,8
1992	2	8	4,0	2017	25	126	5,0
1993	3	11	3,7	2018	55	429	7,8
1994	1	4	4,0	2019	56	304	5,4
1995	3	9	3,0	2020	11	103	9,4
1996	8	28	3,5	Media			3,7
1997	10	35	3,5	Total	732	3345	

PY= Año de publicación; TP= Publicaciones totales; AU= Cantidad de autores; AU/TP= Relación entre autores y publicaciones por año.

La Figura 1 representa las publicaciones acumuladas con respecto a los años correlativos de estudio. Se aprecia que a partir del año correlativo 33 (1996) la cantidad de publicaciones aumenta de forma considerable, como se ha mencionado anteriormente. Dicha figura se ajusta a un modelo polinómico de orden 2, obteniéndose un excelente valor de regresión ( $R^2 = 0,999$ ). Este hecho pone de manifiesto que con el paso del tiempo ha ido aumentando el interés por la investigación y el conocimiento derivado de los residuos de pesticidas presentes en el vino.



**Figura 1.** Número de publicaciones acumuladas por años correlativos desde 1993 (año correlativo 30) hasta 2020 (año correlativo 57).

Para conocer la actualidad del tema que se trata en este estudio, se calculó el índice de Price, el cual indica el porcentaje de referencias citadas que tienen una antigüedad inferior a cinco años<sup>21</sup>. El valor que se obtuvo en el estudio de residuos de pesticidas en vinos (1963-2020) fue de 47,50 %, lo que muestra que casi la mitad de las publicaciones referenciadas tienen una edad de publicación igual o inferior a 5 años, por lo que la investigación acerca de residuos de plaguicidas en vinos queda lejos de estar obsoleta. Según indica Price en su libro “Little Science Big Science and Beyond” (1986)<sup>22</sup> la literatura científica crece a un ritmo de un 5 % por año, doblando la cantidad de publicaciones entre 10-15



años. Esto es un hecho que varía dependiendo del área de conocimiento que se esté estudiando <sup>23</sup>.

### 3.2. Rendimiento de los autores

Un total de 2.551 autores han participado en las 732 publicaciones encontradas en este estudio. Tras la realización de un minucioso trabajo de estandarización, se encontró que, del total de 2.551 autores, 2.168 (85,0 %) habían participado en una sola publicación, seguidos por 230 (9,0 %) que habían participado en dos y 71 (2,8 %) en tres. Únicamente un total de 5 autores firmaron de 13 a 19 publicaciones lo que representa un 0,2 % del total.

En la Figura 2A se puede observar la correlación del número de autores con respecto a la cantidad de publicaciones comprendidas en el rango de una a diez, lo que supone el 99,8 % del total de los autores. Estos datos se ajustaron a un modelo potencial para calcular la ley de Lotka para los autores del presente campo de investigación ( $X^{2,957} \cdot Y = 1928,7$ ), mostrando un valor de coeficiente de correlación igual a  $R^2 = 0,9607$ . En base a la Ley de Lotka, la cual es una descripción cuantitativa entre los autores y los artículos publicados en un campo dado y en un período de tiempo <sup>24</sup>, podemos concluir, según muestra la Figura 2A, que los autores siguieron la Ley de Lotka, pues el exponente (2,957) se encuentra comprendido entre los valores 1,2 y 3,5 <sup>25</sup>.

En la Tabla 2 se muestra a los 10 autores con mayor rendimiento en el campo de residuos de plaguicidas en vinos desde el inicio de la recopilación de datos (1963) hasta 2020, ordenados de mayor a menor conforme a la cantidad de publicaciones realizadas y su h-index.

El h-index o índice h, es un parámetro que contabiliza la cantidad de citas que han recibido los autores sobre sus artículos científicos <sup>26</sup> lo que indirectamente alude a la calidad científica de cada autor. En la Tabla 2 también se puede apreciar las publicaciones totales (TP), la cantidad de veces que aparecen como primeros autores (FP) y la cantidad de veces que aparecen como autores para la correspondencia (RP). Cabe mencionar que varios autores tienen más de una afiliación, pero para evitar confusiones se ha indicado la primera afiliación que aparece en sus artículos científicos.

Cabras, P. y Oliva, J., ambos con 19 publicaciones, son los autores que más han contribuido en este ámbito

de estudio, seguidos por Angioni, A. (18); Barba, A. (16); Garau, V.L. (13); Alves, A.; Pirisi, F.M. y Cámara, M.A. con 10 publicaciones cada uno y Paya, P. y Simal-Gandara, J. con 9. Cabras, P. muestra el índice h más alto (16), seguido de Oliva, J., Angioni, A. y Barba, A. que tienen un índice h de 11. Los autores que más aparecen como los primeros en sus artículos son Cabras, P. y Oliva, J. (11). El autor que más aparece como autor de correspondencia es Cabras, P. (8).

El estudio de co-ocurrencia muestra un total de 8.814 colaboraciones entre los 2.551 autores totales que se han encontrado en este estudio bibliométrico. En la Figura 3A se muestra la red de colaboraciones para frecuencias superiores a 5. Los autores que más han colaborado entre sí son Barba, A. y Oliva, J. (ambos de la Universidad de Murcia) con un total de 19 artículos conjuntos. Le siguen Angioni, A. (Università di Cagliari) y Cabras, P. (Università degli Studi di Cagliari) con 10 publicaciones conjuntas.

### 3.3. Análisis de revistas Scopus

Las 732 publicaciones encontradas en este estudio se publicaron en un total de 351 revistas. La Tabla 3 muestra las 10 revistas que más actividad de publicación han presentado durante el período de estudio comprendido entre 1963 y 2020. Este orden atiende a la cantidad de artículos publicados, a su porcentaje con respecto del total [TP (%)], a su h-index y su SJR (2018).

Observando la Tabla 3 se puede afirmar que una revista puede tener más publicaciones que otra, pero ello no quiere decir que su importancia en la comunidad científica sea mayor. Como ejemplo, la revista "Food Chemistry", la cual ocupa el tercer lugar en cuanto a porcentaje de publicaciones totales [TP (%)], no obstante, su índice de impacto SJR (2018) es el más alto (1,77). La segunda revista ordenada en cuanto a SJR (2018) es "Science of the Total Environment" seguida de "Analytica Chimica Acta" con valores de 1,54 y 1,47, respectivamente. Ambas cumplen con el ejemplo anteriormente comentado pues "Science of the Total Environment" ocupa el quinto lugar en el ranking en cuanto al porcentaje de publicaciones totales, mientras que "Analytica Chimica Acta" ocupa el noveno puesto con 10 publicaciones.

**Tabla 2.** Los 10 autores más productivos en el período 1963-2020 ordenados por su h-index.

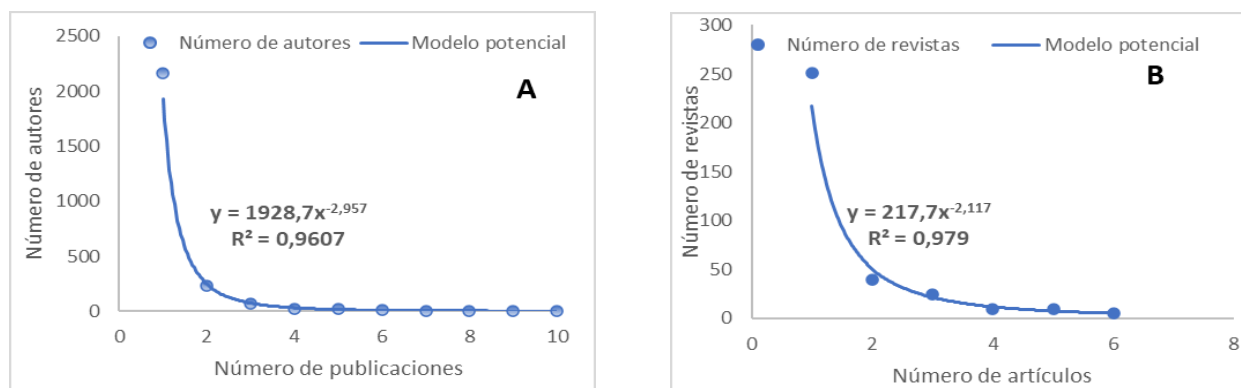
AUTOR	AFILIACIÓN	h-index	TP	RP	FP
Cabras, P.	Università degli Studi di Cagliari (Italia)	16(1)	19(1)	8(1)	11(1)
Oliva, J.	Universidad de Murcia (España)	11(2)	19(1)	7(2)	11(1)
Angioni, A.	Università di Cagliari (Italia)	11(2)	18(3)	5(3)	5(4)
Barba, A.	Universidad de Murcia (España)	11(2)	16(4)	2(17)	N/A
Garau, V.L.	Università di Cagliari (Italia)	10(5)	13(5)	1(51)	N/A
Alves, A.	Universidade do Porto (Portugal)	8(6)	10(6)	4(7)	N/A
Pirisi, F.M.	Università di Cagliari (Italia)	8(6)	10(6)	N/A	N/A
Cámara, M.A.	Universidad de Murcia (España)	7(8)	10(6)	1(51)	N/A
Paya, P.	Universidad de Murcia (España)	7(8)	9(9)	N/A	2(21)
Simal-Gandara, J.	Universidad de Vigo (España)	7(8)	9(9)	5(3)	N/A

TP= Publicaciones totales; RP= Autor de correspondencia; FP= Primer autor.

**Tabla 3.** Las 10 revistas más productivas en el período 1963-2020 ordenadas por TP (%).

Nombre de la revista	TP (%)	h-index	SJR (2018)	Área	Cuartil
Journal of Chromatography A	44 (6,0)	31 (1)	1,19	Biochemistry, Genetics and Molecular Biology	Q2
				Chemistry	Q1
				Medicine	Q1
Journal of Agricultural and Food Chemistry	37 (5,1)	22 (2)	1,11	Agricultural and Biological Sciences	Q1
				Chemistry	Q1
Food Chemistry	19 (2,6)	13 (3)	1,77	Agricultural and Biological Sciences	Q1
				Chemistry	Q1
				Medicine	Q1
EFSA Journal	16 (2,2)	3 (27)	-	-	-
Science of the Total Environment	16 (2,2)	9 (5)	1,54	Environmental Science	Q1
Analytical and Bioanalytical Chemistry	13 (1,8)	11 (4)	0,88	Biochemistry, Genetics and Molecular Biology	Q2
				Chemistry	Q1
Journal of AOAC International	13 (1,8)	9 (5)	0,38	Agricultural and Biological Sciences	Q2
				Chemistry	Q3
				Environmental Science	Q3
				Pharmacology, Toxicology and Pharmaceutics	Q3
Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes	12 (1,6)	7 (9)	0,29	Agricultural and Biological Sciences	Q3
				Environmental Science	Q3
				Medicine	Q3
Analytica Chimica Acta	10 (1,4)	9 (5)	1,47	Biochemistry, Genetics and Molecular Biology	Q1
				Chemistry	Q1
				Environmental Science	Q1
Food Additives and Contaminants	9 (1,2)	9 (5)	0	Agricultural and Biological Sciences	Q4
				Chemistry	Q4
				Environmental Science	Q4
				Medicine	Q4
				Pharmacology, Toxicology and Pharmaceutics	Q4

TP (%) = Porcentaje de publicaciones totales con respecto del total; SJR (2018) = Índice de impacto de las revistas Scopus.



**Figura 2.** A) Ley de Lotka para calcular la correlación del número de autores con respecto al número de publicaciones; B) Ley de Lotka para calcular la correlación del número de revistas con respecto al número de artículos.

En la Tabla 3 también aparece el área de conocimiento al que pertenece cada revista (siendo “Chemistry” la más común) junto al cuartil al que pertenecen la mayoría de sus publicaciones.

De acuerdo con la Figura 2B, se ha representado el número de revistas que han publicado entre 1 y 6 artículos ya que estas representan el 96,0 % del total. Se puede ver que 251 revistas han publicado 1 artículo siendo el valor predominante (71,5 %), seguido de 2 artículos publicados (39), 3 (24), 4 y 5 (9) y 6 revistas que han

publicado 5 artículos cada una. Esta gráfica obedece a un modelo potencial ( $X^{-2,117}Y=217,7$ ) para calcular la Ley de Lotka, obteniéndose un buen coeficiente de regresión ( $R^2 = 0,979$ ). Con estos datos se puede predecir que la cantidad de revistas relacionadas con los residuos de pesticidas en vinos aumentará a medida que aumente el número de artículos.

En base a esto, la mayoría de las revistas aportaron solamente un artículo relacionado con residuos de plaguicidas en vinos, lo cual supone un 71,5 % del total



frente a la revista “Journal of Chromatography A” que fue la revista que más artículos aportó con un total de 44 suponiendo un 0,3 % del total del estudio. Con estos datos se puede asumir que no existen revistas especializadas en el ámbito relacionado con residuos de plaguicidas en vinos, pues solo 9 revistas han publicado más de 10 artículos vinculados a dicho tema.

### 3.4. Análisis de países

Del total de 732 publicaciones se analizaron los datos de 695, pues existían 37 publicaciones en las que no se mostraba información acerca del país de los autores.

Se puede observar que los residuos de los plaguicidas en vinos es un tema que causa una gran inquietud global, pues en total desde el año 1963 se han publicado artículos en los cinco continentes, siendo los más numerosos Europa, América y Asia debido a la cantidad de publicaciones que se han realizado sobre este tema. En Oceanía también se adquiere interés y ahora es un tema en auge de estudio. En África se han publicado estudios en al menos un país, aunque queda lejos del rendimiento del resto de continentes. En total han participado 59 países.

En la Tabla 4 se muestran los 20 países de mayor rendimiento encontrados en este estudio bibliométrico, ordenados por publicaciones totales (TP). También se indica el ranking de publicaciones totales [TP R (%)], ranking de publicaciones individuales [SP R (%)], ranking

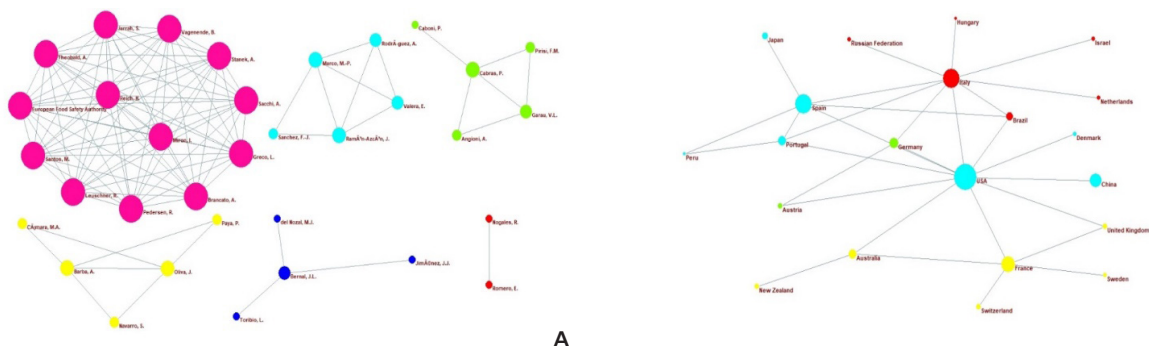
de publicaciones conjuntas [CP R (%)], publicaciones conjuntas (CP) y el porcentaje con respecto del total de las publicaciones conjuntas [CP (%)].

Es indiscutible que Estados Unidos es el país que más ha contribuido a la ampliación de conocimientos derivados de residuos de plaguicidas en vinos, con un total de 184 publicaciones totales, siendo también el país que más publicaciones conjuntas tiene con otros países (91), a la vez que más publicaciones individuales ha realizado (107; 21,6 %), y es quien ostenta el h-index más alto (37). Podemos decir que es un tema de gran interés en este país. En segundo lugar, se encuentra Italia con un total de 106 publicaciones realizadas, seguida de cerca por España con 102, con índices h de 29 y 34, respectivamente. El interés de estudio en estos dos países es similar. En cuarto lugar, se encuentra Francia con 74 publicaciones totales (h-index: 19), sucedida por China con 53 publicaciones y un índice h de 18. En este último país, la cantidad de estudios sobre los residuos de los plaguicidas en vinos ha aumentado desde 0 publicaciones en 2004, a 53 en 2020, por lo que se puede intuir que es un tema de atracción reciente en el que cada vez se indaga más, pues cada año que pasa se realizan más publicaciones. En la Figura 4 se puede observar los patrones de publicación de los 5 países más productivos a lo largo de los 57 años de estudio.

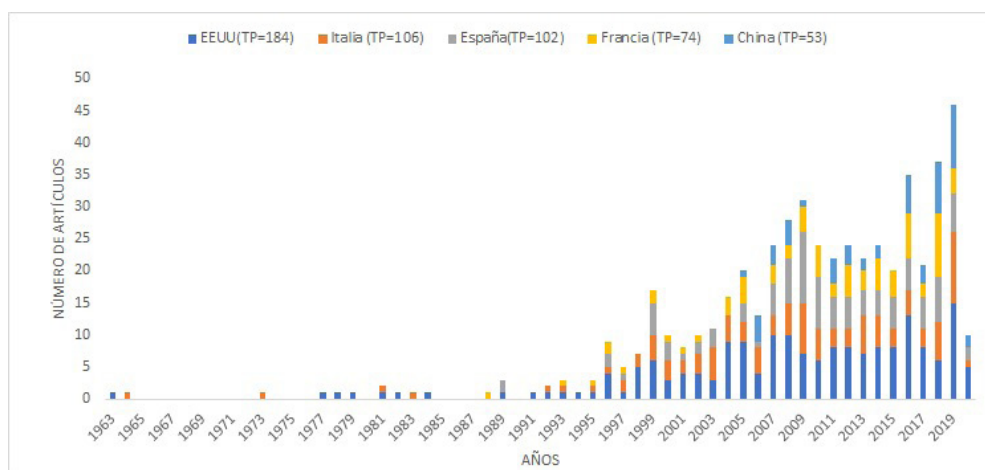
**Tabla 4.** Los 20 países que más publicaciones han realizado en el periodo 1963-2020 ordenados por TP.

País	TP	TP R (%)	h-index	SP R (%)	CP R (%)	CP	CP (%)
EEUU	184	1(25,1)	37	1(20,3)	1(21,6)	91	49,5
Italia	106	2(14,4)	29	2(14,8)	3(9,5)	40	37,7
España	102	3(13,9)	34	3(11,6)	2(12,3)	52	51,0
Francia	74	4(10,1)	19	4(9,7)	4(7,1)	30	40,5
China	53	5(7,2)	18	5(8,3)	8(2,3)	10	18,9
Alemania	31	6(4,2)	11	7(3,6)	5(4)	17	54,8
Portugal	25	7(3,4)	13	9(2,4)	6(3,8)	16	64,0
India	25	7(3,4)	9	6(4,3)	23(0,9)	4	16,0
Australia	22	9(3,0)	15	10(2)	7(3,5)	15	68,2
Grecia	19	10(2,5)	12	8(3,2)	28(0,7)	3	15,8
Brasil	17	11(2,3)	12	12(1,9)	10(2,1)	9	52,9
Canadá	15	12(2,0)	10	10(2)	16(1,4)	6	40,0
Japón	13	13(1,7)	6	13(1,7)	13(1,6)	7	53,8
Rumania	10	14(1,3)	4	18(1,1)	23(0,9)	4	40,0
Eslovenia	10	14(1,3)	7	14(1,3)	18(1,1)	5	50,0
Suiza	10	14(1,3)	5	14(1,3)	18(1,1)	5	50,0
Nueva Zelanda	9	17(1,2)	5	22(0,7)	11(1,9)	8	88,9
Austria	9	17(1,2)	4	24(0,5)	8(2,3)	10	111,1
Reino Unido	9	17(1,2)	5	24(0,5)	13(1,6)	7	77,8
República Checa	8	20(1,0)	4	18(1,1)	31(0,4)	2	25,0

TP= Publicaciones Totales; TP R (%) = Ranking por porcentaje de publicaciones totales; SP R (%) = Ranking de publicaciones realizadas en solitario; CP R (%) = Ranking de porcentaje de publicaciones conjuntas; CP = Publicaciones conjuntas; CP (%) = Publicaciones conjuntas.



**Figura 3.** A) Red de colaboración de autores para frecuencias >5; B) Red de colaboración entre países.



**Figura 4.** Patrón de publicación a lo largo de los años (1963-2020) de los 5 países más productivos.

En la Figura 3B se muestran las colaboraciones con otros países. Los “clusters” de mayor tamaño están vinculados a Estados Unidos, que representa las 91 colaboraciones realizadas con otros países, seguido de España con 52 y de Italia con 30. Los países que más han colaborado entre sí son Estados Unidos con España, un total de 26 veces, seguido de Estados Unidos con Francia (11). El tercer lugar lo ocupan España con Italia, Estados Unidos con Portugal y Estados Unidos con Italia, que han cooperado entre sí 6 veces. Sólo 11 de los 59 países que participan en este estudio bibliométrico han hecho una colaboración con otro país.

En lo que se refiere a artículos publicados por un solo país, los tres primeros puestos pertenecen a Estados Unidos, Italia y España con 107, 78 y 61 publicaciones, respectivamente. En cuarto lugar aparece Francia con 51 y en quinto China, con 44 publicaciones en solitario.

Se puede concluir diciendo que estos cinco países son los más involucrados en la ampliación de conocimientos sobre residuos de plaguicidas en vinos, destacando el protagonismo de Estados Unidos sobre el resto de países. También es de resaltar el reciente aumento de interés sobre los plaguicidas en vinos por parte de China.

### 3.5. Análisis de palabras clave

Las palabras clave o “keywords” son una serie de términos o de frases cortas (lexemas) que deben aparecer

en todas las publicaciones científicas para revelar a qué campo o campos de investigación pertenece un determinado estudio <sup>27</sup>, permitiendo así un ahorro de esfuerzos y tiempo a la hora de realizar cualquier búsqueda de información bibliográfica relacionada con una temática específica.

Además, las palabras clave también pueden servir para estudiar y analizar trabajos por materia <sup>28</sup>. De este modo, se pueden intuir cuáles son las corrientes de investigación tendentes en un transcurso de tiempo determinado o incluso qué materia es de interés actual para los investigadores. Con la segunda finalidad es con la que se ha abordado el análisis de palabras clave en este trabajo utilizando el software VOSviewer.

Un total de 7.007 diferentes “keywords” fueron encontradas en las 732 publicaciones sobre las que se ha realizado el estudio de residuos de plaguicidas en vinos. De esas 7.007 “keywords”, sólo 32 palabras aparecieron como mínimo más de 50 veces, lo que representa el 0,46 % del total. Con el fin de evitar conducir a error se eliminaron dos palabras (pesticidas y journal analysis), las cuales no aparecen en la Tabla 5 pues la primera palabra aparece en singular y la segunda se puede englobar dentro de la palabra “article”.

La aparición de cada palabra clave y la fuerza de enlace total de la Tabla 5 indica el número de enlaces de una palabra clave con otras palabras clave y la fuerza total de los enlaces de una palabra clave con otra palabra clave <sup>29</sup>.

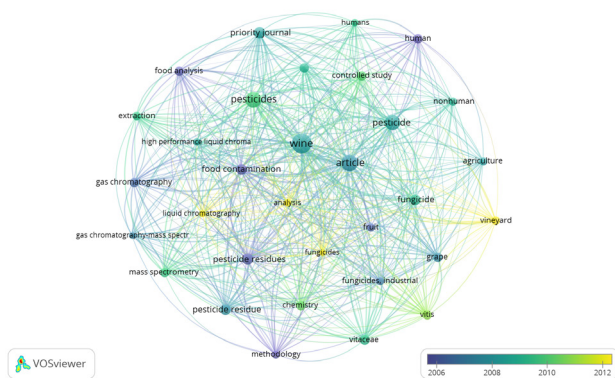
El valor de la fuerza de enlace en la Tabla 5 indica la cantidad de vinculaciones que ha tenido una palabra clave con otras “keywords”, dejando entrever el peso que tiene una palabra clave en un campo de investigación. En el estudio de residuos de pesticidas en vinos, las tres palabras que mayor importancia han presentado a lo largo de los 57 años de estudio son “wine”, “article” y “pesticide”.

**Tabla 5.** Co-ocurrencia de palabras clave restringida a un número mínimo de 50.

Palabra clave	Ocurrencias	Fuerza de enlace
Wine	426	2578
Article	294	2247
Pesticide	267	1559
Pesticides Residues	140	1198
Food Contamination	123	1101
Pesticide Residue	120	1017
Fungicide	115	909
Vitaceae	111	751
Gas Chromatography	99	857
Chemistry	93	814
Mass Spectrometry	92	862
Vitis	92	789
Food Analysis	91	738
Grape	90	827
Controlled Study	89	799
Human	88	259
Unclassified Drug	88	796
Vineyard	80	428
Extraction	77	632
Fruit	73	568
Fungicides, Industrial	71	684
Methodology	71	575
Nonhuman	70	544
Agriculture	66	443
Humans	62	505
High Performance Liquid Chromatography	57	496
Analysis	55	474
Liquid Chromatography	53	476
Fungicides	51	403
Gas Chromatography-Mass Spectrometry	51	525

Para complementar la Tabla 5 se ha elaborado la Figura 5, para apreciar así, de una forma más visual, lo que representa cada variable. Dicha figura se ha ejecutado con la aplicación VOSviewer y se han ilustrado las 30 palabras clave presentes en la Tabla 5, pudiendo observar las tendencias de palabras clave en el periodo comprendido entre los años 2000-2019. Las líneas de la red vinculan las palabras clave que aparecen juntas con mayor frecuencia, además de que cuanto mayor es el grosor de la línea, mayor es la frecuencia de ocurrencia conjunta. El color del nodo o “cluster” indica el número promedio de publicaciones por año en relación con el

nodo, y la fuerza de la relación entre palabras clave está representada por la distancia entre nodos, pues cuanto más fuerte es la relación, menor es la distancia <sup>29</sup>.



**Figura 5.** Tendencia de palabras clave o “keywords”.

Según se puede intuir de la Figura 5, si se relacionan los términos clave que aparecen representados en color amarillo (los más recientes), el análisis de fungicidas presente en los viñedos mediante cromatografía líquida es el área en el que actualmente se están realizando más investigaciones. No obstante, las tendencias van evolucionando con el paso del tiempo, así, por ejemplo, la extracción de pesticidas mediante la técnica de espectrofotometría de masas era un tema en auge hace aproximadamente 10 años.

#### 4. CONCLUSIONES

Este trabajo lleva a cabo un análisis bibliométrico sobre residuos de pesticidas en vinos que abarca 57 años de estudio, desde 1963 hasta 2020. Este tiempo es más que suficiente para tener una bibliografía extensa, poder analizar las publicaciones y tener una visión general y completa del tema abordado.

De un total de 732 publicaciones, el inglés fue el idioma predominante y los artículos el formato de preferencia. Los resultados indican una producción anual creciente de publicaciones.

El valor del índice de Price es igual a 47,5 %, por lo que la investigación acerca de los residuos de pesticidas en vinos queda lejos de estar obsoleta. Los rendimientos de autores y revistas se ajustaron a la Ley de Lotka.

Los autores que más han contribuido a la expansión de conocimientos de residuos de pesticidas en vinos han sido Cabras, P. y Oliva, J. con 19 publicaciones cada uno y un índice h de 16 y 11, respectivamente.

“Journal of Chromatography A” (h-index: 31) fue la revista más productiva con 44 publicaciones, seguida de “Journal of Agricultural and Food Chemistry” (h-index: 22) con 37. No obstante, las revistas que mayor factor de impacto SRJ (2018) presentan son “Food Chemistry” (1,77) y “Science of the Total Environment” (1,54).

Estados Unidos, Italia y España son los tres países que encabezan la investigación acerca del estudio de los residuos de pesticidas en vinos, con 184, 106 y 102 publicaciones realizadas, respectivamente. Se puede decir que USA es el territorio más implicado, en todos

los sentidos, en la ampliación de bibliografía en esta área. Cabe destacar que China (que ocupa el quinto lugar en lo relativo a publicaciones totales), hasta el 2004 no había realizado ningún estudio acerca de residuos de pesticidas en vinos y está experimentando una fuerte subida en la actualidad.

Para finalizar, las palabras claves nos sugieren que el estudio abarca gran cantidad de materias distintas, siendo el análisis mediante cromatografía líquida de fungicidas presentes en los viñedos, el tema relacionado con los residuos de pesticidas en vino que actualmente más se está desarrollando.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Cooper, J.; Dobson, H. The Benefits of Pesticides to Mankind and the Environment. *Crop Protection*. Elsevier September 1, 2007, pp 1337–1348. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2007.03.022>.
- Saltmarsh, M. Food Safety: Pesticides. In *Encyclopedia of Human Nutrition*; Elsevier Inc., 2013; Vol. 2–4, pp 347–352. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375083-9.00123-9>.
- Trujillo, L. A.; Santos, J.; Calero, N.; Alfaro, C.; Muñoz, J.; Sevilla, D.; García González, P. Caracterización Reológica de Una Suspoemulsión Comercial Para Uso Agroquímico. *Afinidad* **2013**, 70 (561).
- Palomino García, M. A.; Lugo de la Fuente, J. A.; Yañez Ocampo, G. Microorganismos de Suelos Florícolas Contaminados Con Plaguicidas Durante Su Tratamiento Con Vermicomposta, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca de Lerdo, 2019.
- Carvalho, F. P. Agriculture, Pesticides, Food Security and Food Safety. *Environmental Science and Policy*. Elsevier November 1, 2006, pp 685–692. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2006.08.002>.
- Aesan, A. E. de S. A. y N. Residuos de productos fitosanitarios [http://www.aecosan.mssi.gob.es/AECOSAN/web/seguridad\\_alimentaria/detalle/residuos\\_productos\\_fitosanitarios.htm](http://www.aecosan.mssi.gob.es/AECOSAN/web/seguridad_alimentaria/detalle/residuos_productos_fitosanitarios.htm) (accessed Jun 14, 2020).
- Cermeño, S.; Martínez, G.; Oliva, J.; Cámara, M. A.; Barba, A. Influence of the Presence of Ethanol on in Vitro Bioavailability of Fungicide Residues. *Food Chem. Toxicol.* **2016**, 93, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2016.04.016>.
- OIV. Definición de vino <http://www.oiv.int/es/normas-y-documentos-tecnicos/definicion-de-productos-y-etiquetado/definicion-de-los-productos-de-la-vid-por-ficha-codigo> (accessed Jun 16, 2020).
- Peñín, J. *Historia Del Vino*; Grupo Planeta Spain, Ed.; 2011.
- Pritchard, A. Statistical Bibliography or Bibliometrics. *J. Doc.* **1969**, 4 (25), 348–349.
- Otalora, T. A. E. Análisis Bibliométrico Como Herramienta Para El Seguimiento de Publicaciones Científicas, Tesis y Trabajos de Grado, 2008.
- Andreo-Martínez, P.; Oliva, J.; Giménez-Castillo, J. J.; Motas, M.; Quesada-Medina, J.; Cámara, M. Á. Science Production of Pesticide Residues in Honey Research: A Descriptive Bibliometric Study. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. Elsevier B.V. October 1, 2020, p 103413. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103413>.
- Andreo-Martínez, P.; Ortiz-Martínez, V. M.; García-Martínez, N.; Pagán-López, P.; Quesada-Medina, J.; Cámara, M. Á.; Oliva, J. A Descriptive Bibliometric Study on Bioavailability of Pesticides in Vegetables, Food or Wine Research (1976–2018). *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2020**, 77.
- Andreo-Martínez, P.; Ortiz-Martínez, V. M.; García-Martínez, N.; de los Ríos, A. P.; Hernández-Fernández, F. J.; Quesada-Medina, J. Production of Biodiesel under Supercritical Conditions: State of the Art and Bibliometric Analysis. *Applied Energy*. Elsevier Ltd April 15, 2020, p 114753. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114753>.
- Elsevier. Sci Verse Scopus <https://www.scopus.com/>.
- Microsoft. Microsoft Excel. 1985.
- Person, O. Bibexel. 2016.
- Batagelj, V.; Mrvar, A. Pajek. 2019.
- Jan van Eck, N.; Waltman, L. VOSviewer. Leiden 2013.
- Grupo Scimago. SCImago Journal Rank <https://www.scimagojr.com/>.
- Ardanuy, J. *Breve Introducción a La Bibliometría*; Barcelona, 2012; Vol. 1.
- Price, D. J. de S. *Little Science, Big Science and Beyond*; 1986.
- Alvarado, R. U. El Crecimiento de La Literatura Sobre La Ley de Bradford. *Investig. Bibl.* **2016**, 30 (68), 51–72. <https://doi.org/10.1016/j.ibbai.2016.02.003>.
- URBIZAGASTEGUI, R. La Ley de Lotka y La Literatura de Bibliometría. *Investig. Bibl. Arch. Bibl. e Inf.* **1999**, 13 (27). <https://doi.org/10.22201/iibi.0187358xp.1999.27.3913>.
- Zhi, W.; Ji, G. Constructed Wetlands, 1991-2011: A Review of Research Development, Current Trends, and Future Directions. *Science of the Total Environment*. Sci Total Environ December 15, 2012, pp 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.064>.
- Grupo Scimago. *El Índice h de Hirsch: Aportaciones a Un Debate*; 2006.
- Chen, G.; Xiao, L. Selecting Publication Keywords for Domain Analysis in Bibliometrics: A Comparison of Three Methods. *J. Informetr.* **2016**, 10 (1), 212–223. <https://doi.org/10.1016/j.joi.2016.01.006>.
- González Tous, M.; Mattar V, S. Las Claves de Las Palabras Clave En Los Artículos Científicos. *Rev. MVZ Córdoba* **2012**, 17 (2), 2955–2956.
- Jan van Eck, N.; Waltman, L. VOSviewer Manual. Universiteit Leiden January 10, 2019.



# Análisis de la eficiencia energética del proceso de desalinización de agua de mar en el contexto actual y futuro

**E.E. Hermosilla Villar<sup>1</sup>, C. Pombo Bocanegra<sup>2,4</sup>, M.L. Sámano Celorio<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>Universidad Internacional Iberoamericana, C/15 No. 36, 24560 Campeche, México. <sup>2</sup>Universidad Europea del Atlántico, Calle Isabel Torres No. 21, 39011. Santander, España. <sup>3</sup>Centro de Investigación y Tecnología Industrial de Cantabria (CITICAN), Calle Isabel Torres No. 21, 39011. Santander, España. <sup>4</sup>Fundación Universitaria Iberoamericana (FUNIBER), Paseo García Faria No.29, 08005. Barcelona, España

*Analysis of the energy efficiency of the seawater desalination process in the current and future context*

*Anàlisi de l'eficiència energètica del procés de dessalinització d'aigua de mar en el context actual i futur*

RECEIVED: 6 OCTOBER 2020; REVISED: 21 OCTOBER 2020; ACCEPTED: 22 OCTOBER 2020

## SUMMARY

Technically, the reverse osmosis process is very effective in operations as the seawater desalination. Nevertheless, the current challenge is focused on optimizing the energy required by this process. In this paper, using three Chilean plants as an example, an analysis of the Pelton turbines as an energy recovery mechanism for desalination plants is carried out. Isobaric chambers are also proposed as an alternative to improve this process, since the results obtained in the study indicate that the use of this technology improves both the minimum industrial consumption and the optimum one, as well as the energy recovery performance.

The margins to reduce the energy consumption in the process are also examined, as well as the current trends in energy efficiency in the sector, showing that the available margins to reduce energy consumption in the mentioned plants are already low.

Therefore, in the short term, the possibility of using the isobaric chambers instead of the Pelton turbines is contemplated, with a small reduction in the working pressure, and some improvements in the desalination plants architecture.

**Keywords:** Isobaric chambers, Ideal physical consumption, Minimum industrial consumption, Desalination, Reverse osmosis, Pelton turbines

## RESUMEN

A nivel técnico, el proceso de ósmosis inversa resulta muy eficaz en operaciones como la desalinización de agua de mar. No obstante, el reto actual reside en la optimización de la energía que requiere este proceso.

En el presente artículo se realiza un análisis de las turbinas Pelton como mecanismo de recuperación de energía para las plantas desalinizadoras, utilizando como ejemplo tres plantas chilenas. Además, se plantean las cámaras isobáricas como alternativa para la mejora de este proceso, ya que los resultados obtenidos en el estudio indican que la utilización de esta tecnología mejora tanto el consumo mínimo industrial como el óptimo, así como el rendimiento de la recuperación energética.

Se examinan también los márgenes para reducir los consumos energéticos en este proceso, así como las tendencias actuales en materia de eficiencia energética en el sector, revelando que los márgenes disponibles para disminuir los consumos energéticos en las plantas chilenas son ya bastante reducidos.

Por lo tanto, a corto plazo se contempla la posibilidad de la utilización de cámaras isobáricas en lugar de turbinas Pelton, junto con una pequeña reducción de la

\*Corresponding author: [marialuisa.samano@citican.org](mailto:marialuisa.samano@citican.org)

presión de trabajo, además de ciertos perfeccionamientos en la arquitectura de las plantas desalinizadoras.

**Palabras clave:** Cámaras isobáricas, Consumo físico ideal, Consumo mínimo industrial, Desalinización, Ósmosis inversa, Turbinas Pelton.

## RESUM

A nivell tècnic, el procés d'òsmosi inversa resulta molt eficaç en operacions com la dessalinització d'aigua de mar. No obstant això, el repte actual rau en l'optimització de l'energia que requereix aquest procés.

En el present article es realitza una anàlisi de les turbines Pelton com a mecanisme de recuperació d'energia per a les plantes dessalinitzadores, utilitzant com a exemple tres plantes xilenes. A més, es plantegen les cambres isobàriques com a alternativa per a la millora d'aquest procés, ja que els resultats obtinguts en l'estudi indiquen que la utilització d'aquesta tecnologia millora tant el consum mínim industrial com l'òptim, així com el rendiment de la recuperació energètica.

S'examinen també els marges per reduir els consums energètics en aquest procés, així com les tendències actuals en matèria d'eficiència energètica en el sector, revelant que els marges disponibles per disminuir els consums energètics en les plantes xilenes són ja bastant reduïts.

Per tant, a curt termini es contempla la possibilitat de la utilització de cambres isobàriques en lloc de turbines Pelton, juntament amb una petita reducció de la pressió de treball, a més de certs perfeccionaments en l'arquitectura de les plantes dessalinitzadores.

**Paraules clau:** Càmeres isobàriques, Consum físic ideal, Consum mínim industrial, Dessalinització, Òsmosi inversa, Turbinas Pelton

## INTRODUCCIÓN

El agua de mar se caracteriza por un elevado contenido de sales en disolución que deben ser eliminadas casi en su totalidad antes de poder asignarle un uso industrial, agrícola o de abastecimiento. Por ello, la desalinización de agua de mar tiene por objeto producir agua apta para cualquier uso a partir de agua marina. Actualmente los procesos de ósmosis inversa (OI) permiten llevar a cabo esta operación de forma muy eficaz, aunque requiere una considerable cantidad de energía.

La ósmosis es el fenómeno natural del paso del disolvente (en este caso agua) a través de una membrana semipermeable desde una zona de menor concentración de solutos a otra más concentrada debido a la diferencia de potencial químico entre ambas fases líquidas. Esto provoca una presión diferencial a través de la membrana conocida como diferencia de presión osmótica. Si en la operación de desalinización mediante OI se aplica una presión superior a ésta, se produce una inversión del fenómeno natural denominada ósmosis inversa o hiperfiltración. Bajo tales condiciones, el agua fluye de la

solución concentrada a la solución diluida. De este modo, se produce aumento creciente en la concentración de solutos y en la presión osmótica de la solución del lado de la membrana que presenta la mayor concentración, lo cual empieza a detener el proceso. En condiciones ideales, la energía mínima necesaria para extraer 1 m<sup>3</sup> de agua pura a partir de una disolución salina mediante OI es de unos 0,7687 kWh<sup>1</sup>. Cabe aclarar que las condiciones ideales implican que el volumen de agua presurizado sea suficiente para que su presión osmótica no se vea alterada por la extracción de agua pura.

Los solutos susceptibles de ser removidos por OI pueden ser de naturaleza orgánica (azúcares, péptidos, etc.) o inorgánica (cloruro de sodio, carbonato de calcio, etc.) con dimensiones entre 1 y 50 Å<sup>2</sup>.

Según el informe de la IDA<sup>2</sup>, dependiendo del tipo de membrana y de las condiciones de operación, la OI puede retener entre el 90 y el 99.9% de los compuestos en solución. Las membranas de ósmosis inversa no tienen poros, por lo que el transporte de materiales se verifica mediante mecanismos de disolución en el polímero constituyente de la membrana.

La OI es la tecnología de membranas más consolidada, utiliza membranas de tipo denso las cuales separan mezclas líquidas gracias a la diferente solubilidad y velocidad de difusión que presentan los compuestos al ponerse en contacto con la membrana. Las aplicaciones de la ósmosis inversa cubren un campo muy extenso desde la desalinización de aguas salobres y saladas para uso doméstico o de riego, pasando por la producción de agua ultrapura o la preconcentración de solutos alimenticios tales como azúcares, proteínas y jugos de fruta.

En condiciones reales de operación, las presiones de trabajo en las instalaciones comerciales varían, en la mayor parte de los casos, entre 65 y 70 atmósferas<sup>3</sup> con un índice de conversión del 45%, lo que se traduce en un consumo mínimo de energía<sup>1</sup> de entre 1,83 y 1,97 kWh/m<sup>3</sup>.

Cabe mencionar que es necesario distinguir entre los distintos tipos de consumo que puede presentar un proceso de OI y que han sido analizados en este estudio:

- El consumo del proceso físico ideal de ósmosis inversa a la presión de trabajo de cada planta (**consumo físico ideal**). Este parámetro sólo depende de la presión de trabajo.
- El consumo en una planta industrial ideal, con todos los equipos funcionando, con un ensamblaje ideal (**consumo industrial óptimo**).
- El consumo que se obtiene a partir de los rendimientos declarados por cada planta para los principales equipos del sistema (**consumo industrial calculado**).
- El consumo total de energía registrado en la fase de ósmosis inversa de cada planta, dividido por la producción obtenida (**consumo real registrado**).

Puesto que en las plantas desalinizadoras las membranas están colocadas en serie, cada vez que el caudal de operación atraviesa una de ellas la presión va cayendo, mientras que la salinidad de la corriente de agua de aporte va aumentando y, en consecuencia, su presión osmótica aumenta también.



Ambos factores contribuyen a reducir la presión neta, por lo que el rendimiento de la segunda membrana será inferior al de la primera. Esto es, producirá menos agua por unidad de superficie. Por las mismas razones, la tercera membrana producirá menos que la segunda y así sucesivamente. Así, por ejemplo, trabajando con un rendimiento del 45% con agua de mares y océanos de 33 a 39 gr/l, la salinidad del efluente de la última membrana sería de unos 70000 ppm, y su presión osmótica de unas 54 atmósferas<sup>1</sup>. No obstante, según los cálculos realizados, para obtener flujos de permeado rentables en la última membrana sería necesario trabajar a presiones del orden de 64 atmósferas o superiores.

El desarrollo tecnológico de las membranas de ósmosis se viene orientando en los últimos años al incremento del coeficiente de transporte, esto es, a lograr mayor producción de permeado con la misma presión o a mantener la producción con una menor presión de trabajo. Si como parece probable, en los próximos años se consolida la tendencia al alza de los precios de la energía, el diseño de membranas con menores presiones de trabajo se verá claramente incentivado.

Más allá de la salinidad del agua de aporte que, obviamente, tiene una influencia significativa en el consumo energético de las plantas desalinizadoras, existen otros aspectos que influyen en el consumo de energía en las plantas de desalinización como la temperatura del agua de aporte o algunas variables de operación de las plantas, tales como: la polarización, la compactación de las membranas, el ensuciamiento y otros elementos asociados, cuya consideración escapa del alcance del presente artículo.

Actualmente, todo proceso industrial contempla dentro de su entorno económico la reducción de los costos energéticos. En el caso de la OI, los costos de operación más importantes corresponden al bombeo de alta presión. Por tanto, a lo largo de los años, se ha avanzado en la investigación de los procesos de recuperación de energía a través del rechazo de alta presión. Los sistemas de recuperación de energía aprovechan la alta presión del agua de rechazo para presurizar el agua de entrada a las membranas, lo cual permite, por un lado, disminuir la cantidad de energía a suministrar al sistema para alcanzar la presión osmótica y, por otro lado, realizar la descarga del efluente de salmuera al medio marino a una presión adecuada.

Entre estos dispositivos recuperadores de energía cabe destacar la turbobomba, la Turbina Francis o bomba invertida, la turbina Pelton y las cámaras isobáricas. El presente estudio se centra en las dos últimas. En el caso de las turbinas Pelton, el rendimiento puede llegar al 90%; asimismo, el de las bombas de alta presión que complementan el proceso, también pueden llegar al 90%. Por lo que la recuperación óptima se sitúa alrededor del 81% de la energía de las salmueras<sup>1</sup>. En el caso de las cámaras isobáricas, aunque el rendimiento varía según los equipos, se puede adoptar un rendimiento del 98% puesto que estas entregan directamente la energía al agua de mar a presurizar, evitando así pérdidas adicionales<sup>4</sup>.

En este contexto, el presente artículo pretende sintetizar las bases físicas del consumo energético en la

desalinización de agua de mar por ósmosis inversa, examinar el consumo actual de energía de la industria chilena del sector y analizar las perspectivas de reducción de consumo que puede ofrecer el desarrollo científico tecnológico en los próximos años, para lo cual se analizará y consolidará el proceso de desalinización por OI, así como los factores que influyen en forma directa en su rendimiento.

## ZONA DE ESTUDIO

El presente artículo se focaliza en dos de las principales regiones mineras de Chile, específicamente, en las Regiones II y III.

La región de Antofagasta (Región II) cuenta con la mayor producción del país con 3099,4 miles de toneladas de cobre fino en 2015. Además, se estima que crecerá un 10% hacia el año 2021 y tendrá una participación importante en la producción nacional para el año 2027 (50,49% de la producción nacional)<sup>5</sup>. No obstante, según el informe de COCHILCO<sup>5</sup>, se observa una reducción paulatina de la producción base a una tasa de decrecimiento anual del 2,14%, lo que representa un 24,54% menos de producción hacia el año 2027. Es decir, la producción base de la región de Antofagasta se reduce de 3099,4 miles de toneladas en 2015 a 2339 miles de toneladas en el año 2027.

Por su parte, la Región de Atacama (Región III) sería la segunda región más importante en la producción de cobre mina al año 2027, teniendo en cuenta que la Región II disminuirá su producción hacia esa fecha.

Para alcanzar estas cifras proyectadas se deben concretar la inversión, construcción y operación de proyectos actuales que se encuentran en condición de “probable”, “posible” y “potencial”, siendo los más importantes el primer y tercer grupo de proyectos, ya que aportarían 110 y 169 mil toneladas, respectivamente, de producción hacia el año 2027, permitiendo que la producción de la región crezca a tasas de 2,27% anual y alcanzar un 33,9% más de producción comparado con 2015 (685,8 mil toneladas)<sup>5</sup>. Esto posicionaría a la región con un alto potencial de crecimiento, pero con probabilidades de que estas producciones sean retrasadas por factores determinantes en la configuración de los proyectos como son el precio del cobre en el mediano y largo plazo, perspectivas de crecimiento de la economía a nivel nacional y mundial, estado de avance en los permisos, relación con las comunidades, disponibilidad de agua y energía, entre otros.

Cabe mencionar que las características principales del agua de estos sectores son las que tienen una turbidez menor a 5 NTU, un índice de densidad de sedimentos mayor a 3 SDI y una temperatura menor a los 20°C<sup>6,7</sup>. Además, está constituida por sales, minerales, metales, iones disueltos, microorganismos, algas, compuestos químicos orgánicos, sedimentos, coloides y gases como CO<sub>2</sub>.

La proyección del consumo de agua en la minería considerada para este estudio se refiere al período 2016 a 2027. Para obtener la demanda futura de un determinado periodo pueden aplicarse los respectivos

coeficientes unitarios de consumo de agua para la producción de cobre de la Corporación Chilena del Cobre sobre esta proyección. Cabe subrayar que la proyección de producción minera de cobre es el pilar que, soporta la proyección de consumo de agua, determina el mineral procesado en concentrados, así como la producción de fino en concentrados y en cátodos SxEw del 2016 al 2027<sup>5</sup>. Finalmente, señalar que, en los próximos años, es previsible un vuelco a los minerales de sulfuros, que deben ser procesados a través de flotación y, por tanto, resulta más intensivo en el uso de agua.

Los datos específicos de la zona de estudio han sido obtenidos del Servicio de Evaluación de Impacto Ambiental (SEIA) perteneciente al Estado de Chile, publicaciones de la literatura especializada y de levantamientos de terreno realizados por el autor principal de este estudio.

## METODOLOGÍA

Para llevar a cabo la investigación del estado del arte del presente artículo se emplearon estudios de investigación cuantitativos deductivos y cálculos físico-matemáticos para analizar la viabilidad técnica. Asimismo, se analizaron datos estadísticos sobre el rendimiento de plantas desalinizadora de diferentes tecnologías y sobre proyectos construidos en áreas y condiciones geográficas del territorio chileno.

Este artículo presenta un enfoque cuantitativo deductivo ya que está consolidado como el predominante en el horizonte científico internacional y, además, existe el desarrollo científico y tecnológico probado, en diferentes escenarios en el contexto mundial para este tipo de estudios. Por lo tanto, este artículo demostrará que, en la práctica, es posible conseguir mejores rendimientos en el proceso de desalinización, realizando algunos cambios técnicos en la planta desalinizadora.

Debido al ámbito temporal en el que se enmarca la realización de este artículo y a la complejidad que éste implica, se resolverá, como resultado solamente el aspecto principal que es la eficiencia energética en la planta.

De acuerdo con los artículos y criterios precedentes para la elección de la tecnología a analizar, comparando las distintas tecnologías, según algunos indicadores relevantes, se puede observar claramente que el método con el menor consumo de energía fósil y el menor costo unitario es el de ósmosis inversa. No en vano se ha visto un incremento de este método en el mundo, y sobre todo en Chile, donde algunas empresas mineras ya tienen en operación plantas desalinizadoras de este tipo o han planificado contar con plantas desalinizadora que operen bajo esta tecnología.

El diseño de la investigación considera que los temas estudiados, investigados y consolidados corresponden a la esencia conceptual, teórica y práctica que se utilizará en el artículo para lograr la información demandada a fin de poder responder al problema científico planteado.

En síntesis, la estrategia a seguir consiste en desarrollar, definir, cuantificar y consolidar en forma efectiva y rigurosa la solución al problema planteado, conforme sigue:

- Elaborar estudio de mercado, considerando los antecedentes de la industria desalinizadora en el escenario actual, identificando los principales proyectos de desalinización operativos que se encuentran en el norte del país.
- Estudiar la industria minera nacional y, específicamente, la de Antofagasta y Atacama (II y III Región, respectivamente), con el objetivo final de identificar los aspectos asociados a la eficiencia energética en el proceso de desalinización.
- Cuantificar y reconstruir un ciclo de rendimientos a fin de compararlo con los correspondientes consumos ideales.

A priori, se sospecha que la solución al problema planteado apuntará hacia una combinación óptima dentro del proceso mismo de desalinización de agua de mar. A fin de comprobar la hipótesis previamente planteada se ha trabajado sobre las interrogantes anteriormente establecidas con el objetivo de desvelar las cuestiones que subyacen tras la optimización del proceso de desalinización de agua de mar.

La población y muestras del artículo fueron definidas en conformidad con los datos del Atlas de las Faenas Mineras del Servicio Nacional de Geología y Minería<sup>8</sup>, de acuerdo con el cual, la población de las faenas mineras de la II y III Región asciende a un total de 3547 instalaciones y lugares de trabajo de la industria extractiva minera en su conjunto.

Para elegir las mineras fueron consideradas las referencias bibliográficas de instituciones gubernamentales tales como: la Corporación Chilena del Cobre, el Servicio de Evaluación de Impacto Ambiental y la Dirección General de Aguas Ministerio de Obras Públicas con la finalidad de verificar cuáles de las faenas mineras cuentan ya con una Evaluación de Impacto Ambiental (EIA) o con una Declaración de Impacto Ambiental (DIA).

Con el objeto de establecer oportunidades claras para este estudio, la selección de la muestra se ciñó a proyectos ya materializados y en pleno funcionamiento entre el 01 de diciembre de 2011 y el 31 de marzo de 2019 inclusive. La aplicación de estos criterios de selección permitió el análisis de 3 plantas desalinizadoras.

Específicamente, las variables que se analizaron durante el estudio fueron:

- La producción de cobre hasta el año 2027, considerando como dato referencial en el año 2011 alrededor de 3 millones t/a de cobre fino producidas<sup>9</sup>.
- Los parámetros técnicos y económicos para las condiciones de diseño consideradas.

Para llevar a cabo la recolección de los datos que se presentan en este artículo, se definieron instrumentos y métodos específicos, que permitieron, asimismo, la validación de los mismos. En este sentido, debe tenerse en cuenta lo siguiente:

- La información recogida, verificada, analizada y consolidada está en conformidad con los datos presentados en el informe de Proyección de la producción de cobre en Chile 2016-2027 de la Comisión Chilena del Cobre COCHILCO<sup>5</sup>. Este

informe determina las proyecciones de producción esperada de cobre hacia el 2027 mediante una simulación de Montecarlo.

- La vinculación de los caudales hídricos requeridos en el procesamiento y explotación del mineral de cobre, así como su relación con el aumento del suministro de agua potable en la región considerada, fueron recogidos y validados con las estimaciones realizadas por el informe de Proyección de Consumo de Agua en la Minería del Cobre 2016-2027<sup>5</sup>.
- La disponibilidad del recurso hídrico actual de agua se basó en los derechos de agua de cada región recogidos en el documento “*Derecho, Extracciones y Tasas Unitarias de Consumo de Agua del Sector Minero Regiones Centro-Norte de Chile de la Dirección General de Aguas del Ministerio de Obras Públicas*”<sup>10</sup>.
- En lo que se refiere a la minería en sí misma, los levantamientos y validaciones realizados se encuentran sustentadas por el propio Ministerio de la Minería, por COCHILCO, por el Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN) y por algunas ONG.

Los datos estadísticos desarrollados por las instituciones gubernamentales y no gubernamentales previamente mencionadas, serán validados con literatura técnica y benchmarking realizados en plantas en funcionamiento de las regiones II y III. No obstante, cabe recordar que tal y como sugiere el propio título del artículo, se pretende lograr una combinación óptima dentro del proceso de desalinización con las energías residuales del retorno. Así pues, el análisis de los datos se corresponderá más que con una validación estadística, con la validación técnica de las condiciones de diseño y operación resultantes a fin de garantizar un proceso realmente operativo.

En este contexto, cabe señalar que esta aproximación al análisis de datos se constituye como una aportación de mayor envergadura y mucho más ambiciosa que una validación estadística al uso.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados de los datos analizados, de las teorías estudiadas, así como de las hipótesis y variables contempladas para interpretar la información.

### Rendimientos y consumos óptimos en instalaciones

Con respecto al rendimiento global máximo alcanzable en la OI, los resultados que a continuación se presentan se obtuvieron de un estudio que se fundamentó en los siguientes supuestos: i) que todos los componentes de la instalación incorporan la mejor tecnología disponible, ii) que todos los equipos ofrecen los rendimientos máximos y, iii) que todo el ensamblaje y la operación de la planta funcionan en términos óptimos. Asimismo, se supuso una presión de operación de 70 atmósferas y un

índice de conversión del 45%, por ser estos parámetros los más habituales en la industria.

En la **Tabla 1** se calculan los rendimientos en cascada, y suponiendo que desde la red eléctrica entran 100 unidades de energía, un 3% se disipará en el motor eléctrico, transmitiéndose a la bomba 97 unidades. Ésta aprovechará el 90% por ciento de las 97 unidades que le llegan, lo que representa 87,3 unidades y así sucesivamente.

**Tabla 1** Rendimiento teórico proceso desalinización con turbina Pelton

RENDIMIENTO TEÓRICO PROCESO DESALINIZACIÓN RECUPERANDO ENERGÍA CON TURBINA PELTON			
PARÁMETROS OPERACIONALES			
PRESIÓN SALIDA BOMBA atm			70
PRESIÓN SALIDA SALMUERA atm			68,5
PRESIÓN RESIDUAL SALIDA TURBINA atm			0
PRESIÓN RESIDUAL SALIDA PRODUCTO atm			1
ÍNDICE DE CONVERSIÓN %			45
RENDIMIENTO DE LOS EQUIPOS			
MOTOR ELÉCTRICO %			97
BOMBAS ALTA PRESIÓN %			90
TURBINA DE RECUPERACIÓN			90
CICLO ENERGÉTICO			
TURBINA PELTON	RENDIMIENTO %	CIRCUITO BÁSICO %	CIRCUITO RECUPERACIÓN %
ENTRADA DE ENERGÍA DE LA RED		100,00%	
MOTOR ELÉCTRICO	97,00%	97,00%	
BOMBAS ALTA PRESIÓN	90,00%	87,30%	
PÉRDIDAS EN CIRCUITOS Y MEMBRANAS	97,50%	85,12%	
CONVERSIÓN OSMOSIS INVERSA	45,00%	38,30%	
ENERGÍA RESIDUAL SALMUERA	55,00%		46,81%
TURBINA RECUPERACIÓN	90,00%		42,13%
PRESIÓN RESIDUAL SALIDA TURBINA	100,00%		42,13%
BOMBA DE ALTA PRESIÓN	90,00%		37,92%
PRESIÓN RESIDUAL SALIDA PRODUCTO	98,40%	37,69%	37,31%
TOTAL PROCESO	75,00%	37,69%	37,31%
CONSUMO ENERGÉTICO CON LA MEJOR TECNOLOGÍA DISPONIBLE MARZO 2019 kWh/m <sup>3</sup>			
PRESIÓN DE TRABAJO atm	ÍNDICE DE CONVERSIÓN	CONSUMO EN OI FÍSICO IDEAL kWh/m <sup>3</sup>	CONSUMO MÍNIMO INDUSTRIAL kWh/m <sup>3</sup>
70	45%	1,97	2,74

Fuente: Elaboración propia

Tal y como se observa en la tabla anterior, los rozamientos en los circuitos hidráulicos, válvulas de control, tubos de presión y membranas, absorben alrededor de un 2,5% de las 87,3 unidades aportadas por la bomba, de modo que quedarán disponibles para la ósmosis inversa 85,1 unidades de energía, asociadas al agua de mar puesta directamente en la superficie de las membranas y lista para la ósmosis.

Un 45% por ciento de esta energía, es decir, 38,30 unidades serán aplicadas al agua que se desalinizará, mientras que el 55% restante, es decir, 46,82 unidades permanecerán en las salmueras y pasa al circuito secundario o de recuperación.

La turbina Pelton recupera hasta el 90% de esta energía, es decir, 42,13 unidades y la entrega a la bomba de alta presión, la cual transmite efectivamente al agua de mar hasta un 90% de la energía entregada, es decir, 37,92 unidades. Además, tenemos alrededor de 1,6, correspondiente a la energía de salida del agua producto.

El mejor rendimiento global que se puede conseguir recuperando la energía de las salmueras mediante turbinas Pelton, considerando las mejores tecnologías actualmente disponibles es del 75%. Se obtuvo



un consumo específico de 2,74 kWh/m<sup>3</sup> considerando este rendimiento y una presión de operación de 70 atmósferas<sup>14</sup>.

Para examinar el potencial teórico de reducción de consumo que ofrecen las cámaras isobáricas se ha aplicado un procedimiento de cálculo de rendimientos globales similar al anterior.

Cabe mencionar que cuando se utilizan cámaras isobáricas, además de la energía necesaria para alimentar las bombas de alta presión (las 100 unidades iniciales), debe tenerse en cuenta un aporte de energía complementaria al circuito de recuperación para alimentar una bomba booster cuya función consiste en regenerar, la presión del agua del mar presurizado en las cámaras isobáricas hasta equipararla a la presión de trabajo, antes de alimentarla a las membranas.

Las cámaras isobáricas llegan a aprovechar hasta el 95% de la energía que permanece en las salmueras, pero pierden un 1% para facilitar la evacuación de las salmueras ya despresurizadas. La bomba booster sólo aprovecha un 80% de la energía adicional entregada al sistema y las energías de salida del agua producto son las mismas.

Finalmente, de las 101,3 unidades de trabajo aportadas se aplican efectivamente a la ósmosis inversa 79,4 unidades, lo que supone un rendimiento global del 78,4%.

Utilizando cámaras isobáricas el rendimiento global de una instalación industrial ideal puede alcanzar el 78,4%, esto es, un 9% superior al de las turbinas Pelton, que se situaba en el 71,9%. No obstante, como se ha observado en la comparación de plantas en funcionamiento en Chile, los rendimientos reales de las turbinas Pelton y de las bombas de alta presión suelen ser sensiblemente inferiores a los óptimos nominales, mientras que los de las cámaras isobáricas suelen ser más estables. Por ello, en aplicaciones prácticas la diferencia de rendimiento a favor de las cámaras suele ser mayor que la calculada en términos ideales, alcanzando entorno al 15%.

En cuanto a consumos óptimos, el de las turbinas Pelton se sitúa en un rango de 2,9 a 3,1 kWh/m<sup>3</sup>, con ensamblaje y operación reales<sup>11</sup>. Por su parte, el intervalo de consumo energético oscila entre 2,7 y 2,9 kWh/m<sup>3</sup> cuando se usan cámaras isobáricas<sup>12</sup>.

Por otro lado, en cuanto al consumo mínimo industrial, calculado en un contexto de la mejor tecnología actualmente y con ensamblajes y operación ideales, el de las turbinas Pelton es de 2,74 kWh/m<sup>3</sup>, como se ha expuesto anteriormente. En cambio, baja hasta 2,51 kWh/m<sup>3</sup> en el caso de las cámaras isobáricas<sup>13</sup>.

**Tabla 2** Comparativa turbinas Pelton y cámaras isobáricas

COMPARATIVA TURBINAS PELTON Y CÁMARAS ISOBÁRICAS			
	CONSUMO ÓPTIMO	CONSUMO MÍNIMO INDUSTRIAL	RENDIMIENTO GLOBAL
TURBINAS PELTON	2,9 a 3,1 kWh/m <sup>3</sup>	2,74 kWh/m <sup>3</sup>	71,90%
CÁMARAS ISOBÁRICAS	2,7 a 2,9 kWh/m <sup>3</sup>	2,51 kWh/m <sup>3</sup>	78,40%

Fuente: Elaboración propia

A la vista de los datos representados en la tabla, las cámaras isobáricas presentan un consumo menor que

las turbinas Pelton, tanto óptimo como mínimo industrial. Además, como se había expuesto anteriormente, el rendimiento global es mayor, por lo que pueden suponer una mejora como mecanismo de recuperación de energía en las plantas desalinizadoras, tanto en cuestión de ahorro energético como de rendimiento.

Por otro lado, para valorar el estado actual de los consumos energéticos en la fase de la OI en el proceso de desalinización en Chile se ha realizado benchmarking directo en tres plantas desalinizadoras con recuperación por turbinas Pelton y se ha reconstruido su ciclo de rendimientos, a fin de compararlo con el correspondiente a los consumos ideales en conformidad con la **Tabla 1**.

**Tabla 3** Consumo energético en Plantas desalinizadoras en Chile que operan con OI

CONSUMOS ENERGÉTICOS EN EL PROCESO DE ÓSMOSIS INVERSA EN PLANTAS EN CHILE			
	PLANTA 1	PLANTA 2	PLANTA 3
UBICACIÓN	Región II	Región II	Región III
CAUDAL (l/s)	2500	600	1000
DISTRIBUCIÓN (km)	180	0	88
<b>PARÁMETROS OPERACIONALES</b>			
PRESIÓN DE TRABAJO (atm)	70	70	67
ÍNDICE DE CONVERSIÓN	45%	45%	45%
<b>RENDIMIENTO DE LOS EQUIPOS</b>			
MOTOR ELÉCTRICO	96%	95%	95%
BOMBAS ALTA PRESIÓN	87%	84%	85%
TURBINA DE RECUPERACIÓN	90%	88%	89%
RENDIMIENTO GLOBAL CALCULADO	70,57%	65,58%	67,09%
<b>CONSUMOS (kWh/m<sup>3</sup>)</b>			
CONSUMO IDEAL	1,97	1,97	1,89
CONSUMO ÓPTIMO	2,74	2,74	2,62
CONSUMO CALCULADO PLANTA	2,79	3,00	2,81
CONSUMO REAL PLANTA	3,09	3,37	3,28
RENDIMIENTO GLOBAL REGISTRADO	67%	61%	61%
% CONSUMO REG./CONSUMO CALCUL.	10,50%	12,33%	16,95%

Fuente: Elaboración propia a partir de datos obtenidos del Servicio de Evaluación de Impacto Ambiental perteneciente al Estado de Chile y de publicaciones de la literatura especializada por las entidades gestoras.

Para valorar correctamente las diferencias entre las diversas plantas, hay que tener en cuenta que existen determinados factores, como el envejecimiento de las membranas o de otros elementos de las instalaciones, la calidad del agua producto o la salinidad del agua de entrada, que influyen sobre el rendimiento.

Pese a sus diferencias en estos u otros aspectos, las tres plantas examinadas convergen de modo muy apreciable en su consumo energético unitario en el proceso de ósmosis, en un entorno aproximado de 3,25 a 3,50 kWh/m<sup>3</sup>, que se puede considerar como el estándar actual de la gran industria española de desalación, para la fase de la ósmosis inversa, con recuperación de energía mediante turbinas Pelton<sup>1</sup>.

Teniendo en cuenta los múltiples factores que concurren en la explotación real de una planta, los márgenes disponibles para la reducción del consumo de energía con las tecnologías actuales son bastante limitados.

Hacia finales de la presente década se espera que las cámaras isobáricas se hayan convertido en el nuevo estándar industrial en materia de recuperación. No obstante, la ganancia de rendimiento que se puede obtener con estos equipos es limitada, como se ha indicado anteriormente. Por otra parte, las posibilidades

de mejora de rendimientos del resto de los equipos y de los circuitos hidráulicos están prácticamente agotadas. Todo ello implica que para conseguir nuevas reducciones sustanciales en los niveles de consumo energético es necesario actuar sobre las presiones de trabajo.

Respondiendo a esta demanda, los fabricantes de membranas están tomando la experiencia de los diseñadores de equipos en la reducción de consumo energético de la desalinización, construyendo membranas que pueden operar a menor presión sin merma de la producción, o incluso incrementándola.

De hecho, en los últimos años se han presentado en el mercado varias membranas que trabajan con rendimientos aceptables con presiones en el entorno de 55 atm<sup>1</sup>.

## CONCLUSIONES

El análisis realizado indica, como conclusión general, que los márgenes todavía disponibles para reducir los consumos energéticos con la generación actual de las tecnologías básicas del proceso de desalinización por ósmosis inversa en gran escala con bombas de alta presión, membranas y turbinas Pelton de recuperación, son ya bastante reducidos, y en el caso particular de la gran industria desalinizadora, están próximos a los límites finales.

El límite de los 3 kWh/m<sup>3</sup> de consumo en el proceso de OI, puede considerarse como la asíntota a perseguir en el perfeccionamiento de los sistemas actuales, y las principales plantas se encuentran ya muy próximas al mismo.

A corto plazo se contempla la posibilidad de una reducción adicional mediante la utilización de cámaras isobáricas en lugar de turbinas Pelton junto con una pequeña reducción de la presión de trabajo, y ciertos perfeccionamientos en la arquitectura de las centrales.

Esta combinación permitiría situar la asíntota del consumo en OI en el nivel de 2,5 kWh/m<sup>3</sup>. Diseñando sistemas de captación y pretratamiento que no generen una repercusión mayor de 0,5 kWh/m<sup>3</sup> sobre el agua producto, se configura un objetivo de 3 kWh/m<sup>3</sup> de consumo global de desalinización, que parece asequible como estándar de excelencia de la industria para finales de la presente década.

Para obtener reducciones mayores e intentar aproximarse a medio plazo al nivel de 2 kWh/m<sup>3</sup> en la fase de ósmosis inversa y 2,5 kWh/m<sup>3</sup> como consumo global, que se puede considerar como el límite absoluto de la ósmosis inversa industrial con agua de mar, será necesario combinar la utilización de nuevas generaciones de membranas de baja presión con cámaras isobáricas de alto rendimiento, y nuevas arquitecturas tanto en las líneas de desalinización como en las membranas.

Sería de gran interés que se abordara la experimentación de estos conceptos con ensayos a escala industrial en las condiciones reales en las propias desalinizadoras en Chile.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hermosilla Villar, E. E. Optimización técnica y económica para desalinizar agua de mar con energía renovable en la III región de Chile.
2. Asociación Internacional de Desalación IDA. *Desalination Yearbook*; 2008.
3. Voet, D., Voet, J. G., Pratt, C. W. *Fundamentals of Biochemistry: Life at the Molecular Level*; 2013.
4. Martín Morales, F., Sánchez Sánchez, J. M. Mejora de la eficiencia energética de las plantas desaladoras: nuevos sistemas de recuperación de energía. *Ing y Territ*. 2005;72:74-79.
5. Corporación Chilena del Cobre COCHILCO. *Informe Técnico*; 2016.
6. NCH 409/1. Norma Chilena de Calidad del Agua Potable. Published online 1984.
7. NCH 409/2. Norma Chilena del Servicio de Agua Potable. Published online 1984.
8. Servicio Nacional de Geología y Minería SERNA-GEOMIN. *Anuario de La Minería de Chile*; 2011.
9. Corporación Chilena del Cobre COCHILCO. *Informe Técnico*; 2011.
10. Dirección Nacional de Aguas DGA. *Estrategia Nacional de Recursos Hídricos 2012-2025*; 2012.
11. Xiao, Y., Han, F., Zhou, J., Kubota, T. Numerical Prediction of Dynamic Performance of Pelton Turbine. *J Hydrodyn*. 2007;19(3):356-364. doi:10.1016/S1001-6058(07)60070-5
12. Martiz Vega, P. Desalación para Procesos Industriales. Published online 2014.
13. EL-SAYED, Y.M., SILVER, R. S. Chapter 2 - Fundamentals of Distillation. In: *Principles of Desalination*. ; 1980:55-109. doi:10.1016/B978-0-12-656701-4.50008-5

# DETERMINACIÓN ELECTROANALÍTICA DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO SOBRE ELECTRODOS DE $\text{PbO}_2 - \text{Bi}$

D. Flores<sup>a</sup>, L. Madriz<sup>a\*</sup>, R. Vargas<sup>a</sup> y B. R. Scharifker<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela. <sup>b</sup>Rectorado, Universidad Metropolitana. Caracas, Venezuela

*Electroanalytical determination of chemical oxygen demand on  $\text{PbO}_2 - \text{Bi}$  electrode*

*Determinació electroanalítica de la demanda química d'oxigen sobre elèctrodes de  $\text{PbO}_2 - \text{Bi}$*

RECEIVED: 11 FEBRUARY 2020; REVISED: 12 DECEMBER 2020; ACCEPTED: 17 DECEMBER 2020

## SUMMARY

The chemical oxygen demand (COD) was determined using an electrochemical method based on electrolysis in a thin layer condition. Miniaturized electrodes of screen-printed graphite modified by  $\text{PbO}_2$ -Bi electrodeposition were used for the application of exhaustive electrolysis in samples with volume in the order of microliters. The COD calibration protocol was established on the basis of the electrical charge transferred during electrolysis of standard solutions of organic compounds of interest. The response was evaluated with respect to the concentration of potassium hydrogen phthalate used as standard, the electrode potential, the concentration of chloride ions as typical interference, and the response of a typical industrial effluent. Experimental conditions were identified for high precision determinations with deviations of 5 % in all cases, and relative error between 1 and 6 %. The proposed method is capable of reproducing exact and accurate values of COD, when compared to the traditional method based in oxidation with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , demonstrating that electrochemical oxidation under thin layer condition, is a convenient method to determine the COD of aqueous solutions.

**Keywords:** COD, electrolysis, hydroxyl radical, thin layer.

## RESUMEN

Se determinó la demanda química de oxígeno (DQO) utilizando un método electroquímico basado en electrólisis en condición de capa fina. Se emplearon electrodos miniaturizados de grafito serigrafado, modificados por electrodeposición de  $\text{PbO}_2$ -Bi, para la aplicación de electrólisis exhaustiva en muestras con volumen en

el orden de microlitros. Se estableció el protocolo de calibración de la DQO en función de la carga eléctrica transferida durante electrólisis de soluciones patrones de compuestos orgánicos de interés. Se evaluó la respuesta del método frente al efecto de la concentración del compuesto modelo usado como patrón (ftalato ácido de potasio), el potencial de electrodo aplicado, la concentración de cloruros como interferencia típica en la cuantificación, compuestos orgánicos de diversa naturaleza, así como la respuesta para un efluente industrial representativo. Se encontraron condiciones experimentales donde la desviación asociada fue de 5 % en precisión, y entre 1 y 6 % de error en cuanto a exactitud. El método propuesto es capaz de reproducir valores razonablemente exactos y precisos en comparación con los resultados del método tradicional (oxidación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), demostrando que el proceso de oxidación electroquímica en condición de capa fina, es un método conveniente para determinar la DQO en soluciones acuosas.

**Palabras claves:** capa fina, DQO, electrólisis, radicales hidroxilo.

## RESUM

Es va determinar la demanda química d'oxigen (DQO) utilitzant un mètode electroquímico basat en electrólisi en condició de capa fina. Es van emprar elèctrodes miniaturitzats de grafit serigrafat, modificats per electrodeposició de  $\text{PbO}_2$ -Bi, per a l'aplicació d'electrólisi exhaustiva en mostres amb volum en l'ordre de mi-

\*Corresponding author: [lmadriz@usb.ve](mailto:lmadriz@usb.ve)



croilitres. Es va establir el protocol de calibratge de la DQO en funció de la càrrega elèctrica transferida durant electròlisi de solucions patrons de compostos orgànics d'interès. Es va avaluar la resposta del mètode enfront de l'efecte de la concentració del compost model usat com a patró (ftalat àcid de potassi), el potencial d'electrode aplicat, la concentració de clorurs com interferència típica a la quantificació, compostos orgànics de diversa naturalesa, així com la resposta per a un efluent industrial representatiu. Es van trobar condicions experimentals on la desviació associada va ser del 5% en precisió, i entre 1 i 6% d'error pel que fa a exactitud. El mètode proposat és capaç de reproduir valors raonablement exactes i precisos en comparació amb els resultats del mètode tradicional (oxidació amb  $H_2SO_4$  i  $K_2Cr_2O_7$ ), demostrant que el procés d'oxidació electroquímica en condició de capa fina, és un mètode convenient per a determinar la DQO en solucions aquoses.

**Paraules clau:** capa fina, DQO, electròlisi, radicals hidroxil.

## INTRODUCCIÓ

La demanda química de oxigeno (DQO) es un paràmetre que representa la quantitat de oxigeno ( $mg O_2/L$ ) consumit durant processos de oxidació química de substàncies orgàniques i es empra generalment per mesurar el grau de contaminació de l'aigua<sup>1,2</sup>. La determinació tradicional de la DQO per el mètode de oxidació àcida amb dicromato de potassi, presenta desavantatges com: interferències per la presència de substàncies inorgàniques susceptibles de ser oxidades (sulfurs, sulfits, iodurats, clorurs, etc.), temps d'anàlisi relativament llargs (~ 3 h), precisió del mètode al voltant de 10 % i necessitat de una infraestructura, personal qualificat i reactius apropiats de un laboratori de qualitat de aigua<sup>3-4</sup>.

Per aquestes raons, durant els últims anys s'han dut a terme investigacions en el desenvolupament de diversos mètodes de determinació de DQO<sup>4-17</sup> com sensors òptics, electroquímics i foto(electro)catalítics, usant per a aquests últims nanoestructures de  $TiO_2$  com fotoelectrodes<sup>1,2,7,12</sup> inclús logant el disseny, construcció i comercialització de equips de detecció basats en esta tecnologia<sup>2</sup>. Alguns estudis electroquímics han sigut recopilats per Geerdink i col·laboradors<sup>5</sup> en la seva revisió bibliogràfica; la idea general és el disseny, ús i aplicabilitat d'un procés automatitzat que sea més fàcil d'implementar, amb menor error associat a la quantificació, que no generi impactes ambientals, que sea de baix cost i que finalment permeti obtenir valors de DQO en línia.

Lee i col·laboradors<sup>9,10</sup>, van fer estudis del principi de detecció electroquímica utilitzant condició de capa fina en electrode de coure, disminuint el temps d'anàlisi de 120 min a 30 min i obtenint una correlació del 90 % entre el mètode tradicional i el mètode electroquímico. Més endavant, Li i col·laboradors<sup>11</sup> van avaluar un sistema de flux amb una cel·la

de capa fina i un electrode de diòxid de plom modificat amb fluor; l'error típic obtingut per la DQO va ser considerat bastant gran. Altres estudis han utilitzat diferents electrodes per la determinació de la DQO, com el diamant dopat amb boro (DDB), obtenint un ampli rang de detecció i un error relativament petit<sup>4,13</sup>, sent útil per el monitoratge continu de aigües residuals industrials amb baixes concentracions de proteïnes i anàlisi instantani *in situ* amb un mesurador electroquímico portàtil de DQO<sup>14</sup> i disminuint el límit de detecció a  $0,3 mg O_2/L$ <sup>15</sup>. Aquestes investigacions han tingut com objectiu aconseguir mesures amb la qualitat analítica necessària, per així poder automatitzar el procediment ampliant els intervals de detecció i millorant l'efecte de les interferències amb temps d'anàlisi menors.

Al igual que el DDB, els materials  $SnO_2-Sb$  i  $PbO_2-Bi$ , són ànodes convenientes per generar radicals hidroxil i promoure l'oxidació avançada de matèria orgànica; ells mateixos tenen un sobrepotencial relativament alt per l'evolució d'oxigeno, per lo que la modificació que se li pot fer permet modular els efectes catalítics<sup>18-24</sup>. A més, per el cas del  $PbO_2-Bi$ , el contingut de Bi és determinant de la cinètica de la reacció degut a que disminueix la cinètica d'evolució d'oxigeno, augmentant l'eficiència faradaica per la seva transferència<sup>22</sup>. Per tot això, el present treball proposa la determinació de la demanda química d'oxigeno mitjançant electroquímica, emprant condició de capa fina per garantir la possibilitat de electròlisi exhaustiva<sup>25</sup>, sobre electrodes serigrafats de grafit modificats amb  $PbO_2-Bi$ .

## MATERIALES Y MÉTODOS.

### Materiales

Los reactivos empleados fueron: ftalato ácido de potasio,  $C_8H_5O_4K$ , 99 %, Aldrich; dicromato de potasio,  $K_2Cr_2O_7$ , 99,5 %, Merck; sulfato de plata,  $Ag_2SO_4$ , 99,5 %, Sigma-Aldrich; sulfato de hierro (II) heptahidratado,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , > 99 %, Sigma-Aldrich; sulfato de sodio,  $Na_2SO_4$ , 99 % Merck y sulfato de amonio,  $(NH_4)_2SO_4$ , > 99 %, Sigma-Aldrich; el resto de los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Como efluente industrial se empleó un agua de producción de industria petrolera con alto contenido en fenoles y cresoles; adicionalmente el agua destilada libre de iones y de materia orgánica, poseía  $17,7 M\Omega/cm$ , obtenida mediante un sistema Nanopure®.

Todos los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en sistemas de tres electrodos obtenidos de la casa DropSens, estos constan de un electrodo de trabajo de grafito de 4,0 mm de diámetro, un contraelectrodo de grafito con alto factor de rugosidad y un electrodo de referencia de Ag, las dimensiones del ensamblaje comercial de electrodos son: 3,4 x 1,0 x 0,05 cm (largo x ancho x alto). Para los ensayos de determinación de la DQO se modificó el electrodo de trabajo mediante la electrodeposición anódica de una película de  $PbO_2-Bi$ , se realizaron pruebas de detección de DQO por triplicado para cada electrodo y para tres electrodos

independientes por muestra, con la finalidad de verificar la repetitividad y reproducibilidad del método respectivamente, finalmente, los electrodos fueron desechados. Las condiciones electroquímicas se implementaron en un potencióstato miniaturizado DropSens modelo µstat200.

## 2. MÉTODOS

### 2.1. Síntesis de los electrodos de PbO<sub>2</sub>-Bi

Los electrodos de PbO<sub>2</sub>-Bi se sintetizaron potencios-táticamente tomando como referencia los trabajos de LaCourse y colaboradores<sup>22</sup> y Vargas y colaboradores<sup>26</sup>, empleando un potencial de 2,0 V durante 10 min sobre la superficie de grafito del electrodo de trabajo, en solución electrolítica de 1,0 M de HClO<sub>4</sub>, 1,0 mM de Pb<sup>+2</sup> y 0,1 mM de Bi<sup>+3</sup>.

### 2.2. Determinación de la condición de capa fina

El sistema electroquímico se conectó al potencióstato DropSens con adquisición automática asistida por computadora mediante el *software* DropView200. La condición de capa fina se estableció luego de cubrir con un portaobjetos los tres electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) con una gota de la solución a analizar, y para verificar el establecimiento de dicha condición, se realizaron ensayos electroquímicos de una especie redox de concentración conocida como el ferrocianuro de potasio.

Mediante estudios cualitativos de voltametría cíclica se verificó la condición de capa fina y empleando cronoamperometría se estimó su espesor típico mediante electrólisis exhaustiva obtenida en experimentos independientes. Para ello se preparó una solución de 1,0 mM de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O y 0,2 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito de soporte.

Sobre el electrodo de grafito se colocó una gota de la solución y se estudió la oxidación de ferrocianuro a ferricianuro; primero se realizó la voltametría cíclica sin colocar el portaobjetos sobre la gota, luego se repitió el experimento colocando el portaobjetos para establecer la condición de capa fina, y finalmente, se llevó a cabo una cronoamperometría aplicando un potencial de 0,5 V durante 5 min con muestreo en  $\Delta t = 1,0$  s. Los datos cronoamperométricos de corriente en función del tiempo obtenidos, se integraron para cuantificar la carga eléctrica transferida durante el proceso de oxidación; para ello se estableció un procedimiento usando el *software* Matlab v.7.9 aplicando un método numérico de interpolación - integración basado en la metodología *cubic spline*. Dicha integral representa la carga, la cual permite determinar el grosor de la capa fina usando la ley de Faraday.

### 2.3. Determinación de la DQO mediante electroquímica en capa fina: Relación carga eléctrica y DQO

Empleando los parámetros sugeridos por Greenberg y colaboradores<sup>3</sup>, se preparó una solución de ftalato ácido de potasio para generar la curva de calibración, diluyendo 0,425 ( $\pm 0,0001$ ) g previamente molido y secado a 120 °C en 1000,0 ( $\pm 0,4$ ) mL de agua destilada.

Se obtuvo una concentración de 0,0021 M (425 mg/L) y a partir de dicha solución madre se prepararon varias diluciones (340, 298, 255, 213, 170, 85, 43, 21 y 4 mg/L), para cada una de estas soluciones se llevó a cabo una cronoamperometría aplicando un potencial de 2,0 V durante 5 min; la carga eléctrica transferida se correlacionó linealmente con la DQO estequiométrica de las soluciones preparadas. La DQO estequiométrica de la solución madre sugerida en el método tradicional<sup>3</sup> es igual a 500 mg O<sub>2</sub>/L.

### 2.4. Evaluación del efecto del potencial de determinación de DQO, interferencias por cloruros, compuestos orgánicos modelo y efluente industrial

Se llevaron a cabo experimentos cronoamperométricos a distintos potenciales utilizando la solución madre de ftalato ácido de potasio sugerida en el método tradicional. Los potenciales utilizados fueron 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 y 2,0 V respectivamente.

Adicionalmente se prepararon soluciones diluyendo al 50 % la solución madre de ftalato ácido de potasio con HCl, de tal manera que la concentración final del ácido resultara en: 0,1, 1, 10, 100 y 1000 mM respectivamente. Se determinó la carga eléctrica transferida cronoamperométricamente ( $E = 2,0$  V durante 5 min) y se evaluó la DQO empleando dicha curva de calibración.

Finalmente, se prepararon soluciones de distintos compuestos orgánicos, encontrados frecuentemente en las aguas residuales y empleados como modelo en el estudio de tratamiento de efluentes por métodos de oxidación avanzada<sup>20</sup>: naftaleno (23,0 y 11,5 mg/L), *p*-nitrofenol (25,7 y 12,9 mg/L), ácido acético (220,0 y 73,5 mg/L) y *p*-metoxifenol (45,0 y 22,5 mg/L). Mediante estequiometría (ver ecuación 3) se calcularon los valores estequiométricos para la DQO (mg O<sub>2</sub>/L) de la solución de los compuestos mencionados y una vez obtenida la carga transferida en la cronoamperometría ( $E = 2,0$  V durante 5 min), se procedió a estimar la DQO mediante la curva de calibración, determinando adicionalmente, la DQO de un agua de producción (efluente industrial) de la industria petrolera rica en fenoles y cresoles disueltos.

### 2.5. Medición de la DQO por el método tradicional

El método de determinación tradicional de la DQO se tomó del protocolo estandarizado de Greenberg y colaboradores<sup>3</sup>, oxidando la materia orgánica presente en medio acuoso con un exceso de dicromato de potasio en medio fuertemente ácido, a temperatura de 160 °C en recipientes debidamente cerrados.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Síntesis de los electrodos de PbO<sub>2</sub>-Bi

Con las condiciones establecidas se verificó la formación de una película de PbO<sub>2</sub>-Bi que presentó las siguientes características: fase cristalina rutilo tetragonal, mediante difracción de rayos X; espesor de la

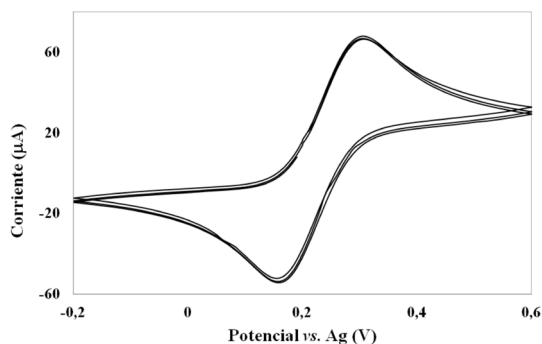
película de aproximadamente 1,0  $\mu\text{m}$ , determinado mediante interferometría de luz blanca y con factor de rugosidad (área real/área geométrica) en el orden de 1000 (determinado mediante voltametría cíclica en la zona capacitiva). Estas magnitudes se encuentran entre los valores esperados para el método de síntesis utilizado según el artículo de revisión de Li y colaboradores<sup>23</sup>.

### 3.2. Determinación de la condición de capa fina

Para determinar si la condición de capa fina implementada experimentalmente cumplía con los criterios condicionantes: (a) espesor de capa fina inferior a 100  $\mu\text{m}$  (límite físico interior a la longitud de la capa de difusión) y (b) consumo total del compuesto orgánico (relación carga – concentración cuantitativa y estequiométrica), se llevó a cabo la voltametría cíclica en dos montajes diferentes: uno en condición de capa fina y el otro en condición semi-infinita. En ambos casos se estudió el proceso de oxidación de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , debido a que es un proceso electroquímico bien descrito en la literatura<sup>27</sup>.

La **figura 1** muestra la voltametría cíclica del proceso de oxidación en condición semi - infinita. Los procesos voltamétricos en disolución están normalmente afectados por la difusión de las moléculas hacia el electrodo, el fenómeno difusivo se diferencia claramente de procesos superficiales sobre el electrodo, como la adsorción de compuestos orgánicos y la transferencia electrónica.

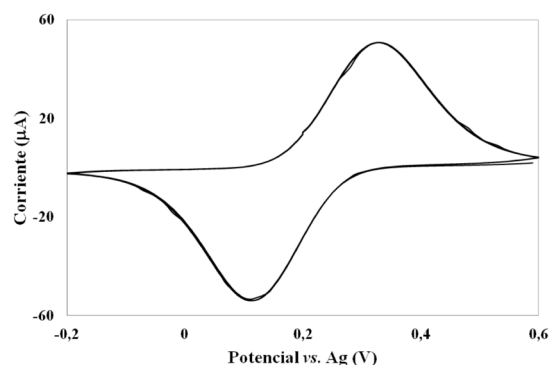
En dicha figura se observa que a medida que se hace el barrido hacia potenciales positivos, el  $\text{Fe}^{\text{II}}$  empieza a oxidarse aproximadamente en 0,2 V, disminuyendo su concentración por conversión a  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , en este caso se puede apreciar un crecimiento exponencial de la corriente, controlado por transferencia de carga, entendida según el modelo de Butler - Volmer, que seguiría en aumento hasta alcanzar la saturación del electrodo; sin embargo se observa un pico máximo de oxidación, y la curva empieza a decaer como consecuencia del fenómeno de difusión, ya que el proceso pasa a estar controlado por la velocidad de difusión desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo; la caída de la corriente sigue la ecuación de Cottrell y mientras el potencial ( $E$ ) varía linealmente con el tiempo ( $t$ ), la corriente ( $i$ ) decae con  $t^{-1/2}$ .



**Figura 1.** Voltametría cíclica a 50 mV/s de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  en condición semi - infinita.

Al invertir la dirección del barrido, la corriente de oxidación todavía fluye y al llegar al potencial reversible, la especie formada en la oxidación se reduce de nuevo, lo cual se manifiesta por una corriente catódica.

La **figura 2**, muestra la voltametría cíclica utilizando el método de capa fina. Al igual que en la condición semi-infinita, en el barrido positivo ocurre la oxidación de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , sin embargo el decaimiento de la corriente después del pico de oxidación ocurre de manera diferente, ya que el proceso en este caso no está regido por el fenómeno de difusión y al agotarse la materia oxidable, la corriente decae hasta alcanzar el valor de potencial requerido en el barrido de regreso, para comenzar el proceso de reducción de la especie oxidada.



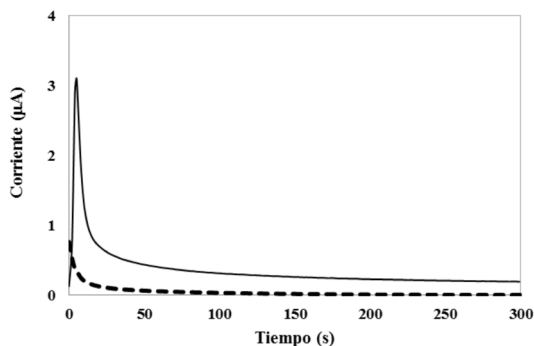
**Figura 2.** Voltametría cíclica a 50 mV/s de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  en condición de capa fina.

Los potenciales anódico y catódico se encuentran desplazados respecto a los potenciales observados para la voltametría en condición semi – infinita (**figura 1**), debido a que la capa fina está definida en un espesor menor al de la capa difusional, por lo que el consumo de la especie estudiada es total y mucho más rápido. Sin embargo, el desplazamiento observado en la **figura 2** no es tan grande ya que el espesor de la capa fina (84 nm) se encuentra cercano al límite superior definido por Bard y Faulkner<sup>25</sup> (entre 2 y 100 nm) y mientras más pequeño sea, mayor será el desplazamiento de los potenciales respecto a la condición semi - infinita<sup>28</sup>.

El espesor de la capa fina se evaluó cronopotentiométricamente, perturbando al sistema con un escalón de potencial desde un valor donde no ocurrió reacción hasta un valor superior al pico de oxidación, de manera de garantizar la oxidación total del ferrocianuro de potasio a ferricianuro. La **figura 3** muestra la respuesta obtenida, donde la corriente decrece desde un valor elevado hasta llegar a un valor constante muy cercano a cero. Esto indica que efectivamente se está llevando a cabo el proceso de oxidación en un corto período de tiempo, dado que la corriente no decae significativamente a partir de los 150 s.

A partir de los datos de la **figura 3**, mediante integración numérica, se obtuvo la carga total ( $Q$ ) transferida durante el proceso de oxidación, realizando el experimento por triplicado. Finalmente, luego de obtener el valor de la carga, se utilizó la ley de Faraday (ec. 4) para estimar el volumen confinado en los estudios realizados

en condición de capa fina, dividiendo dicho valor por el área geométrica del electrodo de trabajo, se obtuvo el espesor de la capa. El volumen obtenido fue de 1,06  $\mu\text{L}$  y el espesor de 84,20  $\mu\text{m}$  con una desviación de 2,12 %.



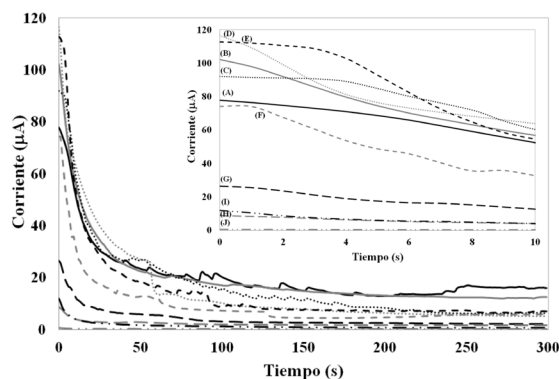
**Figura 3.** Cronoamperometría a 0,5 V empleado condición de capa fina para la oxidación total del ferrocianuro de potasio (—) y electrolito soporte (- - -).

Los resultados muestran que con la condición de capa fina se asegura un consumo total del complejo de hierro en un tiempo corto de reacción, lo que resulta ideal para diseñar sensores químicos y dispositivos que trabajen de manera práctica y eficiente, ya que al establecerse consumo total, se puede obtener la DQO mediante el método que será descrito en la siguiente sección, y al haber un tiempo corto de respuesta es posible obtener resultados de manera rápida, facilitando el trabajo, disminuyendo el error, incrementando la eficiencia y abriendo la posibilidad de automatización.

### 3.3. Determinación de la DQO mediante electroquímica en capa fina: Relación carga eléctrica y DQO

Para determinar la DQO de distintas soluciones resultó necesario establecer una correlación para obtener el valor de DQO de un parámetro electroquímico proporcional a la cantidad de muestra, para estos efectos se midió la carga necesaria para lograr el consumo completo de la materia orgánica en soluciones de valor conocido de DQO.

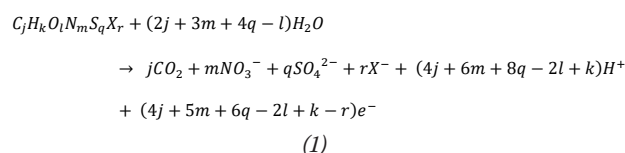
En la **figura 4** se presentan las cronoamperometrías obtenidas durante las electrólisis exhaustivas en capa fina considerando todas las concentraciones indicadas en la metodología experimental. La corriente decae a medida que se consume la materia orgánica, sin embargo a partir de los 200 s las corrientes se mantienen en valores estacionarios distintos a cero debido a la oxidación continua de agua para generar los radicales hidroxilo y posteriormente generar  $\text{O}_2$ . Por lo tanto, el tiempo de 300 segundos es suficiente para el consumo total de la materia orgánica, y este tiempo resulta mayor al valor teórico estimado en la literatura para garantizar electrólisis exhaustiva en condiciones de capa fina<sup>29</sup>. El error asociado a las mediciones llevadas a cabo por triplicado en cada uno de los casos se mantuvo en un valor igual o menor al 5 %, indicando mayor precisión en comparación con la del método tradicional, de 10 %.



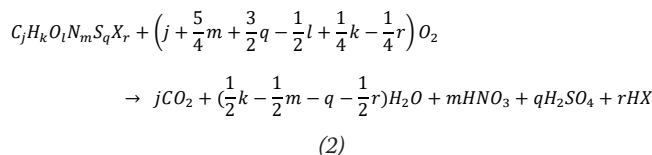
**Figura 4.** Cronoamperometría del ftalato ácido de potasio a 2,0 V para electrólisis exhaustivas en condición de capa fina. Inserto: Ampliación de la zona entre 0 y 10 segundos para visualizar las curvas: (A) 425 (solución madre), (B) 340, (C) 298, (D) 255, (E) 213, (F) 170, (G) 85, (H) 43, (I) 21 y (J) 4 mg/L de ftalato ácido de potasio, respectivamente.

Sobre la base de estos resultados, es posible establecer una relación entre la carga eléctrica y la DQO para construir la curva de calibración, y de esa manera corroborar que el método utilizado tiene aplicabilidad, dada la posibilidad de obtener experimentalmente la DQO de cualquier compuesto utilizando como único parámetro de entrada, la carga obtenida en el proceso de oxidación con el sensor en capa fina.

Los moles de un compuesto orgánico están relacionados con el número de electrones transferidos a través de la siguiente reacción electroquímica genérica (1):



Los moles del compuesto orgánico están también relacionados con los moles de oxígeno mediante la ecuación general para la combustión total (2),



lo cual permite relacionar la concentración del compuesto orgánico con su DQO ( $\text{mg O}_2/\text{L}$ ) según (3):

$$DQO = \vartheta_{O_2} M_{O_2} C_R \quad (3)$$

donde  $\vartheta_{O_2}$  es el coeficiente estequiométrico del  $\text{O}_2$  como reactivo de la ecuación (2),  $M_{O_2}$  su masa molecular ( $\text{mg/mol}$ ) y  $C_R$  la concentración molar del compuesto orgánico ( $\text{mol/L}$ ). Usando luego la ley de Faraday (4),



$$Q = nFVC_R \quad (4)$$

donde  $Q$  es la carga (Coulombios),  $n$  los moles de electrones transferidos,  $F$  la constante de Faraday (96485 C/mol) y  $V$  el volumen de reacción (L). Luego, despejando de (4) la concentración del compuesto orgánico se obtiene (5):

$$C_R = \frac{Q}{nFV} \quad (5)$$

sustituyendo la concentración del compuesto orgánico dada por (5) en (3) se obtiene (6):

$$DQO = \vartheta_{O_2} M_{O_2} \frac{Q}{nFV} \quad (6)$$

pero dado que (7)

$$n = 4\vartheta_{O_2} \quad (7)$$

resulta, finalmente (8):

$$DQO = M_{O_2} \frac{Q}{4FV} \quad (8)$$

o su equivalente (9):

$$Q = \left(\frac{4FV}{M_{O_2}}\right) DQO \quad (9)$$

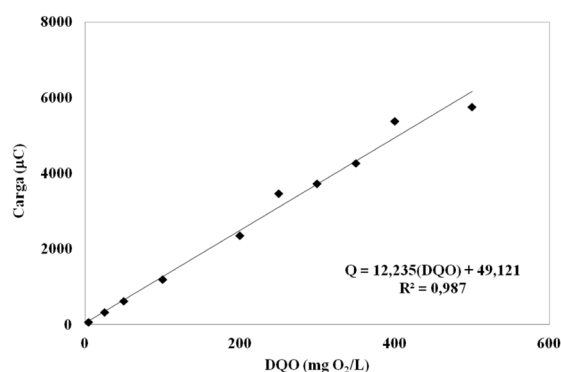
Una vez calculados los valores de DQO del ftalato ácido de potasio a las distintas concentraciones según el método tradicional, y la carga experimental a partir de la integración de la corriente en función de tiempo de las electrólisis en capa fina, se pudo entonces verificar la relación lineal predicha por ecuación 9.

La **figura 5** muestra la relación lineal obtenida entre  $Q$  y DQO, con un factor de correlación  $R^2$  de 0,987 sin observarse tendencia en el análisis de residuales, lo que permitió inferir que a partir de dicha relación resulta posible obtener resultados de la DQO de una muestra desconocida, luego de medir la carga de oxidación total con el método electroquímico en capa fina. El límite de detección se estimó en 1 mg  $O_2/L$  y el de cuantificación en 3,3 mg  $O_2/L$ .

La ecuación obtenida a partir del ajuste lineal de los datos experimentales carga vs. DQO resultó:  $Q=12,235 DQO+49,121$ , la misma se puede comparar con la forma de la correlación hallada estequiométricamente, ecuación (3). En la curva de calibración se obtiene un término independiente, mientras que según (9) dicho término debiera ser cero. La razón de esto es que a lo largo de todo el proceso ocurre evolución de oxígeno, introduciendo por lo tanto un nivel de corriente correspondiente a la velocidad de oxidación del agua, sin que la pendiente de la correlación entre  $Q$  y DQO se vea afectada por ello.

De la ecuación (9) se puede determinar que el valor de la pendiente ( $12,235 \mu C.(mg O_2/L)^{-1}$ ) es igual a  $4FV/M_{O_2}$ , por lo cual, utilizando la constante de Faraday, se puede estimar el volumen de la capa fina en un

valor de 1,01  $\mu L$ , el cual se compara con el hallado experimentalmente en la sección 3.2 (1,06  $\mu L$ ), demostrando así la consistencia del método empleado en las determinaciones. Se destaca que el efecto de los átomos que constituyen a la molécula orgánica inicial, queda reflejado en la magnitud determinada para la carga eléctrica ( $Q$ ), lo único que se requiere es que haya oxidación total de la muestra. Ahora bien, al momento de extender los ensayos de calibración con moléculas que tengan otro tipo de átomos a los indicados en las ecuaciones (1) y (2), la DQO estequiométrica deberá ser calculada usando la ecuación (3), ya que, la misma considera la conservación de materia para la reacción de combustión en el valor que resulte para  $\vartheta_{O_2}$ .



**Figura 5.** Relación carga vs. DQO obtenida para la metodología electroquímica en capa fina durante la oxidación de ftalato ácido de potasio a 2,0 V.

### 3.4. Evaluación del efecto del potencial de determinación de DQO, interferencias por cloruros, compuestos orgánicos modelo y efluente industrial

Una ventaja de trabajar con el método electroquímico es la posibilidad de cambiar las condiciones de operación con la simple variación del potencial. Como se señala en la literatura, a potenciales bajos la oxidación suele ser incompleta, mientras que a mayores potenciales se pueden encontrar condiciones para la oxidación total, pero si el potencial se aumenta en gran cantidad, entonces se favorece la reacción de evolución de oxígeno, disminuyendo de esa forma la eficiencia faradéica para la transferencia de oxígeno a las moléculas orgánicas<sup>20,30,31</sup>.

En la **Tabla 1** se presentan los valores de DQO estequiométricas halladas para la solución patrón de ftalato ácido de potasio (500 mg  $O_2/L$ ), las DQO estimadas mediante la curva de calibración para el método electroquímico propuesto, los valores de DQO estequiométricos para la variación de la concentración de cloruro y de los compuestos orgánicos estudiados según la ecuación (3), así como los porcentajes desviación de los resultados obtenidos con el método electroquímico y el método tradicional respecto a la DQO de la solución patrón empleada.

Se observa que a medida que se incrementa el potencial de oxidación, el error relativo para la determinación de

la DQO se hace más pequeño; esto se corresponde con el planteamiento de que a mayor potencial se tendrá mayor oxidación del H<sub>2</sub>O generando mayor cantidad de radicales hidroxilo, los cuales atacan a la materia orgánica para descomponerla totalmente a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Para un potencial de 2,0 V la desviación obtenida es la menor y los valores de DQO medidos se acercan al valor de comparación, por lo que resulta apropiada para implementar la metodología. Se observa asimismo que las desviaciones asociadas a los potenciales de 1,8 y 1,9 V también son aceptables, indicando de esta forma que a potenciales superiores a 1,8 V el sensor electroquímico garantiza la determinación de la DQO.

En general, cuando se lleva a cabo un proceso de transferencia de oxígeno, existe la posibilidad que se produzcan intermediarios de reacción que puedan retardar el proceso de oxidación o envenenar el electrodo, con lo cual la oxidación no ocurriría de la forma más eficiente, pues en los sitios activos en su superficie no habría suficientes radicales ·OH adsorbidos como para degradar por completo la materia orgánica. Estos intermediarios se pueden eliminar con un simple aumento de potencial, porque de esa manera se propicia la formación de más radicales ·OH que reaccionarán con los compuestos indeseados y a su vez degradarán la materia orgánica.

Por esta razón la oxidación electroquímica resulta exhaustiva a potenciales lo suficientemente positivos, por lo que los diversos experimentos se llevaron a cabo utilizando un potencial de 2,0 V, al cual se conoce que los electrodos de PbO<sub>2</sub>-Bi funcionan eficientemente<sup>20</sup>.

A potenciales más bajos que 1,2 V, existe el riesgo de que el dióxido de plomo se reduzca, y a potenciales más altos se favorece exponencialmente la reacción de evolución de oxígeno, lo cual disminuye significativamente la selectividad para la reacción de oxidación de la materia orgánica.

El método tradicional existente para determinar la DQO presenta diversas limitaciones, ya que es aplicable para efluentes que contengan un valor de DQO superior a 10 mg O<sub>2</sub>/L; el valor máximo que puede determinarse en una muestra sin diluir es por otro lado de 700 mg O<sub>2</sub>/L; la presencia de algunos agentes reductores inorgánicos como los nitritos y sulfuros interfiere en la medición; y el método es muy sensible a las interferencias, principalmente la producidas por los cloruros<sup>3</sup>, haciéndolo inaplicable a concentraciones de iones cloruro mayores a 2000 mg/L.

Se llevó entonces a cabo el estudio de la oxidación de los compuestos en presencia de cloruros a fin de evaluar su interferencia al emplear el método electroquímico de capa fina. Para concentraciones altas de HCl (0,1 y 1 M) se encontró que el cloruro desestabiliza y daña el electrodo de trabajo por disolución, adicionalmente, los cloruros a altas concentraciones presentan adsorción específica muy fuerte y pueden bloquear los sitios activos del electrodo, incluso si provienen de sales como NaCl o KCl (concentraciones superiores a 1 M), ya que pueden además formar complejos aniónicos con el plomo<sup>25,32</sup>.

Para las otras concentraciones de HCl empleadas (ver **Tabla 1**), se observó que la desviación de la DQO medida con respecto a la estequiométrica se hace mayor

**Tabla 1.** DQO determinadas por el método electroquímico en capa fina para elucidar el efecto del potencial aplicado, la interferencia por cloruros, la naturaleza de los compuestos orgánicos presentes en la solución acuosa y un efluente industrial representativo.

	DQO <sub>Estequiométrica</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	DQO <sub>Electroquímico</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	DQO <sub>Tradicional</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	Desviación del método electroquímico (%)	Desviación del método tradicional (%)
<b>Potencial (V)</b>					
1,5	500	98,51	-	80	-
1,6	500	287,53	-	42	-
1,7	500	340,30	-	32	-
1,8	500	467,85	-	6	-
1,9	500	471,76	-	6	-
2,0	500	481,93	-	4	-
<b>[Cl] (M)</b>					
1x10 <sup>-4</sup>	250	248,95	266	0,4	6
1x10 <sup>-3</sup>	250	251,07	274	0,4	10
1x10 <sup>-2</sup>	250	226,15	304	5	22
<b>Compuesto Orgánico</b>					
ácido acético	440	456,88	434	4	1
	147	149,12	139	1	-5
<i>p</i> -metoxifenol	360	370,97	377	3	5
	180	185,02	199	3	11
Naftaleno	276	273,42	269	1	3
	138	137,03	133	-1	-4
<i>p</i> -nitrofenol	180	183,12	192	2	7
	90	94,10	107	5	19
efluente industrial	-	467,76	482	3	10



mientras que aumenta la concentración de cloruro, de igual forma la desviación relativa asociada a dichos valores también aumenta. Sin embargo para los tres casos, dicha desviación puede considerarse aceptable ya que no sobrepasa un 5 %, lo cual se considera representativo pues con el método tradicional en presencia de cloruros, se esperan errores superiores al 10 %. En general, el método electroquímico propuesto resulta aplicable a  $[Cl^-] < 10^{-2} M$ .

En otra serie de ensayos, se llevó a cabo la determinación de la DQO para cuatro compuestos orgánicos distintos y a dos concentraciones, cuyos valores de DQO ( $mg O_2/L$ ) fueron calculados mediante la ecuación (3) siendo: 276 y 138 (naftaleno), 180 y 90 (*p*-nitrofenol), 360 y 180 (*p*-metoxifenol) y 440 y 147 (ácido acético). En líneas generales, se demuestra que la metodología electroquímica es capaz de determinar la DQO para diferentes tipos compuestos orgánicos (ver **Tabla 1**), esto se debe básicamente, a que el principio es la reacción electroquímica de transferencia de oxígeno, pues la formación de radicales hidroxilo hace que la reacción pueda llevarse a cabo para compuestos orgánicos de estructura molecular simple o compleja.

Las desviaciones asociadas al valor de DQO medido indican que el método es confiable, adicionalmente, se evaluó la determinación de la DQO de un efluente de la industria petrolera rico en fenoles y cresoles; la DQO obtenida por el método electroquímico arrojó un valor de 467,76  $mg O_2/L$  y el error con respecto al método tradicional (482  $mg O_2/L$ ) fue de 3 %, lo cual muestra que la metodología reportada en este trabajo resulta satisfactoria.

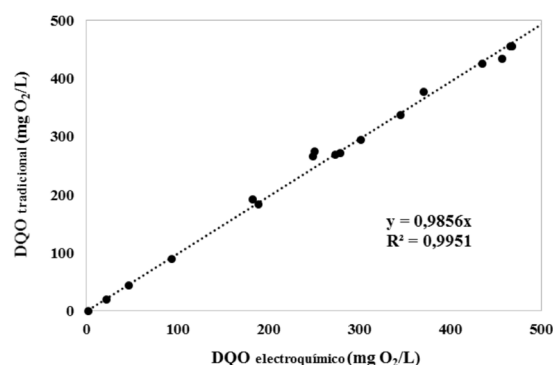
### 3.5. Comparación entre la DQO<sub>electroquímico</sub> y la DQO<sub>tradicional</sub>

En la **figura 6** se presenta una comparación entre los valores obtenidos por el método tradicional y los valores medidos por el método electroquímico en capa fina, se observa una correspondencia apropiada entre las diferentes mediciones consideradas, éstas son las descritas a lo largo del trabajo.

La correspondencia obtenida en la **figura 6** permite validar la propuesta de determinación, ya que el método tradicional está estandarizado y es de amplio uso en diferentes aplicaciones. Sin embargo, según se demuestra en el presente trabajo, el método electroquímico es una mejor alternativa ya que el tiempo de una determinación se reduce de 3 h a 5 min; además la adquisición de datos es automatizada, no depende de la destreza de un operador, la cantidad de muestra a emplear se reduce de ~10 mL a ~1  $\mu L$ , y no se utiliza ningún tipo de compuesto contaminante o peligroso.

Por lo anterior, resulta factible técnicamente, construir un sensor que determine la DQO *in situ* por vía electroquímica empleando condición de capa fina, dado que dicho procedimiento resultó preciso y fácil de implementar. Esto se fundamenta en que la calibración en términos de carga transferida durante el proceso de oxidación total de la materia orgánica en función de la concentración, resultó exitosa arrojando una sensibilidad de 12,235  $\mu C/mg O_2 \cdot L^{-1}$  con factor de correlación

$R^2$  de 0,987, límite de detección de 1  $mg O_2/L$  y límite de cuantificación 3,3  $mg O_2/L$ .



**Figura 6.** Comparación entre las determinaciones de DQO por el método tradicional y el método electroquímico propuesto.

## CONCLUSIÓN

El método electroquímico resultó ser una metodología que arroja resultados satisfactorios para determinar la DQO en soluciones acuosas de compuestos orgánicos, en presencia o ausencia de cloruros. El principio de detección requiere cuantificar la carga durante la reacción de transferencia de oxígeno por generación de radicales hidroxilo en capa fina. El método se probó satisfactoriamente para diferentes tipos de compuestos orgánicos, a varias concentraciones, además de un efluente industrial complejo. Se analizó el efecto de la concentración de HCl, encontrándose que a valores de cloruro  $< 10^{-2} M$  la metodología resulta efectiva. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado obteniendo una precisión (Desviación estándar relativa (DER)) de 5 % y una exactitud (Error relativo (Er)) de: hasta 6 % para el estudio de solución patrón de ftalato ácido de potasio bajo potenciales entre 1,8 y 2,0 V, hasta 5 % para el estudio de iones cloruro, entre 1 y 4 % para los compuestos orgánicos modelo y 3 % para el efluente industrial. Luego de tres determinaciones con el mismo electrodo, bajo las condiciones establecidas, el electrodo de  $PbO_2 - Bi$  comienza a deteriorarse, por lo cual, debe descartarse. El método propuesto en el presente trabajo es capaz de reproducir valores razonablemente exactos y precisos en comparación con los resultados del método tradicional (oxidación con  $H_2SO_4$  y  $K_2Cr_2O_7$ ).

## REFERENCIAS

1. Qiu, J.; Zhang, S.; Zhao, H. Nanostructured  $TiO_2$  photocatalysts for the determination of organic pollutants. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 211-212, 381-388.
2. Zhang, J.; Zhou, B.; Zheng, Q.; Li, J.; Bai, J.; Liu, Y.; Cai, W. Photoelectrocatalytic COD determination method using highly ordered  $TiO_2$  nanotube array. *Water Res.* **2009**, 43 (7), 1986-1992.

3. Greenberg, A. E.; Clesceri, L. S.; Eaton, A. D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Waste Environment Federation: USA, 1992; p 2-38 / 2-42.
4. Bogdanowicz, R.; Czupryniak, J.; Gnyba, M.; Ryl, J.; Ossowski, T.; Sobaszek, M.; Siedlecka, E.M.; Darowicki, K. Amperometric sensing of chemical oxygen demand at glassy carbon and silicon electrodes modified with boron-doped diamond. *Sens. Actuators, B*. **2013**, 189, 30-36.
5. Geerdink, R. B.; Van den Hurk, R.S.; Epema, O. J. Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges. *Anal. Chim. Acta*. **2017**, 961, 1-11.
6. Chen, Y.; Li, H.; Liu, W.; Tu, Y.; Zhang, Y.; Han, W.; Wang, L. Electrochemical degradation of nitrobenzene by anodic oxidation on the constructed TiO<sub>2</sub>-NTs/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> electrode. *Chemosphere*. **2014**, 113, 48-55.
7. Zhang, J.; Chan, X.; Chen, A. Determination of chemical oxygen demand based on photoelectrocatalysis of nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes. *Sens. Actuators, B*. **2016**, 223, 664-670.
8. Liao, J.; Lin, Sh.; Zeng, M.; Yang, Y. A miniature photoelectrochemical sensor based on organic electrochemical transistor for sensitive determination of chemical oxygen demand in wastewaters. *Water Res*. **2016**, 94, 296-304.
9. Lee, K-H.; Ishikawa, T.; Sasaki, S.; Arikawa, Y.; Karube, I. Chemical oxygen demand (COD) sensor using a stopped-flow thin layer electrochemical cell. *Electroanalysis* **1999**, 11 (16), 1172-1179.
10. Lee, K-H.; Ishikawa, T.; McNiven, S.; Nomura, Y.; Hiratsuka, A.; Sasaki, S.; Arikawa, Y.; Karube, I. Evaluation of chemical oxygen demand (COD) based on coulometric determination of electrochemical oxygen demand (EOD) using a surface oxidized copper electrode. *Anal. Chim. Acta*. **1999**, 398 (2-3), 161-171.
11. Li, J.; Li, L.; Zheng, L.; Xian, Y.; Ai, S.; Jin, L. Amperometric determination of chemical oxygen demand with flow injection analysis using F-PbO<sub>2</sub> modified electrode. *Anal. Chim. Acta*. **2005**, 548 (1-2), 199-204.
12. Yang, J.; Chen, J.; Zhou, Y.; Wu, K. A nano-copper electrochemical sensor for sensitive detection of chemical oxygen demand. *Sens. Actuators, B*. **2011**, 153 (1), 78-82.
13. Wang, J.; Li, K.; Chen, Y.; Wang, Y.; Jia, J. Ultrasound electrochemical determination of chemical oxygen demand using boron-doped diamond electrode. *Electrochem. Commun.* **2012**, 18, 51-54.
14. Kondo, T.; Tamura, Y.; Hoshino, M.; Watanabe, T.; Aikawa, T.; Yuasa, M.; Einaga, Y. Direct Determination of Chemical Oxygen Demand by Anodic Decomposition of Organic Compounds at a Diamond Electrode. *Anal. Chem.* **2014**, 86 (16), 8066-8072.
15. Bogdanowicz, R.; Czupryniak, J.; Gnyba, M.; Ryl, J.; Ossowski, T.; Sobaszek, M.; Darowicki, K. Determination of chemical oxygen demand (COD) at borondoped diamond (BDD) sensor by means of amperometric technique. *Chin. J. Anal. Chem.* **2012**, 47, 1117-1120. *Procedia Eng.* 47 ( 2012 ) 1117-1120.
16. Zhou, Y.; Jing, T.; Hao, Q.; Zhou, Y.; Mei, S. A sensitive and environmentally friendly method for determination of chemical oxygen demand using NiCu alloy electrode. *Electrochim. Acta*. **2012**, 74, 165-170.
17. Carchi, T.; Lapo, B.; Alvarado, J.; Espinoza-Montero, P. J.; Llorca, J.; Fernández, L. A nafion film cover to enhance the analytical performance of the CuO/Cu electrochemical sensor for determination of Chemical Oxygen Demand. *Sensors*. **2019**, 19, 669 - 686.
18. Han, H.; Lyu, J.; Zhu, L.; Wang, G.; Ma, Ch.; Ma, H. Fabrication of BN modified Ti/PbO<sub>2</sub> electrodes with tunable hydrophobic characteristics and their electrocatalytic performance. *J. Alloys Compd.* **2020**, 828, 154049-154056.
19. Velichenko, A.; Luk`yanenko, T.; Scmychkova, O.; Dmitrikova, L. Electrosynthesis and catalytic activity of PbO<sub>2</sub>-fluorinated surfactant composites. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2020**, 95 (12), doi:10.1002/jctb.6483
20. Vargas, R.; Borrás, C.; Méndez, D.; Mostany, J.; Scharifker, B.R. Electrochemical oxygen transfer reactions: Electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations and perspectives. *J Solid State Electrochem.* **2016**, 20(4), 875-893.
21. Cifuentes, L.; Flores, D.; Madriz, L.; Vargas, R. Oxidación electroquímica de lambda-dicalotrina sobre electrodos de PbO<sub>2</sub>-Bi. *Quim. Nova*. **2015**, 38 (8), 1009-1013.
22. LaCourse, W.R.; Hsiao, Y.-L.; Johnson, D.C.; Weber, W.H. Electrocatalytic oxidation at electrodeposited bismuth (III)-doped beta-lead dioxide film electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 3714-3719.
23. Li, X.; Pletcher, D.; Walsh, F.C. Electrodeposited lead dioxide coatings. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3879 - 3894.
24. Martínez-Huitle, C.A.; Rodrigo, M. A.; Sirés, I.; Scialdone, O. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 13362-13407.
25. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc: New York, 2001.
26. Vargas, R.; Borrás, C.; Plana, D.; Mostany, J.; Scharifker, B.R. Kinetic study of the electrochemical mineralization of phenols in thin-layer condition. *Electrochim. Acta*. **2010**, 55 (22), 6501-6506.
27. Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed. Wiley-VCH: Nueva York, 2006.
28. Streeter, I.; Wildgoose, G.G.; Shao, L.; Compton, R.G. Cyclic voltammetry on electrode surfaces covered with porous layers: An analysis of electron transfer kinetics at single-walled carbon nanotube modified electrodes. *Sens. Actuator B-Chem.* **2008**, 133, 462 - 466.

29. Hubbard, A. T.; Anson, F. C. The theory and practice of electrochemistry with thin layer cells. In: *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1970; Vol. 4, p. 129.
30. Panizza, M.; Cerisola, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (12), 6541-6569.
31. Comninellis, Ch.; Chen, G. *Electrochemistry for the Environment*. Springer Science+Business Media: New York, 2010.
32. Littauer, E.E.; Shreir, L.L. Anodic oxidation of  $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$  in chloride solutions. *Electrochim. Acta.* **1967**, 12, 465 - 474.

# Estudio del efecto en las propiedades eléctricas y estabilidad térmicas del negro de humo al incorporarlo en una matriz de poliestireno cristal

**<sup>1</sup>F.G. Lugo López, <sup>1</sup>F. Avalos Belmontes, <sup>2</sup>C.J. Cabello Alvarado, <sup>1</sup>A. Oliva Castañeda Facio, <sup>1</sup>A. Sáenz-Galindo\***

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés. C.P. 25280, Saltillo Coahuila, México. <sup>2</sup>CONACYT-Centro de Investigación en Química Aplicada, Enrique Reyna H. No.140, San José de los Cerritos, C.P. 25294, Saltillo Coahuila, México.

*Study of the effect on the electrical properties and thermal stability of carbon black when incorporated into a matrix of crystal polystyrene*

*Estudi de l'efecte en les propietats elèctriques i estabilitat tèrmica del negre de fum al incorporar-lo a una matriu de poliestirè de vidre*

RECEIVED: 26 MAY 2020; REVISED: 16 JULY 2020; ACCEPTED: 18 SEPTEMBER 2020

## SUMMARY

Carbonblack reinforced polystyrene-based compounds were obtained, using ultrasonic energy comparing two ultrasound frequencies: 35 kHz for 20 minutes and 100kHz for 10 minutes, highlighting that the time variation is due to the increase in the reactor frequencies of ultrasound, carbon black concentration: 14, 15, 16, 17 and 18% by weight. In FTIR-ATR characterization, no structural changes were observed at any concentration or by varying the frequency of the ultrasound. Characterization by TGA, it is observed that the compounds with 17 and 18% by weight of carbon black, presented the loss of mass at a higher temperature reaching 400 °C, using both ultrasound frequencies, the results of capacitance are deducing that there is an influence on the frequency of the ultrasound reactor, finding an optimal value when working with an ultrasound frequency of 35 kHz, with the concentration of 17% by weight of carbon black, obtaining 46.6 pF, in the resistivity was obtained  $4.6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , with a conductivity  $2.3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ , when working at a concentration of 18% with a frequency of 100 kHz.

**Keywords:** polystyrene, carbonblack, ultrasound, frequency

## RESUMEN

Se obtuvieron compuestos a base de poliestireno reforzados con negro de humo, empleando energía ultrasónica comparando dos frecuencias de ultrasonido: 35 kHz durante 20 minutos y 100 kHz durante 10 minutos, destacando que la variación del tiempo es debido al incremento en las frecuencias del reactor de ultrasonido, las concentraciones de negro de humo fueron de 14, 15, 16, 17 y 18% en peso. En la caracterización por FTIR (ATR), no se observaron cambios estructurales a ninguna concentración ni variando la frecuencia del ultrasonido. En cuanto a la caracterización por TGA, se observa que los compuestos con 17 y 18% en peso de negro de humo, presentaron la pérdida de masa a mayor temperatura alcanzando los 400°C, empleando ambas frecuencias de ultrasonido. En los resultados de capacitancia se deduce que, existe una influencia de la frecuencia del reactor de ultrasonido, consiguiendo un valor óptimo al trabajar con una frecuencia de ultrasonido de 35kHz, con la concentración de 17% en peso de negro de humo obteniendo 46.6 pF. En cuanto a la resistividad se obtuvo  $4.6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , con una conductividad de  $2.3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ , al trabajar a una concentración del 18% con una frecuencia de 100kHz.

**Palabras clave:** Poliestireno, negro de humo, ultrasonido, frecuencia

\*Corresponding author: [\\*aidesaenz@uadec.edu.mx](mailto:aidesaenz@uadec.edu.mx)



## RESUM

Es van obtenir compostos a base de poliestirè reforçats amb negre de fum, emprant energia ultrasònica comparant dues freqüències d'ultrasò: 35 kHz durant 20 minuts i 100 kHz durant 10 minuts, destacant que la variació del temps és causa de l'increment en les freqüències del reactor de ultrasò, les concentracions de negre de fum van ser de 14, 15, 16, 17 i 18% en pes. En la caracterització per FTIR (ATR), no es van observar canvis estructurals a cap concentració ni variant la freqüència de l'ultrasò. Pel que fa a la caracterització per TGA, s'observa que els compostos amb 17 i 18% en pes de negre de fum, van presentar la pèrdua de massa a major temperatura aconseguint els 400°C, emprant les dues freqüències d'ultrasò. En els resultats de capacitància es dedueix que, hi ha una influència de la freqüència del reactor d'ultrasons, aconseguint un valor òptim al treballar amb una freqüència de ultrasò de 35kHz, amb la concentració de 17% en pes de negre de fum, es obtenint 46.6 pF. Pel que fa a la resistivitat es va obtenir  $4.6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , amb una conductivitat de  $2.3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ , al treballar a una concentració del 18% amb una freqüència de 100kHz.

**Paraules clau:** Poliestirè, negre de fum, ultrasò, freqüència

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, los compuestos poliméricos han adquirido un gran interés debido a las numerosas aplicaciones que presentan en diferentes áreas como es en la electrónica y la medicina. Un material compuesto está conformado por lo menos por dos fases la continua y la fase discontinua. Las fases pueden ser de diferente naturaleza como: cerámicas, metálicas o poliméricas y de diferentes tamaños.

Los polímeros termoplásticos tienen la peculiaridad de ser reprocesados, los cuales se pueden clasificarse de acuerdo con su estructura en amorfos y cristalinos. Según lo que se ha reportado los polímeros termoplásticos amorfos han presentado mejor respuesta a la incorporación de un refuerzo de partículas conductoras, uno de los polímeros que ha sido ampliamente empleado es el poliestireno cristal, debido a sus numerosas aplicaciones.

Uno de los materiales que ha sido ampliamente utilizado como refuerzo es el negro de humo, empleado en neumáticos para mejorar las propiedades mecánicas, es producido mediante la combustión de acetileno, es considerado buen conductor de electricidad y al incorporarlo a una matriz polimérica que sea afín, brinda principalmente propiedades eléctricas<sup>1-3</sup>. Se han realizado numerosos estudios sobre la conductividad que presenta el negro de humo al ser incorporado como refuerzo en una matriz polimérica, una de las investigaciones que se han realizado fue la de Zhou y col., (2018)<sup>4</sup> donde obtuvieron nanocompuestos y compuestos de poliestireno con negro de humo y nanotubos de carbono, los cuales presentaron una

conductividad eléctrica de  $4.86 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ , cabe destacar que las cargas de refuerzo que se incorporaron a la matriz de poliestireno fueron de 3.5 y 10% en peso.

Los polímeros semiconductores se han planteado desde 1977, por diversos investigadores como lo fue en el trabajo realizado por Shirakawa y col., (1977)<sup>5</sup>, donde reportaron un polímero semiconductor, en este mismo año se propuso el concepto de electrónica flexible, la cual consiste en elaborar materiales semiconductores a partir de una matriz polimérica, incorporando partículas conductoras, estas partículas pueden o no ser orgánicas, el material compuesto se les nombra semiconductores orgánicos, debido a que poseen una matriz polimérica, sin embargo son más conocidos como nanomateriales semiconductores. Los semiconductores convencionales son comúnmente de silicio y germanio, una de las desventajas que tienen los polímeros semiconductores es que a medida que aumentan sus propiedades eléctricas se empobrecen sus propiedades mecánicas. Los polímeros semiconductores que presentan mejor aceptación a un refuerzo son aquellos que cuentan con enlaces conjugados<sup>6</sup>, según lo reportado por Wang y col., (2017)<sup>7</sup>, en su revisión bibliográfica sobre polímeros semiconductores. Por otro lado, se han realizado estudios con polímeros de diferente naturaleza química, como lo son los polímeros amorfos y cristalinos, los polímeros amorfos reforzados con partículas conductoras han presentado buenas propiedades de conducción electrónica, debido a que estos no presentan un acomodo de cristales como sucede en el caso de los polímeros cristalinos, que al ser enfriados el acomodo de los cristales limitan la conducción eléctrica, en la revisión bibliográfica realizada por De Prieto y col., (2016)<sup>8</sup>, se destaca que debido al buen transporte de electrones, los polímeros semiconductores, son ampliamente utilizados en diversas aplicaciones electrónicas, como lo son sensores, capacitores, diodos y hasta celdas solares. Un factor muy importante para la obtención de un material compuesto es la dispersión del refuerzo o aditivos, hasta la fecha se han reportado diferentes métodos de mezclado, como lo son: manuales, mecánicos y ultrasónicos, estos últimos, pueden ser de baja o alta frecuencia. Uno de los métodos óptimos para la dispersión de partículas es el método de sonicación, este depende directamente de la frecuencia a la que se trabaje, este método es adecuado para dispersión de partículas tanto micrométricas, así como nanométricas, Cabello y col. (2019)<sup>9</sup>.

En esta investigación se estudiaron las propiedades eléctricas y térmicas de los compuestos de PS/negro de humo, evaluando como influyen las diferentes concentraciones de negro de humo dentro en el PS. En este trabajo se realizaron los compuestos a dos frecuencias diferentes las cuales fueron de 35kHz y 100kHz para evaluar si la dispersión es un factor importante en el cambio térmicas y eléctricas, así como también ver el comportamiento a las diferentes concentraciones 14,15, 16, 17 y 18%.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se elaboraron compuestos a base de PS con negro de humo a diferentes concentraciones 14, 15, 16, 17 y 18% en peso empleando dos diferentes frecuencias de ultrasonido de 35 kHz y 100 kHz, se pesaron 20g de PS cristal, los cuales se disolvieron en 20ml de tolueno, una vez disuelto el PS se le agregó negro de humo a diferentes concentraciones: 14,15,16,17 y 18%, sometiendo las diferentes mezclas en un baño de ultrasonido de la marca VWR el cual trabaja a una frecuencia de 35kHz durante 20 minutos. La segunda serie se llevó a cabo aplicando ultrasonido de alta frecuencia 100kHz durante 10min, una vez ya dispersadas las partículas en la matriz polimérica, se vaciaron en moldes de vidrio, se pusieron a secar en una estufa carbolite a una temperatura de 110 °C durante un día. Las películas se elaboraron en una prensa de la marca Phimodelo 0230H-X4A, empleando un molde con un precalentamiento de 10 min. Se trabajó a una temperatura de 230 °C con una carga de 17 Ton durante 15min, después se introdujo en una segunda prensa para su enfriamiento durante 10 min, obteniendo películas de 7.5 x 7.5cm. Las películas fueron elaboradas de estas dimensiones para realización de las mediciones de resistividad en un electrómetro, este instrumento proporciona una lectura más precisa a comparación de un multímetro convencional.

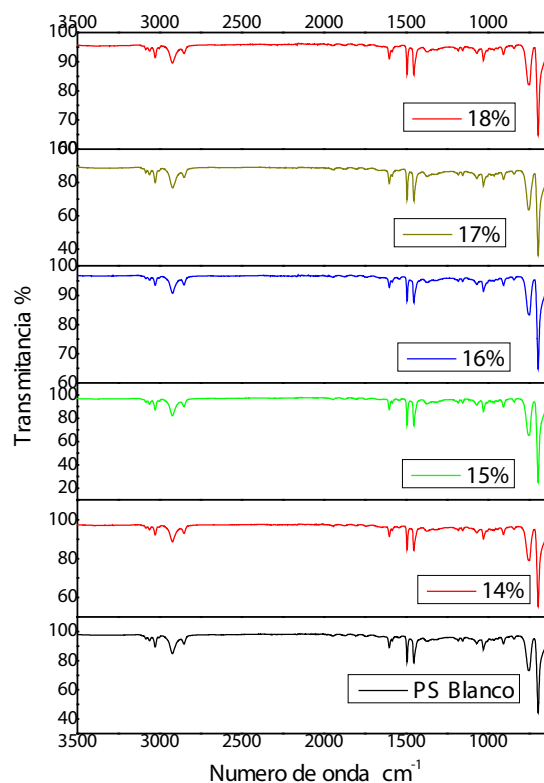
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Espectroscopía FTIR

#### Compuestos obtenidos a 35 kHz

En la Figura 1, se observan los espectros de FTIR (ATR) de los compuestos a base de PS, empleando 14, 15, 16, 17 y 18% de peso de negro de humo, observando las bandas características del PS, en el cual se muestran las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas, así como las vibraciones de flexión de  $\text{CH}_2$ , las vibraciones y el estiramiento característico del anillo aromático C-C y vibración de estiramiento del plano del anillo de benceno las cuales son características del poliestireno. Para la concentración del 14 y 15% a una frecuencia de 35 KHz se muestran las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de  $-\text{CH}_2$  a  $2921 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que para la concentración del 16 y 17% hubo una pequeña variación a  $2920 \text{ cm}^{-1}$  del  $\text{CH}_2$ , se observa que no hubo cambios a nivel estructural, destacando la estructura del PS, definiendo que la concentración de negro de humo no interviene químicamente en la matriz polimérica de PS. Ma y col. (2019)<sup>10</sup>, reportaron resultados muy semejantes en un estudio sobre compuestos de PS/Negro de humo, donde elaboraron compuestos mediante polimerización por adición, la cual la realizaron a condiciones de 320 rpm a  $60^\circ\text{C}$  en 20 minutos, las concentraciones de negro de humo que utilizaron fueron de 0.1%, 0.2%, 0.3% y 0.4%, mediante FT-IR determinaron las bandas características del PS, en  $3024 \text{ cm}^{-1}$  encontraron las bandas características del C-H, mientras que en  $2920 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2850 \text{ cm}^{-1}$  se apreciaron las bandas características del CH y  $\text{CH}_2$ , observaron

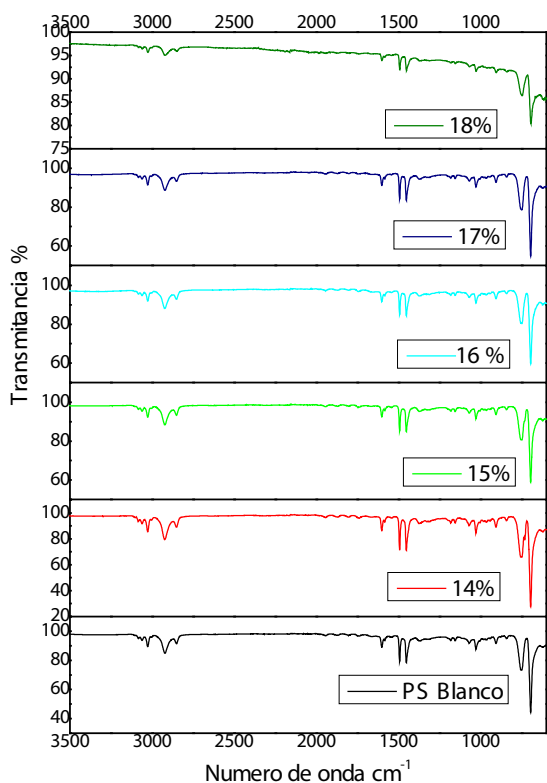
también las bandas  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1493 \text{ cm}^{-1}$  y  $1441 \text{ cm}^{-1}$  perteneciente al anillo aromático así como también las bandas de  $696 \text{ cm}^{-1}$  y  $757 \text{ cm}^{-1}$  pertenecientes al benceno mono sustituido C, realizando una comparación con nuestros resultados se puede concluir de manera general que el porcentaje de negro de humo no afecta de manera estructural al PS.



**Figura 1.** Espectros de FTIR (ATR) de compuestos de PS con negro de humo como refuerzo a 14, 15, 16, 17 y 18% en peso, obtenidos empleando radiación de ultrasonido a 35 kHz.

#### Compuestos obtenidos a 100 kHz

En la Figura 2, se muestran los espectros de FTIR (ATR) de los compuestos de PS con 14, 15, 16, 17 y 18% en peso de negro de humo, así como el PS sin negro de humo, mostrando las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de  $-\text{CH}_2$  a  $2922 \text{ cm}^{-1}$ , las vibraciones de flexión de  $-\text{CH}_2$  a  $1452 \text{ cm}^{-1}$  y  $1493 \text{ cm}^{-1}$  para el 14% y 17% siendo  $1492 \text{ cm}^{-1}$ , las vibraciones de los enlaces C-C en  $1601 \text{ cm}^{-1}$  y  $3026 \text{ cm}^{-1}$ , las bandas características del  $-\text{CH}$  se mostraron en  $695$  y  $748 \text{ cm}^{-1}$  y las bandas en  $693 \text{ cm}^{-1}$  para  $-\text{CH}$ . En el 2019, Ma y colaboradores<sup>10</sup> realizaron compuestos de PS/Negro por medio de polimerización en suspensión de estireno trabajando con concentraciones menores de negro de humo: 0.2, 0.3, 0.4 y 3% en peso, encontrando resultados de espectroscopia de FTIR (ATR), similares a los de esta investigación, donde se demuestra que la incorporación del negro de humo, como reforzante no afecta la estructura química del PS.



**Figura 2.** Espectros de FTIR(ATR) de compuestos de PS con negro de humo como refuerzo a 14, 15, 16, 17 y 18% en peso, obtenidos empleando radiación de ultrasonido a 100 kHz.

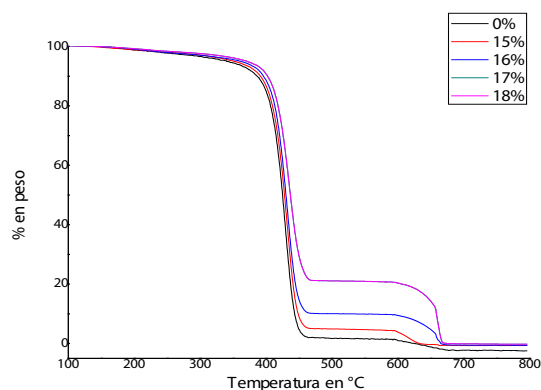
### Análisis Térmicos TGA

#### Compuestos a base de PS con negro de humo obtenidos a 35 kHz

Conforme se fue aumentando la concentración de negro de humo como refuerzo, se presente un comportamiento muy similar al blanco, es decir la degradación térmica de descomposición no presentó una variante importante.

Con la adición de diferentes cargas de refuerzo no se observa influencia significativa en la temperatura de degradación, debido a que tiene un comportamiento muy semejante a las diferentes concentraciones de negro de humo, por ejemplo para la concentración del 15% en peso la pérdida de masa que comenzó a efectuar a partir de los 401 °C, para la concentración del 16% fue a partir de 403°C y para el 18% la pérdida de masa se efectuó a los 413°C observando que no efectúa una variación en la estabilidad térmica de los compuestos de PS/Negro de humo. Comparado con otros métodos para la obtención de compuestos, donde sí se ha presentado una diferencia en la estabilidad térmica como lo fue el trabajo realizado por Hou y col. (2018)<sup>11</sup> que por medio de polimerización *in-situ*, obtuvieron compuestos de PS con negro de humo, en el cual funcionalizaron con ácido cítrico, el refuerzo para lograr una buena dispersión de las partículas lo cual también contribuyó a una variación de la estabilidad térmica de los compuestos que realizaron. En la Figura 3, se presenta el gráfico de los termogramas donde se presenta que las

temperaturas de degradación no se ven afectadas con la adición del refuerzo.

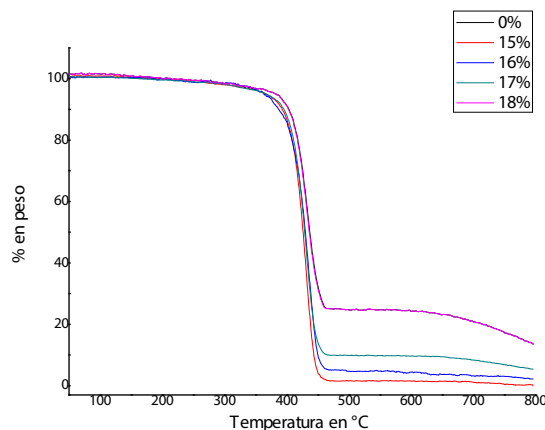


**Figura 3.** Termogramas de compuestos de PS con negro de humo como refuerzo a 15, 16, 17 y 18% en peso, obtenidos empleando radiación de ultrasonido a 35 kHz.

#### Compuestos a base de PS con negro de humo obtenidos a 100 kHz

En la Figura 4, se presenta el termograma de los compuestos obtenidos a base de PS con 15, 16, 17 y 18% en peso de negro de humo, se observó que para la concentración del 15% la temperatura de degradación se presenta a los 398 °C, mientras que para la concentración del 16% la degradación de las cadenas poliméricas de PS se efectúa a partir de los 406 °C, para la concentración del 17% la pérdida de masa se efectúa a partir de los 403 °C y para el 18% la degradación del compuesto inicio a los 406 °C observando que no hay cambio alguno en la estabilidad térmica a ninguna de las concentraciones manejadas en la presente investigación.

Se concluye que los compuestos realizados con negro de humo a diferentes frecuencias de 35 y 100 kHz no hay influencia en la frecuencia empleada, el cambio en su estabilidad térmica debido a que presentan un comportamiento térmico muy semejante a las diferentes cantidades de refuerzo, deduciendo que la frecuencia no es un factor influyente en las propiedades térmicas finales así como también el porcentaje de refuerzo de negro de humo no influye en las propiedades térmicas del compuestos de PS con negro de humo.



**Figura 4.** Termogramas de compuestos de PS con negro de humo como refuerzo a 14, 15, 16, 17 y 18% en peso, obtenidos empleando radiación de ultrasonido a 100 kHz.

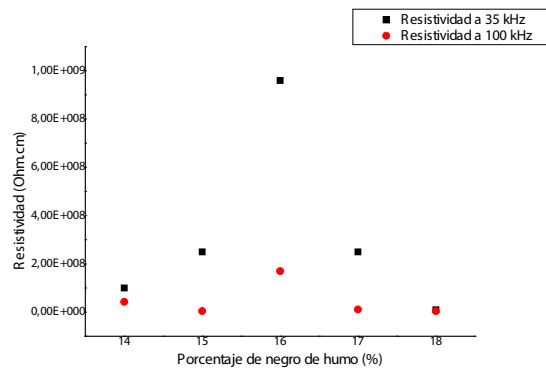
En la Tabla 1 se observa a las temperaturas máximas de degradación, de los compuestos obtenidos a las dos diferentes frecuencias 35 y 100 kHz, observando que para el blanco de PS se da a los 421°C, la pérdida de masa máxima registrada a más alta temperatura para los compuestos a 35 kHz es para la concentración del 18% la cual ocurrió a los 431°C, mientras que para los compuestos a 100 kHz fue para la concentración del 16% la cual se efectuó a los 437°C.

**Tabla 1.** DTG de los compuestos de PS con negro de humo a 15, 16, 17 y 18%, empleando frecuencias de ultrasonido de 35 y 100 kHz.

Concentración de negro de humo (%) en peso	DTG de compuestos a 35 kHz	DTG de compuestos a 100 kHz
0	421	421
15	427	436
16	427	437
17	431	427
18	431	429

### Mediciones de Resistividad

Se realizaron mediciones con el electrómetro Keithley, donde se determinó la resistividad de los compuestos a base de PS con negro de humo como reforzante, las probetas analizadas fueron de 7.5 x 7.5 cm con un espesor de 2 mm, teniendo un volumen de 5.62 cm cada película. Para la obtención de la medición de resistividad, se depositó la película dentro de un electrodo donde se hizo circular una corriente y un voltaje, para la película de 14% circuló una corriente de 20 mA (miliamper) y un voltaje de 2 V (volts), 16% 5V y 20 mA, y para el 18% fue de 5V y 20 m, cabe destacar que también se midió el blanco de PS, en la tabla 2 se observan las mediciones a diferentes concentraciones, así como en la Figura 5, se presentan la gráficas, observando el comportamiento que tiene la resistividad a diferentes concentraciones tanto para los compuestos obtenido a una frecuencia de sonicación de 35kHz como para los obtenidos a 100 kHz, en la gráfica se observa claramente la variación de resistividad eléctrica que tuvieron los compuestos a diferentes concentraciones de negro de humo, para la concentración del 14% en peso se presenta una mejora significativa, disminuyendo el valor de resistencia eléctrica reduciéndose a la mitad, presentando un valor de  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  comparándolo con el blanco de PS, que presente un valor de resistividad de  $4.3 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ . Sin embargo, los mejores valores de disminución de resistividad se presentaron a concentraciones más altas, obteniendo el valor de resistividad más bajo para la concentración del 18% en peso del negro de humo, el cual fue de  $9 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  tanto para los compuestos realizados a 100 kHz y 35 kHz, determinando que la resistividad disminuye conforme aumenta el contenido de carga de negro de humo (Figura 5).



**Figura 5.** Gráfica de resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) de los compuestos de PS con negro de humo a 14, 15, 16, 17 y 18%, empleando frecuencias de ultrasonido de 35 y 100 kHz.

**Tabla 2.** Valores de resistividad a diferentes de compuestos de PS con negro de humo a 14, 15, 16, 17 y 18% en peso, empleando frecuencias de ultrasonido de 35 y 100 kHz.

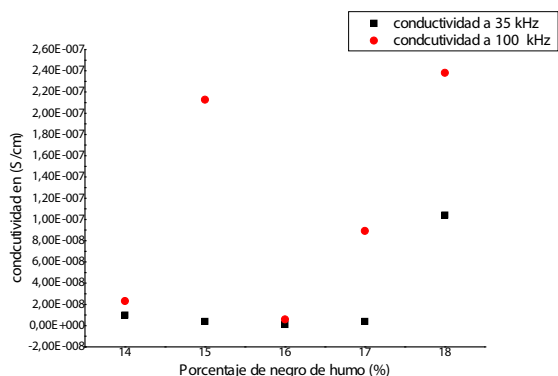
Porcentaje de concentración negro de humo (%) en peso	Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) a sonicación 35 kHz	Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) a sonicación a 100 kHz
0	$4.3 \times 10^{15}$	$4.3 \times 10^{15}$
14	$1 \times 10^8$	$1.3 \times 10^7$
15	$2.5 \times 10^8$	$4.7 \times 10^6$
16	$9.6 \times 10^6$	$1.7 \times 10^8$
17	$2.5 \times 10^7$	$1.12 \times 10^7$
18	$9 \times 10^6$	$4.2 \times 10^6$

### Mediciones Conductividad Eléctrica

Para el cálculo de la conductividad se utilizaron los valores medidos con el electrómetro y se aplicó la siguiente fórmula  $\sigma = 1/\rho$ , donde la letra  $\sigma$  sigma representa la conductividad que está en unidades S/cm (siemens/centímetro) y  $\rho$  la resistividad que está en unidades de  $\Omega \cdot \text{cm}$  (ohm/centímetro), en la Figura 6, se observan los valores de conductividad a los diferentes compuesto a base de PS empleando las diferentes concentraciones de negro de humo, 14, 15, 16 17 y 18% en peso, se observa el comportamiento que presentó la conductividad conforme se aumentó la concentración de negro de humo como reforzante, indicando que los compuestos realizados a mayor sonicación presentaron mayores valores de conductividad; esto se debe a que las partículas son mejor dispersadas conforme aumenta la frecuencia de ultrasonido, para la concentración del 18% en peso, hubo un aumento de conductividad de  $2.38 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ , lo cual es un valor muy favorable comparado con el blanco de PS que presento un valor de conductividad de  $2.3 \times 10^{-16} \text{ S/cm}$ . Otros estudios realizados por investigadores, como lo fue el trabajo de Zhou y col. (2018)<sup>4</sup> reportaron los resultados de conductividades de compuestos con PS y con un 10% en peso de negro de humo obteniendo una conductividad de  $62.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ , los cuales son valores muy cercanos a los obtenidos en el presente trabajo. De acuerdo a lo



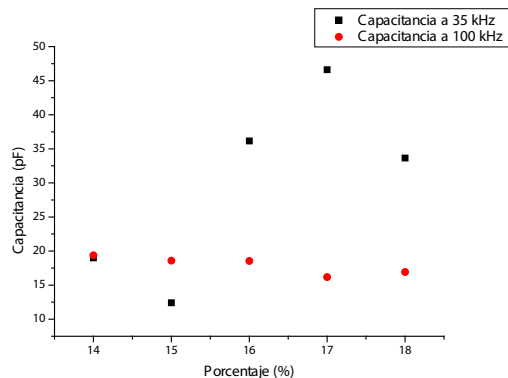
anterior podemos concluir que el porcentaje del negro de humo como refuerzo, así como la dispersión en la distribución dentro de la matriz polimérica son factores determinantes que afectan directamente en los valores de conductividad eléctrica<sup>12</sup>.



**Figura 6.** Gráfica de conductividad (S/cm) de los compuestos de PS con negro de humo a 14, 15, 16, 17 y 18%, empleando frecuencias de ultrasonido de 35 y 100 kHz.

### Mediciones Capacitancia

Las mediciones de capacitancia se realizaron con un medidor de Keysight, los compuestos a base de PS con negro de humo, como refuerzo, que presentaron mediciones más altos valores de capacitancia fueron los realizados a una sonicación de 35 kHz, lo cual indica que son favorables para utilizarlos en aplicaciones de almacenamiento de energía eléctrica, exhibiendo la lectura más alta con la concentración de 17% presentando 46.6 pF, en la Figura 7, se muestra la gráfica de las mediciones de capacitancia tanto para los compuestos de 35 kHz, como para los compuestos de 100 kHz donde se observa claramente que las mediciones más altas de capacitancia se presenta en la frecuencia de 35 kHz, los valores de capacitancia que presento el blanco de PS fue de 11 pF el cual es un valor muy bajo debido a que es un polímero no conductor, conforme se fue adicionando el refuerzo de negro de humo, fueron aumentando los valores de capacitancia como por ejemplo para los compuestos realizados a una sonicación de 100 kHz fue aumentando gradualmente presentando un valor máximo de 18 pF para la concentración del 16%, pero para los compuestos realizados a una sonicación de 35 kHz, se obtuvieron valores más altos presentando valores de 19 pF para la concentración del 14% y para la concentración del 17% se presentó un valor excepcional el cual fue de 46 pF, siendo el más alto medido para los compuestos realizados de PS con negro de humo, después de este valor fue disminuyendo gradualmente la capacitancia, se deduce que en cuanto a propiedades capacitivas la percolación se presentó en 17% para los compuestos realizados a 35 kHz.



**Figura 7.** Gráfica de capacitancia (pF) de los compuestos de PS con negro de humo a 14, 15, 16, 17 y 18%, empleando frecuencias de ultrasonido de 35 y 100 kHz.

## CONCLUSIÓN

Tomando en cuenta, los resultados obtenidos, referente a la obtención de compuestos a base de PS con negro de humo a diferentes concentraciones 14, 15, 16, 17 y 18% empleando ultrasonido de alta y baja frecuencia, se concluye que en los resultados de espectroscopía de FT-IR, no se observa un cambio estructural, en cuanto a los resultados de TGA muestran que la pérdida de masa más importante se encontró en un rango de 398 °C a 406 °C, es decir la influencia de la frecuencias del ultrasonido no fue incidente en la estabilidad térmica del material compuesto, en cuanto a la resistividad disminuyó significativamente presentando un valor de resistividad de  $4.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  para el refuerzo del 18% para el compuesto realizado a una sonicación de 100 kHz, mientras que la conductividad mejoró significativamente arrojando valores de  $2.3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ , en cuanto a las mediciones de capacitancia se obtuvieron mejores valores a 35 kHz, para el refuerzo del 17% obteniendo un valor de 46.6 pF lo cual es un aumento considerable comparado con el blanco de poliestireno que presenta un valor de 12.4 pF.

## AGRADECIMIENTO

Se agradece al apoyo del CONACYT por la beca otorgada, así como a la Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, así mismo nuestros agradecimientos al CONACYT por el apoyo brindado a través del proyecto SEP-CONACYT Ciencia Básica 2017-2018, CB2017-2018 A1-S-44977.

## REFERENCIAS CUIDA ESPACIOS

- Hua, X., Mu, Qua., Y, P., & Dirk W. Conductivity of Poly(methyl methacrylate)/Polystyrene/Carbon Black and Poly(ethyl methacrylate)/Polystyrene/Carbon Black Ternary Composite Films. *Chinese Journal of Polymerscience*, **2019**, 38, 288–297.

2. Farfán, J. R., Hernández-López, S., Martínez-Barrera, G., Camacho-López, M. A., & Vigueras Santiago, E. Electrical characterization of polystyrene-carbon black composites. *Physica Status Solidi (c)*, **2005** 2(10), 3762–3765.
3. Brigandi, P. J., Cogen, J. M., & Pearson, R. A. Electrically conductive multiphase polymer blend carbon-based composites. *Polymer Engineering & Science*, **2013**, 54(1), 1–16.
4. Zhou, S., Hrymak, A., & Kamal, M. Effect of Hybrid Carbon Fillers on the Electrical and Morphological Properties of Polystyrene Nanocomposites in Microinjection Molding. *Nanomaterials*, **2018**, 8(10), 779.
5. Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578.
6. Huang, J., Li, Q., Bao, Y., & Wu, C. Preparation of raspberry-like polystyrene/carbon black composite microspheres via  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Colloid and Polymer Science*, **2008**, 287(1), 37–43.
7. Wang, G.-J. N., Gasperini, A., & Bao, Z. Stretchable Polymer Semiconductors for Plastic Electronics. *Advanced Electronic Materials*, **2018**, 4(2), 1700429.
8. Di Pietro, R., Nasrallah, I., Carpenter, J., Gann, E., Kölln, L. S., Thomsen, L., Neher, D. **2016**. Coulomb Enhanced Charge Transport in Semicrystalline Polymer Semiconductors. *Advanced Functional Materials*, 26(44), 8011–8022.
9. Cabello, C., Andrade, M., Pérez, M., Cadenas, G., Cortés, D., Bartolo, P., Ávila, C., Cruz, V and Zepeda, A. Graphene Nanoplatelets Modified with Amino-Groups by Ultrasonic Radiation of Variable Frequency for Potential Adsorption of Uremic Toxins. *MDPI*, **2019**, 1261(9).
10. Ma, R., Tang, W., Hu, P., & Chen, T. Fabrication of Low-density Heat-Resistance Polystyrene/Carbon Black Composite Microspheres Used as Hydraulic Fracturing Proppant. *Materials Express*, **2019**, 9(2), 150–158.
11. Hou, Y., Zhao, T., Shi, Y., Fan, J., Zheng, R., Zhang, Y., & Gu, Q. Surface modification of carbon black to facilitate suspension polymerization of styrene and carbon black. *Journal of Applied Polymer Science*, **2018**, 135(25), 46387.
12. Wang, Y., Shi, H., & Han, Z. Higher electrical conductivity of carbon black/polystyrene composites by selective localization of carbon black. *International Conference on Electrical Materials and Power Equipment*, **2017**, 150080.

# Development of a medicated nail lacquer for onychomycosis treatment

Z. Perez Rodriguez<sup>1\*</sup>, Z. Rodriguez Negrin<sup>1</sup>, O. Alvarez<sup>1</sup>, R. Medina Marrero<sup>1</sup>, Y. Rodríguez-Rodríguez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Bioactivos Químicos (CBQ). Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 1/2, Santa Clara, Villa Clara, Cuba. CP. 54830. <sup>2</sup>Instituto Tecnológico de Santo Domingo (INTEC). Dirección: Avenida de Los Próceres #49, Los Jardines del Norte 10602, Santo Domingo, República Dominicana.

*Desarrollo de una laca de uñas medicinal para el tratamiento de la onicomicosis*

*Desenvolupament d'una laca d'ungles medicinal per al tractament de la onicomicosi*

RECEIVED: 5 JUNE 2020; REVISED: 23 SEPTEMBER 2020; ACCEPTED: 28 SEPTEMBER 2020

## SUMMARY

Fungal infections of the hands and feet are one of the most common infections in humans. Dermatophytes, yeasts and molds are the three main fungi that affect the skin, which can cause onychomycosis. In this research, a medicated lacquer was developed to treat fungal infections of the nails, that is onychomycosis, which has less toxicity than oral treatments. In addition, a spectrophotometric technique was developed and validated for the quantification of furvina<sup>®</sup> in lacquer, using 2-bromo-5-(2-bromo-2-nitrovinyl)-furan (furvina) at 0.25 % as Active Pharmaceutical Ingredient. This formulation proved to be active against *Candida albicans* strain ATCC 10231. Besides, an UV/vis spectrophotometric analytic technique with maximum absorption at 372 nm was developed and validated. This method was specific, precise, accurate and linear in the range of (1-5) mg/L. The detection and quantification limits for this technique were 0,1116 mg/L and 0,1460 mg/L, respectively.

**Keywords:** Furvina; Medical nail lacquer; Onychomycosis; Spectrophotometric Method; Validation

## RESUMEN

Las infecciones fúngicas de las manos y los pies son una de las infecciones más comunes en los humanos. Dermatofitos, levaduras y mohos son los tres principales hongos que afectan a la piel, los cuales pueden causar la onicomicosis. En esta investigación se desarrolló una laca medicinal para tratar las infecciones fúngicas de las uñas, es decir, la onicomicosis, que tiene menos toxicidad que los tratamientos orales. Además, se de-

sarrolló y validó una técnica espectrofotométrica para la cuantificación de la furvina<sup>®</sup> en la laca, utilizando 2-bromo-5-(2-bromo-2-nitrovinil)-furano (furvina) al 0,25 % como ingrediente farmacéutico activo donde su máximo de absorción fue de 372 nm. Este método resultó ser específico, preciso, veraz y lineal en el rango de (1-5) mg/L. Los límites de detección y cuantificación de esta técnica fueron de 0,1116 mg/L y 0,1460 mg/L, respectivamente. Este formulado demostró ser activo contra la cepa ATCC 10231 de *Candida albicans*.

**Palabras clave:** Furvina<sup>®</sup>; laca de uñas medicinal; onicomicosis; método espectrofotométrico; validación

## RESUM

Les infeccions fúngiques de les mans i els peus són una de les infeccions més comunes en els humans. Dermatòfits, llevats i floridures són els tres principals fongs que afecten la pell, els quals poden causar la onicomicosi. En aquesta investigació es va desenvolupar una laca medicinal per tractar les infeccions fúngiques de les ungles, és a dir, la onicomicosi, que té menys toxicitat que els tractaments orals. A més, es va desenvolupar i va validar una tècnica espectrofotomètrica per a la quantificació de la furvina<sup>®</sup> a la laca, utilitzant 2-brom-5-(2-brom-2-nitrovinil)-furà (furvina) al 0,25% com a ingredient farmacèutic actiu on el seu màxim d'absorció va ser de 372 nm. Aquest mètode va resultar ser específic, precís, veraç i lineal en el rang de (1-5)

\*Corresponding author: \*zperez@uclv.edu.cu

mg/L. Els límits de detecció i quantificació d'aquesta tècnica van ser de 0,1116 mg/L i 0,1460 mg/L, respectivament. Aquest formulat va ser actiu contra la soca ATCC 10231 de *Candida albicans*.

**Paraules clau:** Furvina<sup>®</sup>; laca d'ungles medicinal; onicomicosi; mètode espectrofotomètric; validació

## 1. INTRODUCTION

Advances in drug discovery and development have led to an enormous increase in the time, efforts and money, but they have not culminated in an increase in new drug approvals. In this sense, a series of several previous steps should be completed before being approved for sale in the pharmaceutical market. These steps include drug discovery and target validation, Preclinical testing, Investigational new drug application filing, phase 1 clinical studies, phase 2 clinical studies, phase 3 clinical studies, new drug application filing, Prescription Drug User Fee Amendments (PDUFA) <sup>1-3</sup> date and decision, and Phase 4 clinical studies; although in different countries more or fewer steps for sale approval can be included. Other important factors are related to the type of medical formulation, which is centered on the action mechanism of each component, implying that its approbation for commercialization may be more or less easy <sup>4,5</sup>.

Fungal infections of the hands and feet are one of the most common infections in humans. Dermatophytes, yeasts and molds are the three main fungi that affect the skin, which can cause onychomycosis and affect 2–18,5 % of the world's population. In 2003 the Achilles project showed a prevalence of onychomycosis of 27 % in Europe, whereas studies in the United States of America showed a prevalence of 13,8 % <sup>6-8</sup>. Although there are no reports about the incidence of this disease in the Direction of medical records and health statistics of the Ministry of Public Health, its incidence in Cuba is well appreciated.

There are many oral antifungal agents that have been used to treat fingernail and toenail fungal infections, but they have several disadvantages such as toxicity and longer treatment periods <sup>9</sup>. Consequently, pharmaceutical companies have begun to develop nail lacquers containing different active pharmaceutical ingredients to treat this disease due to their lower toxicity and shorter treatment periods as ciclochem 8% (Ferrer), ciclopirox isdin (Isdin), serra 8% (Serra Pamies), miclast 8% (Pierre Fabre), and onytec 8% (Almirall).

In this sense, the Centro de Bioactivos Químicos (CBQ), Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas (UCLV), Cuba, has been developing topical formulations for this disease. These products have 2-bromo-5-(2-bromo-2-nitrovinyl)-furan (Furvina<sup>®</sup>) <sup>10</sup> as the Active Pharmaceutical Ingredient (API), which has broad antimicrobial spectrum and it is used in different formulations as an antifungal and antibacterial agent <sup>11,12</sup>.

The aim of the present work was to develop a new medical nail lacquer using low concentrations of Furvina<sup>®</sup> an active pharmaceutical ingredient that retained its

activity against onychomycosis pathogens. In addition, a spectrophotometric method was developed and validated for the quantification of this API in order to evaluate the purity of the formulated lacquer.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Apparatus

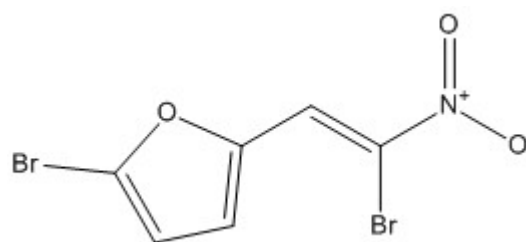
The main instruments used were a Genesys UV/VIS spectrophotometer with one-cm matched quartz cells (model Thermo), an electronic balance (Sartorius CP 225) and an Ultrasonic bath (BRANSON 5510). The absorption spectra of the reference and test solutions were carried out in quartz cells (one cm) over the range of (200 - 400) nm.

### 2.2 Reagents

The bulk sample of lacquers was gifted by Suchel Camacho S.A and Furvina<sup>®</sup> was a product of the Centro de Bioactivos Químicos (CBQ). Furvina<sup>®</sup> standard (99,73 % purity) was produced in CBQ. Acetone and all other analytical grade reagents were purchased from Merck Millipore, Germany.

### 2.3 Samples

Furvina, an active pharmaceutical ingredient, is an efficient antimicrobial agent with broad-spectrum activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria, yeasts and filamentous fungi. Furvina is currently in medical use in Cuba, being marketed as Dermofural<sup>®</sup> <sup>13</sup> ointment for human skin treatment and as Furvinol<sup>®</sup> <sup>14</sup> for veterinary use. The Chemical Structure of furvina is shown in Figure 1.



**Figure 1.** Chemical Structure of furvina

The medicated nail lacquer was prepared using 2-bromo-5-(2-bromo-2-nitrovinyl) furan (Furvina<sup>®</sup>) as an API at 0,25 % and lacquer at 99,75 % as a pharmaceutical vehicle. The mixture was placed in an ultrasonic bath for 10 min to achieve its complete dissolution.

The antifungal activity of the medicated nail lacquer was assessed by the agar diffusion method <sup>15-17</sup>. Wells were punctured using a sterile cork borer from Sabouraud dextrose agar, previously seeded with *Candida albicans* ATCC 10231 as a test organism. Wells were filled with 15  $\mu$ L of the medicated nail lacquer, whereas wells containing all formulation ingredients except the API served as controls. The diameter of inhibition was determined after 48 h of incubation at 30 °C.



## 2.4 Method Development

The active pharmaceutical ingredient furvina in other matrices has been quantified by various analytical techniques such as UV/VIS spectrophotometry, High-performance liquid chromatography (HPLC) and Gas chromatography (GC) <sup>11,12,18-21</sup>. Taking into account the existing technical arrangement in our center and previous studies for the quantification of this API, a UV/vis spectrophotometric method for its quantification in a lacquer is proposed to be developed due to its practicability. It also considers the environment, equipment maintenance, its operating costs and depreciation, as well as the training of technicians and specialists.

### Selection of the analytical wavelength to determine Furvina in the medicated nail lacquer

The medicated nail lacquer was scanned in the range of (200 - 400) nm wavelengths in order to obtain the maximum absorbance.

### Selection of the analytical concentration range and preparation of calibration curves

Different aliquots from the medicated nail lacquer stock solution were pipetted into 5 mL volumetric flasks to obtain different standard solutions of the medicated nail lacquer. The absorbance of each concentration was measured three times in different days to obtain the calibration curve at 372 nm.

## 2.5 Method validation

The analytical method for quantification of Furvina in the medicated nail lacquer was validated according to the guidelines of The British Pharmacopoeia <sup>22</sup>, the International Conference on Harmonization (ICH) <sup>23</sup> and *Centro para el Control Estatal de la Calidad de los Medicamentos (CECMED)* (in Spanish) <sup>24,25</sup>. The validation parameters selected were: specificity, linearity, veracity, intermedia precision, limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ).

The medicated nail lacquer was dissolved in acetone due to its solubility in this solvent, which was used during the validation process.

### Specificity

The evaluation of the specificity of this method was carried out according to the following procedure: medicated nail lacquer ingredients except API (i.e. lacquer) were dissolved in acetone, each in a different flask, taking this as a reagent blank. A medicated nail lacquer solution was prepared in parallel. Aliquots from the above solutions were placed in a spectrophotometer and the corresponding spectra were registered in the range of (200 - 400) nm to determine whether the method was specific for quantifying Furvina in the medicated nail lacquer <sup>24</sup>.

### Linearity

Standard solutions of Furvina were prepared at five concentrations (1, 2, 3, 4 and 5 mg/L), and the corresponding absorbance values were determined in triplicate at 372 nm in three different days. The obtained results

were used to evaluate the linearity of the method by means of different recognized tests <sup>26,27</sup>.

### Limit of Detection (LOD) and Limit of Quantification (LOQ)

The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were determined according to the method of extrapolation to zero, described by the Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria (AESI in Spanish) <sup>28</sup>. See equations 1 and 2.

$$LOD = \frac{\bar{y}_{bl} * 3S_{bl}}{b\sqrt{n}} \quad (1)$$

$$LOQ = \frac{\bar{y}_{bl} * 10S_{bl}}{b\sqrt{n}} \quad (2)$$

Where:

$S_{bl}$ : the standard deviation of the analytical response,

$b$ : the slope of the dynamic linear range,

$\bar{y}_{bl}$ : the intercept of the straight line between  $Abs_{(average)}$  vs  $c(mg/L)$

$n$ : number of concentrations studied.

### Precision in terms of Repeatability and Intermediate Precision

#### Repeatability

Three medicated nail lacquer solutions with different levels of Furvina concentrations were prepared to evaluate the repeatability of the method. Six replicates of each concentration were measured under homogeneous conditions of analysis. After that, the mean concentration, standard deviation and the coefficient of variation of repeatability ( $CV_r$ ) were calculated.

#### Intermediate Precision

The intermediate precision (within-laboratory variation) was determined by three analysts on the same day, using the same concentration levels as previously described. Then, the standard deviation ( $S_{between/analysts}$ ), the coefficient of variation between analysts ( $CV_{between/analysts}$ ), theoretical variation coefficient according to Horwitz (Horwitz CV%) and the statistician Cochran (C) were calculated for the evaluation of this test.

#### Veracity

The veracity of the method for the recovery test was determined according to the following procedure. Nine solutions of references with known concentrations were prepared at 3 mg/L (this concentration is located at an intermediate point of the calibration curve). The average value found was compared with the expected value for each case, through the calculation of recovery <sup>29</sup>. See equation 3.

$$\frac{\bar{C}_X}{C_{THEOR}} = \frac{R}{100\%} \quad (3)$$

Where:

$C_X$ : Experimental mean concentration  
 $C_{THEOR}$ : Theoretical concentration or expected value.  
 R: regained value obtained.

A hypothesis test was performed using Student's  $t$ -distribution, raising the null hypothesis:

$H_0$ :  $R_m=100$ , and as an alternative hypothesis:

$H_1$ :  $R_m \neq 100$ , to show whether or recovered medium obtained was not significantly different from 100; for this expression is used: See equation 4

$$t_{exp} = \frac{|100 - R_m| \sqrt{n}}{CV} \quad (4)$$

Where:

$R_m$  = % average recovery

$n$  = number of determinations

$CV$  = coefficient of variation % recovery.

The experimental value of  $t$  is compared with the value of the table  $t$ ,  $t_{[(1-\alpha), (n-1)]}$ , where:

$\alpha = 0.05$ .

In assessing the truthfulness, the following criteria were considered:

- If the average recovery value was in the range of  $97\% < R_m < 103\%$ , it was considered statistically equal to  $C_{THEOR}$  and consequently the method was accurate.
- If the value of  $t_{exp} < t_{tab}$ , there were no significant differences between  $R_m$  100 and a good veracity of the method was established.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Microbiologic evaluation of the pharmaceutical preparation

Figure 2 shows the activity of the medicated nail lacquer having Furvina as an API against *Candida albicans* ATCC 10231. It can be appreciated that the medicated nail lacquer (left plates) had stronger antifungal activity than the lacquer (right plates) against the test organism, which indicates that the API retained its activity in this formulation. The activity shown by the solvent (right plates) is not surprising as long as the antimicrobial activity of formulate is well known<sup>30</sup>.



**Figure 2.** Evaluation of formulate against *Candida albicans*. The left and right plates show the activity of the formulate (lacquer + furvina) and lacquer, respectively

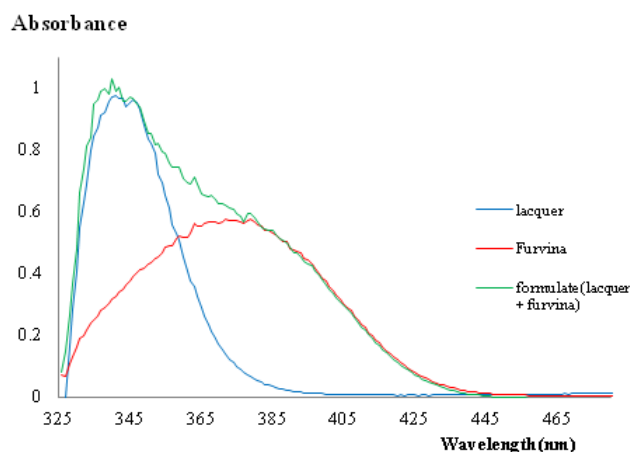
### 3.2 Selection of the Analytical Wavelength

The solution containing 0,04 mg/L of Furvina was prepared and scanned over the range of (300- 500) nm using acetone as a blank in the UV/vis spectrophotometer. The wavelength chosen was 372 nm, as this is the wavelength where furvina and the transparent lacquer show maximum and minimum absorptions, respectively.

### 3.3 Validation

#### Specificity

Furvina samples and lacquer were each dissolved in acetone in different flasks, using acetone as blank. A scan was performed from (300-500) nm in order to determine whether the method was specific and able of quantifying Furvina in the medicated nail lacquer<sup>31</sup>. It was shown that the formulation components do not interfere with Furvina determination because their absorbance maxima are at lower wavelengths than that of Furvina (Figure 3).



**Figure 3.** UV/vis spectrum of a medicated nail lacquer sample and each of its components ( $\lambda_{max} = 372nm$ )

#### Linearity

The results about the linearity test for a Furvina range of (1-5) mg/L versus the corresponding absorbance are shown in table 1. For this concentration range, the lineal equation of the corresponding straight line was  $Abs = 0,0675c(furvina) - 0,0013$ , which had a high value of the correlation coefficient ( $R^2$ ) equal to 0,9947. The method also met all the criteria evaluated, indicating that the analytical technique is linear (see table 1). In this sense, there is a high correlation between absorbance and concentration of Furvina (observed values of  $r$  and  $R^2$ ). Furthermore, the angular coefficient ( $n$ ) value of 1,0429 indicates that the slope is cut at an angle of 45 degrees.

The quality coefficient is a new chemometric tool used by several researchers<sup>24,26,28</sup> to evaluate the linearity of calibration curves<sup>32</sup>. The quality coefficient determined is lower than the maximum threshold which confirms that there is a high correlation between the variables Abs and concentration.

**Table 1:** Results of the linearity test to determine Furvina at 372 nm, through a spectrophotometric method within the concentration range of (1– 5) mg/L.

Parameter	Experimental value	Acceptance requirements
Number of data (n)	45	-
Linearity range (mg/L)	1-5	-
Correlation coefficient (r)	0,9973	r ≥ 0,99
Coefficient of determination (R <sup>2</sup> )	0,9947	r <sup>2</sup> ≥ 0,98
Angular coefficient (n)	1,0429	0,9-1,1
Slope (b)	0,0675	-
Intercept (a)	-0,0013	-
Confidence interval of (a)	-0,0063 a 0,0037	containing at 0
Confidence interval of (b)	0,0660 a 0,0690	it is different from 0
Relative standard deviation of the slope of the regression line (Sb <sub>rel</sub> )	0,97 %	Sb <sub>rel</sub> ≤ 2 %
Coefficient of variation of response factors CV <sub>f</sub> (%)	3,92 %	CV <sub>f</sub> ≤ 5 %
F-Fisher test	8048,88 50	F > F <sub>critical</sub>
Quality coefficient (QC)	3,51 %	QC ≤ 5 %

#### Limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ)

The limit of detection (LOD) and limit of quantification which represents the sensitivity of the proposed method were determined. The LOD value obtained was 0,0386 mg/L and the LOQ value obtained was 0,1576 mg/L, which indicates the high sensitivity of the proposed method.

#### Precision (repeatability and intermediate precision)

Table 2 shows the values of the repeatability at different levels. The coefficient of variation CV (%) obtained for each concentration level was lower than 3 %. This result is acceptable for physical-chemical tests. Therefore, the method is precise in terms of repeatability<sup>24</sup>.

**Table 2.** Experimental values of the repeatability test at low, medium and high concentration levels.

Concentration level	Low c(Furvina) mg/L	Medium c(Furvina) mg/L	High c(Furvina) mg/L
Average	1,0168	3,0933	5,0637
Standard deviation	0,00765	0,00811	0,00811
C.V %	0,75	0,26	0,16

The results obtained for the study of intermediate precision of Furvina concentration, based on 18 determinations at low, medium and high concentration levels by three different analysts using the experimental technique UV/vis are shown in Table 3.

On the other hand, tables 3, 4 and 5 show the results of the furvina concentration obtained for the intermediate precision study, based on 18 determinations by three analysts, on the same day, using the UV/VIS

spectrophotometric technique, at low, medium and high concentration levels.

**Table 3.** Values of a sample analyzed by different analysts at low concentration levels.

Concentration level	Analyst 1	Analyst 2	Analyst 3
Average	1,0168	1,0662	1,2020
Standard deviation	0,00765	0,00765	0,01115
C.V %	0,75	0,72	0,93

Analysis of the intermediate precision and calculations made for the coefficients of variation between analysts and Horwitz revealed that CV%<sub>(between analysts)</sub> 9,16 < 15,85 CV%<sub>(Horwitz)</sub>; therefore, the method is considered to be of acceptable precision by this criterion. Comparison of the F values obtained from ANOVA shows that F<sub>calculated</sub> 685,61 > 3,68 F<sub>tabulated</sub> and as CV%<sub>(among analysts)</sub> 0,38 < 14,46 CV%<sub>(Horwitz)</sub>, the method is also considered accurate. Comparison of the calculated and tabulated Cochran's C value shows that C<sub>calculated</sub> 0,515 < 0,707 C<sub>tabulated</sub>; consequently, the variation of the method is considered equal for all three analysts and, this is a criterion that supports the intermediate precision of the method at low concentration levels.

**Table 4.** Values of a sample analyzed by different analysts at medium concentration levels.

Concentration level	Analyst 1	Analyst 2	Analyst 3
Average	3,0933	2,9896	2,9254
Standard deviation	0,00811	0,00811	0,01115
C.V %	0,26	0,27	0,38

Analysis of the intermediate precision and calculations made for the coefficients of variation between analysts and Horwitz revealed that CV%<sub>(between analysts)</sub> 4,88 < 13,61 CV%<sub>(Horwitz)</sub>; therefore, the method is considered to be of acceptable precision by this criterion. Comparison of the F values obtained from ANOVA shows that F<sub>calculated</sub> 504,57 > 3,68 F<sub>tabulated</sub> and as CV%<sub>(among analysts)</sub> 4,88 < 13,61 CV%<sub>(Horwitz)</sub>, the method is also considered accurate. Comparison of the calculated and tabulated Cochran's C value shows that C<sub>calculated</sub> 0,257 < 0,707 C<sub>tabulated</sub>; consequently, the variation of the method is considered equal for all three analysts and, this is a criterion that supports the intermediate precision of the method at medium concentration levels.

**Table 5.** Values of a sample analyzed by different analysts at high concentration levels.

Concentration level	Analyst 1	Analyst 2	Analyst 3
Average	5,0637	4,9501	5,0464
Standard deviation	0,00811	0,01115	0,01210
C.V %	0,16	0,23	0,24

Analysis of the intermediate precision and calculations made for the coefficients of variation between analysts

and Horwitz revealed that  $CV\%_{(\text{between analysts})} 2,72 < 12,60$   $CV\%_{(\text{Horwitz})}$ ; therefore, the method is considered to be of acceptable precision by this criterion. Comparison of the F values obtained from ANOVA shows that  $F_{\text{calculated}} 200,33 > 3,68 F_{\text{tabulated}}$  and as  $CV\%_{(\text{among analysts})} 2,72 < 12,60 CV\%_{(\text{Horwitz})}$ , the method is also considered accurate. Comparison of the calculated and tabulated Cochran's C value shows that  $C_{\text{calculated}} 0,435 < 0,707 C_{\text{tabulated}}$ ; consequently, the variation of the method is considered equal for all three analysts and, this is a criterion that supports the intermediate precision of the method at high concentration levels.

Considering the 3 levels of furvina concentration and analyst's variations an acceptable precision was obtained in all cases as the coefficients of variation of repeatability for each analyst were less than 3 %.

### Veracity

The evaluation of the veracity of this method by repetitive analysis of a reference solution is shown in Table 6.

**Table 6.** Veracity of a solution of medicated nail lacquer using furvina standard of known concentration (3 mg/L).

Parameters	Conc, mg/L	Acceptance criterion
Experimental average concentration	2,9965	
Known concentration $C_{\text{THEOR}}$	3	
Average value of the % recovered Rm	99,88	97- 103 %
CV recovered (%)	0,25	
$t_{\text{exp}}$	1,3984	
$t_{(9-1;0.05)}$	1,8595	

The percentage of recovery was in the range of 97-103 %, which is reported as an acceptable criterion for this parameter<sup>33</sup>. The value of the statistic t-Student was lower than the t-tabulated ( $t_{\text{tab}}$ ) for a 95 % confidence level. This guarantees the veracity of the method, which is supported by no significant differences between the average experimental and expected values. These results confirm that the UV/vis method for determining Furvina® is reliable under the conditions studied.

The results of the validation parameters showed that the proposed method was simple, economic, sensitive, precise, reliable, and consequently, can be used for quantification of Furvina® in the medicated nail lacquer.

## 4. CONCLUSIONS

A new formulation for onychomycosis treatment using Furvina® as an API was developed and proved to be active against *Candida albicans*. Also, the UV/vis spectrophotometric method developed for quantification of Furvina® in the lacquer was simple, economic, sensitive, linear, precise and reliable. The proposed method was based on the light absorption in the UV/vis region using acetone as a solvent and a maximum absorbance at 372 nm. It was linear in the Furvina

concentration range of (1-5) µg/mL and showed a Limit of Detection (LOD) and Limit of Quantification (LOQ) of 0,0382 µg/mL and 0,1576 µg/mL, respectively. The results obtained in terms of intermediate precision and truthfulness showed that the method has good precision and veracity.

## ACKNOWLEDGEMENT

Financial support of Centro de Bioactivos Químicos (Project 9687) is acknowledged. The authors would also like to thank MsC. Amalia Maria Calvo (Head of Quality Control Laboratory, CBQ) for her valuable help.

## REFERENCES

- Mullin, T. M. & Barton, J. L. US Prescription Drug User Fee Act (PDUFA): An Introduction for the Pharmaceutical Physician. *Pharmaceut. Med.* **31**, 7–12 (2017).
- Barlas, S. Drug Companies Breathe Easier As PDUFA VI Heads for Approval. *Pharm. Ther.* **42**, 357 (2017).
- Hamel, M. B., Darrow, J. J., Avorn, J. & Kesselheim, A. S. Health Law, Ethics, and Human Rights Speed, Safety, and Industry Funding-From PDUFA I to PDUFA VI. *Engl J Med* **377**, 2278–2286 (2017).
- Dickson, M., Medicine, J. G.-D. & 2009, U. The cost of new drug discovery and development. *Discov. Med.* **4**, 172–179 (2009).
- Dickson, M. & Gagnon, J. P. Key factors in the rising cost of new drug discovery and development. *Nat. Rev. | Drug Discov.* **3**, 1–7 (2004).
- Cutrín-Gómez, E., Conde-Penedo, A., Anguiano-Igea, S., Luis Gómez-Amoza, J. & Otero-Espinar, F. J. Optimization of Drug Permeation from 8% Ciclopirox Cyclodextrin/Poloxamer-Soluble Polypseudorotaxane-Based Nail Lacquers. *Pharmaceutics* **12**, 231 (2020).
- Baswan, S. *et al.* Understanding the formidable nail barrier: A review of the nail microstructure, composition and diseases. *Mycoses* **60**, 284–295 (2017).
- Queller, J. N. & Bhatia, N. The Dermatologist's Approach to Onychomycosis. *J. Fungi* **1**, 1 (2015).
- Elewski, B. & Tavakkol, A. Safety and tolerability of oral antifungal agents in the treatment of fungal nail disease: a proven reality. *Ther. Clin. Risk Manag.* **1**, 299 (2005).
- Furvina. PubChem.
- Perez-Rodríguez, Z. *et al.* Development of a New Formulation for Onychomycosis Treatment Using Furvina® as an Active Pharmaceutical Ingredient: Modeling Natural Environments Development of a New Formulation for Onychomycosis Treatment Using Furvina® as an Active Pharmaceutical Ingr. *Springer, Cham* 191–203 (2019). doi:10.1007/978-3-030-04233-2\_17
- Perez Rodríguez, Z. Estudio químico-farmacéutico de una tintura con furvina® para el tratamiento



- de la onicomicosis. *Facultad de Química y Farmacia* (Universidad Central de Las Villas, 2015).
13. Urquijo, A. G. Dermofural ointment (0.15 %) as an antibacterial of local use in a burned patient. *Medicentro Electrónica* **21**, 253–256 (2017).
  14. González Ferrer, L. S. & Samé Pérez, A. M. Diseño y validación de un método espectrofotométrico para el control de la calidad del furvinol. *Rev. Cuba. Farm.* **47**, 446–454 (2013).
  15. Morales-Moreno, Y. & Medina-Marrero, R. Actividad in vitro de furvina frente a bacterias Gram negativas multirresistentes. *Rev. CENIC* **45**, 45–50 (2014).
  16. Díaz, M. D. *et al.* Furvina (G-1). Efectividad in vitro sobre Microorganismos Aislados de Infecciones Dérmicas en Caninos. *Rev. Investig. Vet. del Peru* **27**, 595–606 (2016).
  17. Soares De Sousa Porto, P. A. & Rogers, W. *The influence of signaling molecules on biofilm formation and antimicrobial resistance.* (2015).
  18. Caraballosa-Noa, I. M. *et al.* Validación y cálculo de la incertidumbre del resultado de la técnica cromatográfica para determinar G-1 y MBr en lotes de Furvina. *Rev. Cuba. Química* **28**, 818–833 (2016).
  19. Caraballosa Noa, Ii., Calvo, A. & Basilio de La Torre, J. Desarrollo, validación y cálculo de la incertidumbre del resultado de la técnica cromatográfica para determinar G-1 y MBr en lotes de Furvina. *Rev. Cuba. Química* **28**, 818–833 (2016).
  20. Mediavilla, A., Flórez, J. & García-Lobo, J. Farmacología de las enfermedades infecciosas: principios generales, selección y asociaciones de antibióticos. *Farmacol. humana* 1061–1083 (1997).
  21. Fabbretti, A., Brandi, L. & Petrelli, D. The antibiotic Furvina® targets the P-site of 30S ribosomal subunits and inhibits translation initiation displaying start codon bias. *Nucleic Acids Res.* **40**, 10366–10374 (2012).
  22. British Pharmacopoeia. British Pharmacopoeia 2009. **39**, 418–420 (2009).
  23. Liu, J. P. & Chow, S. C. Design and Analysis of Clinical Trials—Revised and Expanded. in (2013).
  24. Medicamentos, C. para el C. E. de la C. de los. Regulación No. 41-2007: Validación de métodos analíticos. *Ámbito Regul.* (2007).
  25. Martínez, L. & Farmacia, E. S. Centro para el control estatal de la calidad de los medicamentos requisitos regulatorios para los medicamentos antimicrobianos. *Rev. Cuba. Farm.* **31**, 199–205 (1997).
  26. Gomes, G. C. & Salgado, H. R. N. Validation of UV Spectrophotometric method for determination of Lomefloxacin in Pharmaceutical Dosage Form. *Acta Farm. Bonaer.* **24**, 406 (2005).
  27. Castro Cels, M., Gascón Fora, S., Pujol Forn, M., Sanc Roca, J. M. & Vicente Plas, L. *Validación de métodos analíticos. Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria.* (1989).
  28. Ylla, M. *Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria (AEFI). Industria farmacéutica: Equipos, procesos y tecnología. dialnet.unirioja.* es 84–86 (2001).
  29. M., P. R. Desarrollo y validación de técnicas analíticas por HPLC y SQV, para determinar el contenido de UC-244. *Licenciatura en Química* (Universidad Central Marta Abreu de las Villas, 2008).
  30. Castelli, M., Cozzi, M., López, S. & Derita, M. Búsqueda de agentes conservantes a partir de productos naturales bioactivos. 63–67 (2009).
  31. Scher, R. K., Nakamura, N. & Tavakkol, A. Luliconazole: a review of a new antifungal agent for the topical treatment of onychomycosis. *Mycoses* **57**, 389–393 (2014).
  32. De Beer, J., Naert, C. & Deconinck, E. The quality coefficient as performance assessment parameter of straight line calibration curves in relationship with the number of calibration points. *Accredit. Qual. Assur.* **17**, 265–274 (2012).
  33. González, A. G. & Ngeles Herrador, M. A. A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. *TrAC Trends Anal. Chem.* **26**, 227–238 (2007).

# Influence of *Moringa oleifera* biodiesel-diesel blend on combustion, performance and emissions in a diesel engine

Y. Díaz Domínguez<sup>1</sup>, M. Rondón Macías<sup>1</sup>, D. Tabío García<sup>1</sup>, E. Ahmed Melo-Espinosa<sup>2</sup>, E. Fernández Santana<sup>1</sup>, R. Piloto-Rodríguez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemical Engineering, Universidad Tecnológica de La Habana José A. Echeverría, Cujae, 19390, La Habana, Cuba. <sup>2</sup>Center of Studies for Renewable Energies, Universidad Tecnológica de La Habana José A. Echeverría Cujae, 19390, La Habana, Cuba.

*Influencia de la mezcla diesel-biodiesel de Moringa oleifera en la combustión, rendimiento y emisiones de un motor diesel*

*Influència de la barreja dièsel-biodièsel de Moringa oleifera a la combustió, rendiment i emissions d'un motor dièsel*

RECEIVED: 5 JUNE 2020; REVISED: 27 JULY 2020; ACCEPTED: 6 OCTOBER 2020

## SUMMARY

Biofuels as alternatives to fossil-based conventional fuels have been considered as a get-away strategy that could partially address some of the environmental concerns. The combustion of biomass-derived liquid fuels such as biodiesel has gained significant importance in practical combustion systems such as diesel engines. The aims of this study were to investigate combustion, performance, and exhaust emissions by using *Moringa oleifera* biodiesel-diesel blend (B10) as fuel substitutes for a four-stroke single cylinder engine with direct injection. The physicochemical properties of *Moringa oleifera* methyl esters and its blend fully matched with the ASTM D6751 and EN 14214 standards. The experimental results revealed an earlier start of combustion and shorter ignition delay for B10 as compared to diesel, whereas the general profile of the rate of heat release diagram is quite similar for both fuels. Engine performance test results showed an increase of the brake specific fuel consumption and the exhaust gas temperature when B10 was used; however, brake thermal efficiency decreased. The carbon monoxide (CO) emission for B10 was found 13.08% lower than diesel fuel, but NO<sub>x</sub> concentrations slightly increased by 7.20%. The *Moringa oleifera* biodiesel-diesel blend (B10) can replace diesel fuel without modifying engines to reduce dependency on fossil fuels.

**Keywords:** *Moringa oleifera*, ultrasound, biodiesel, combustion, engine performance, exhausts emissions

## RESUMEN

Los biocombustibles como alternativas a los combustibles fósiles convencionales se han considerado una estrategia de escape que podría abordar principalmente algunas de las preocupaciones ambientales. La combustión de combustibles líquidos derivados de la biomasa como el biodiesel, ha ganado importancia significativa en sistemas prácticos de combustión como el motor diesel. Los objetivos del estudio fueron investigar la combustión, el rendimiento y las emisiones de escape en un motor de cuatro tiempos, mono-cilindro con inyección directa que usa la mezcla diesel-biodiesel de *Moringa oleifera* (B10) como combustible sustituto. Las propiedades físico-químicas de los ésteres metílicos de *Moringa oleifera* y su mezcla se corresponden con los estándares ASTM D6751 y EN 14214. Los resultados experimentales evidenciaron un inicio más temprano de la combustión y un tiempo de retardo de la ignición más corto para B10 comparado con el diesel, mientras que el perfil general del diagrama de velocidad de calor liberado es bastante parecido para ambos combustibles. Las pruebas de rendimiento del motor mostraron un incremento del consumo específico de combustible y de la temperatura de los gases de escape cuando se utilizó B10, sin embargo, la eficiencia térmica disminuyó. Las emisiones de monóxido de carbono (CO) para

\*Corresponding author: [ydiaz@quimica.cujae.edu.cu](mailto:ydiaz@quimica.cujae.edu.cu)

B10 fueron 13,08% menores respecto al diesel, pero las concentraciones de NOx se incrementaron ligeramente en 7,20%. La mezcla diesel-biodiesel de *Moringa oleifera* (B10) puede sustituir al combustible diesel sin modificar los motores para reducir la dependencia de los combustibles fósiles.

**Palabras clave:** *Moringa oleifera*, ultrasonido, biodiesel, combustión, rendimiento de motor, emisiones de escape.

## RESUM

Els biocombustibles com alternatives als combustibles fòssils convencionals s'han considerat una estratègia d'escapament que podria abordar principalment algunes de les preocupacions ambientals. La combustió de combustibles líquids derivats de la biomassa com el biodièsel, ha guanyat importància significativa en sistemes pràctics de combustió com el motor dièsel. Els objectius del estudi van ser investigar la combustió, el rendiment i les emissions d'escapament en un motor de quatre temps, mono-cilindre amb injecció directa que fa servir la barreja dièsel-biodièsel de *Moringa oleifera* (B10) com a combustible substituït. Les propietats físicoquímiques dels èsters metàl·lics de *Moringa oleifera* i la seva barreja es corresponen amb els estàndards ASTM D6751 i EN 14214. Els resultats experimentals van evidenciar un inici més primerenc de la combustió i un temps de retard de la ignició més curt per B10 comparat amb el dièsel, mentre que el perfil general del diagrama de velocitat de calor alliberada és bastant semblant per a tots dos combustibles. Les proves de rendiment del motor van mostrar un increment del consum específic de combustible i de la temperatura dels gasos d'escapament quan es va utilitzar B10, però, l'eficiència tèrmica va disminuir. Les emissions de monòxid de carboni (CO) per B10 van ser 13,08% menors respecte el dièsel, però les concentracions de NOx es van incrementar lleugerament en 7,20%. La barreja diesel-biodièsel de *Moringa oleifera* (B10) pot substituir el combustible dièsel sense modificar els motors per reduir la dependència dels combustibles fòssils.

**Paraules clau:** *Moringa oleifera*, ultrasons, biodièsel, combustió, rendiment de motor, emissions d'escapament.

## NOMENCLATURE

KV	kinematic viscosity
D	density
CP	cloud point
PP	pour point
CFPP	cold filter plugging point
FP	flash point (FP)
HV	heating value
ASTM	American Society for testing and Materials
CN	cetane number

soc	start of combustion
ID	ignition delay
ROHR	rate of heat release
B10	10% biodiesel + 90% diesel
MOME	<i>Moringa oleifera</i> methyl esters
FFA	free fatty acids
ANNs	artificial neural network
TDC	top dead center
NOx	oxides of nitrogen
CO	carbon monoxide
BSFC	Brake Specific Fuel Consumption
BTE	Brake Thermal Efficiency
EGT	Exhaust gas temperature
CAD	Crank angle degrees
soi	start of injection
FAME	fatty acid methyl esters

## INTRODUCTION

The primary catalyst of any country's socio-economic development is energy <sup>1</sup>. Fossil fuel has been a major source of energy production since many years now <sup>2</sup>. Various sectors require energy from sources like wood, coal, petroleum, nuclear power, solar and wind. For instance, industry, transport, agriculture, domestic sector, etc. Currently, more than 80% of the world's energy demand is covered by fossil fuels <sup>1</sup>. In addition, these energy resources are not evenly distributed around the world; it is more concentrated in some countries than others. Therefore, countries not having these resources are forced to import crude oil, thereby encountering challenges such as foreign exchange crisis <sup>2</sup>. Fossil fuels are non-renewable sources of energy and their growing utilization has resulted in global warming and climate change <sup>3</sup>. To compete with this critical situation, many researches have been conducted to find alternatives to fossil fuels for eco-friendly substitute <sup>1</sup>.

Biofuels as alternatives to fossil-based conventional fuels have been considered as a get-away strategy that could partially address some of the environmental concerns <sup>3</sup>. Biodiesel is one of the alternatives to fossil diesel <sup>4</sup>. The combustion of biomass derived liquid fuels such as biodiesel has gained significant importance in practical combustion systems such as diesel engines. An understanding of the physical and chemical processes occurring during their combustion, especially those which significantly influence thermal efficiency and the formation of pollutants is important for the development of better alternatives <sup>5</sup>.

Biodiesel is defined as a mixture of mono alkyl esters of long chain fatty acids whose molecular composition changes according to the feedstock used for the fuel synthesis <sup>6</sup>. Biodiesel can be blended with diesel fuel in different proportions <sup>6</sup> and has shown great potential as a blend with conventional transportation fuel in diesel engines, requiring no modification of the engine and low influence on its performance <sup>7</sup>. It is reported that the fuel properties, for example kinematic viscosity (KV), density (D), cloud point (CP), pour point (PP), cold filter plugging point (CFPP) and flash point (FP) increase with blending ratio either linearly or exponen-

tially as applicable and heating value (HV) decreases with blending ratio <sup>6</sup>.

The main sources for biodiesel production are the oils from palm, soybean, rapeseed, sunflower, coconut, peanut, *Jatropha curcas*, neem and animal tallow <sup>6</sup>. However, according to several reports, *Moringa oleifera* Lam. is an oilseed crop with potential for biodiesel production <sup>8-13</sup>. The tree is indigenous of the Western and sub-Himalayan lands, India, Pakistan, Asia Minor, Africa and Arabia. The oil produced from the seed kernel of *Moringa oleifera* is golden yellow and contains high amount of oleic acid, approximately 75% <sup>14</sup>.

The most remarkable property of biodiesel derived from *Moringa oleifera* oil is the high cetane number (CN) of approximately 67, which is one of the highest reported for biodiesel <sup>8,10,11</sup>. The ester profile of *Moringa oleifera* oil differs of other common vegetable oils used as biodiesel feedstocks, influencing fuel properties. It may also be noted that oils with high oleic acid content could positively influence fuel properties <sup>11,15,16</sup>. Differences in molecular structure influence the physical and chemical processes occurring during the atomization, vaporization and combustion of the fuel after it is injected into the combustion chamber. These differences lead to distinctive patterns in fuel rates of energy release and pollutant formation from various molecules <sup>5</sup>. For this reason, research on biodiesel should be focused on properties, including their effects on engine performance, emissions, and combustion characteristics <sup>17</sup>.

One of the most important steps in biofuels investigation is to evaluate the engine performance and exhaust emissions through engine test bench, endurance and road tests. These experiments allow assessing the fuel quality but the real influence and impact on the engine and parts. Ensuring compliance with standards of biodiesel fuels is important for providing the emissions limits and engine durability in long-term use <sup>18</sup>. In this respect not regular trends are reported due to the wide range of biodiesel composition, engine technology and operation conditions. Due to this fact, an assessment of any biodiesel fuel and its blends should include engine test benches in a first approach <sup>19,20</sup>.

Engine performance and emission characteristics of unmodified biodiesel fueled diesel engines are highly influenced by its ignition and combustion behavior. Most of the investigations have reported that as compared to diesel fuel, biodiesel has early start of combustion (SOC) and shorter ignition delay (ID). Higher CN, lower compressibility and fatty acid composition of biodiesel have been identified as the main elements for early SOC and shorter ID. In addition, it is also found that, the rate of heat release (ROHR) of biodiesel is slightly lower than diesel fuel owing to the lower heating value, lower volatility, shorter ID and higher viscosity <sup>21</sup>.

The properties of both the neat and blended biodiesel have great influence on engine performance and emissions, since it has different physical and chemical properties from those of diesel fuel <sup>21</sup>. Further research is required to find out more about the properties of *Moringa oleifera* biodiesel and their effects on the

combustion and the fuel injection system, if this fuel is used in diesel engines without any modification <sup>21</sup>.

Many studies have been published on the production of biodiesel from *Moringa oleifera* oil and their characterization <sup>8,11,14,22</sup>; however, very few have described the performance of *Moringa oleifera* biodiesel in a diesel engine <sup>1,23</sup>. Furthermore, only Sanjid *et al.*, report a combustion analysis for *Moringa oleifera* biodiesel <sup>24</sup>. Therefore, the aim of the present research was to assess the *Moringa oleifera* biodiesel and biodiesel-diesel blend (B10) properties and to investigate combustion, performance, and exhaust emissions by using the blend as fuel substitute for a diesel engine.

## MATERIALS AND METHODS

### Collection, preparation and extraction of oil from moringa seeds

The seeds of *Moringa oleifera* were harvested at a facility located at Havana (23°7'0" N, 82°23'0" W), Cuba. The seeds were prepared for the extraction procedure, by separating firstly the kernels from the peelings and drying for 2 h at 55°C in a stove (model DHG 9146A, Shanghai Huitai Instrument Manufacturing CO., LTD, Shanghai, China) according to previous report <sup>25</sup>. A lab scale Soxhlet apparatus was used to extract the oil from the seeds using hexane as solvent (1: 6 proportion during 6 h at 69°C). The solvent was separated off in vacuum in a rotary evaporator (IKA RV-WerkeHB4 OS basic). Three liters of oil were collected from the extraction process.

### Transesterification of crude *Moringa oleifera* seed oil

Crude oil of *Moringa oleifera* was characterized in acidity and water content previous to the transesterification reaction. The free fatty acid content was determined using titration and the acid value was calculated using the method of Van Gerpen (2005) <sup>26,27</sup>. The water content was determined by Volumetric Karl Fischer Titration (ASTM E203-16).

An ultrasonication device (Hielscher Model UP200S, USA) was employed for biodiesel production via transesterification. The device was operated at 200W and a frequency of 24 kHz. To carry out the transesterification reaction, methanol and sodium hydroxide were mixed by magnetic stirrer for 5 min to produce sodium methoxide. The produced sodium methoxide mixture was mixed with the crude oil in a conical flask. The mixture was then transferred to a reaction chamber to be exposed to ultrasonic waves. Pulse (0.3s) and amplitude (50%) were adjusted using the controller. The reaction time, methanol: oil molar ratio and sodium hydroxide concentration were 0.5 h, 6:1 and 0.5% (g/g oil), respectively. After the reaction was complete, the methyl ester was kept in a separation funnel for 24 h. Then, the glycerol in the lower layer was drained out, and the methyl esters were washed with warm distilled water (5 times) until neutral pH. The washed methyl esters were dried at 110°C for 3h. The methyl ester yield (Y) was calculated through the Equation (1):



$$Y(\%) = \frac{W_e}{W_o} \cdot 100 \quad (1)$$

Where  $W_e$  is the mass of methyl esters produced and  $W_o$  the mass of oil used in the reaction.

### Fatty acid composition and properties of *Moringa oleifera* methyl esters

The fatty acids profile of one sample of *Moringa oleifera* methyl esters was determined by gas chromatograph and mass spectrometry (GC-MS) analysis with a gas chromatograph (450-GC, Varian, Walnut Creek, California, USA), coupled with a mass spectrometer (Varian 300-MS TQ, Güeldres, The Netherlands). The GC was equipped with a capillary column (Varian Factor Four) (30 m × 0.25 μm film thickness × 0.25 mm id). The injection was carried out in split mode (1:20). High purity helium gas (99.999%) was used as a carrier gas with a flow rate of 1.0 mL min<sup>-1</sup>. The oven temperature programming was as follows: initial oven temperature was held at 100°C for 1 min, then increased to 300°C at a rate of 10°C min<sup>-1</sup> and held for 5 min. The ion source and interface temperature were set to 200°C. All the samples were analyzed in scan mode (m/z = 50-450). Additional determination of the fatty acid profile by proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR) spectroscopy was carried out with a 400 MHz Bruker instrument. One hundred milligrams of each sample were dissolved in 500 μL of CDCl<sub>3</sub> (deuterated chloroform).

The significant properties of methyl esters were evaluated (after drying step) based on ASTM biodiesel standards. The physical and chemical characteristics determined included: density at 15°C (ASTM D 4052), kinematic viscosity at 40°C (ASTM D445), heating value (ASTM D240) and acid value (ASTM D664). The properties measurements were carried out by triplicate. A Herzog HVM 472 automatic viscometer operating at 40°C was used for viscosity determination whereas; density was obtained through a digital densitometer Paar DMA 48. The heating value was measured with a C2000 basic calorimeter.

For the CN estimation, an artificial neural network (ANNs) model was used according to literature report<sup>28</sup>. The ANNs was developed to predict CN of biodiesel

from their fatty acid composition and was a backpropagation network (11:5:1) using a Levenberg–Marquardt algorithm for the second training step.

### Biodiesel-diesel fuel blending

The experimental investigation was performed using diesel fuel and moringa biodiesel (90% diesel and 10% *Moringa oleifera* methyl esters (MOME) - B10). Based on reports<sup>24,29-31</sup>, a blend B10 was chosen and prepared using a homogenizer operated at 2000 rpm for 25 min. Five liters of B10 (4.5 L of diesel fuel and 0.5 L of MOME) were prepared by mixing both fuels in a vessel under the above mentioned condition.

### Prediction of properties of biodiesel-diesel fuel blend (B10)

Table 1 give the models used for the prediction of biodiesel blends properties.

### Engine test setup

The engine used in this research is a Lister Petter diesel engine PH1W. It is a four-stroke single cylinder engine with direct injection. The main engine characteristics are shown in Table 2. The schematic diagram of the experimental setup used for the engine tests is shown in Figure 1.

**Table 2.** Characteristics of the single cylinder diesel engine Lister Petter PH1W.

Item	Value
Brake power	2.4 kW
Bore	83 mm
Stoke	110 mm
Compression ratio	16.5:1
Displacement	659 cm <sup>3</sup>
Fuel injection timing	24° before top dead center (TDC)
Normal speed range	1000–2000 rpm

The engine is equipped with a load cell, a hydraulic brake (type: Froude), four K-type thermocouples and a tachometer. A piezoelectric relative pressure sensor (Kistler; model: 6067C, water-cooled) directly mounted

**Table 1.** Models for the properties of *Moringa oleifera* biodiesel-diesel blend.

Property	Mathematical model	R <sup>2</sup>	Reference
Kinematic viscosity (mm <sup>2</sup> /s) at 40°C	$KV = -3 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 0.0192 \cdot x + 3.2815$	0.9919	1
Density at 40°C (kg/m <sup>3</sup> )	$D = 10^{-7} \cdot x^2 + 0.0003 \cdot x + 0.8272$	0.9994	1
Flash point (°C)	$FP = 0.0075 \cdot x^2 + 0.0604 \cdot x + 74.8$	0.9464	1
Heating value (MJ/kg)	$HV = -0.0564 \cdot x^2 - 0.1609 \cdot x + 45.149$	0.9937	6
Cold filter pugging point (°C)	$CFPP = 0.0006 \cdot x^2 - 0.1293 \cdot x + 4.3843$	0.9361	1
Cloud point (°C)	$CP = 8 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 0.1146 \cdot x + 6.6224$	0.9606	1
Pour point (°C)	$PP = -11.538 \cdot x^2 + 31.084 \cdot x + 0.042$	0.9929	6

on the cylinder head is used to measure the cylinder pressure. A piezoresistive absolute pressure sensor 4075A10 mounted in the intake duct is used to register the intake air pressure for pegging the cylinder pressure. In addition, a data acquisition system, a Kistler signal-conditioning platform with a charge amplifier model 5064, a piezoresistive amplifier model 4665, a module NI 9401 (digital), and a module NI 9215-BNC (analog) are used. The engine tests are developed at 41 Nm of load and 1500 rpm of engine speed. For the exhaust gas measurements, a Testo 350 gas analyzer suitable for oxides of nitrogen (NO<sub>x</sub>) and carbon monoxide (CO) emissions is used.

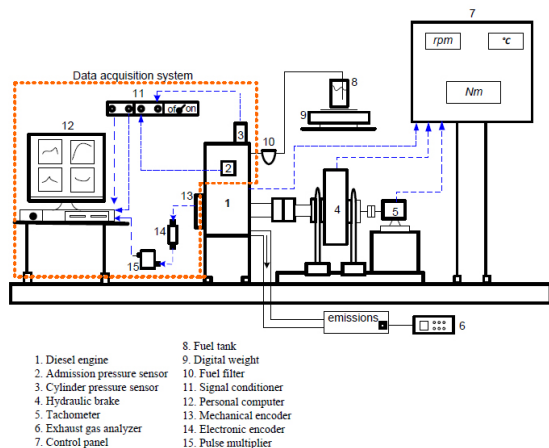


Figure 1. Engine test setup.

## Fuel flow rate and brake specific fuel consumption

### Fuel flow rate

An electronic balance with an accuracy of 0.001 kg is used to determine fuel consumption by weighing the mass at the beginning and end of each test condition. For each test condition the fuel consumption is recorded over specific periods (e.g. 300sec), previously defined. The engine is initially run on diesel fuel to generate a base line and after that it is possible to run with the alternative fuel investigated. The fuel flow rate ( $m_f$ ) in kg/h is obtained using the Equation (2).

$$m_f = \frac{m_c}{t_c} \quad (2)$$

Where  $m_c$  is the fuel mass consumption during the experiment in kg and  $t_c$  the time of the experiment in h.

### Brake specific fuel consumption

The brake specific fuel consumption (BSFC) in g/kW·h is calculated through the  $m_f$  and the power output ( $N_e$ ) in kW, using Equation (3).

$$BSFC = \frac{m_f}{N_e} \quad (3)$$

### Brake thermal efficiency

The variation of BTE is estimated using Equation (4).

$$BTE = \frac{N_e}{m_f \cdot LHV} \quad (4)$$

## RESULTS AND DISCUSSION

### Characterization of *Moringa oleifera* oil and transesterification reaction yield

*Moringa oleifera* oil acidity and water content were determined prior to the transesterification reaction. The acid value gives an idea of the amount of free fatty acids (FFA) in the oil, as a result of the hydrolysis. A high acidity makes the oil undesirable for direct energy applications. It would have a corrosive effect on metal parts and favors saponification reactions, reducing the production of biodiesel (transesterification). For the conversion of any saponifiable oil or fat to biodiesel, the FFA has to be converted before the transesterification reaction<sup>26, 27, 28</sup>. The acid value of oil was  $1.70 \pm 0.17$  mg KOH/g oil, which is close to *Moringa oleifera* from Nigeria (1.80 mg KOH/g) and slightly lower than that of *Moringa oleifera* from India (1.97 mg KOH/g)<sup>32</sup>. This value represents a low acid content expressed as FFA ( $1.2 \pm 0.02$  (oleic acid percentage)), meaning that the acid catalyzed esterification step was not necessary. In addition, the water content of 450 mg/kg (0.045%) was found to be lower than that of moringa oil from Brazil and Nigeria<sup>13, 32, 33</sup>. This result is adequate for oleaginous feedstock for biodiesel production (maximum of 0.1% moisture or 1000 mg/kg)<sup>34</sup>.

Several methods have been applied in transesterification to reduce reaction time, energy and cost of biodiesel production<sup>35</sup>. For this reason, the biodiesel synthesis was carried out with ultrasound assistance. The methyl esters yield obtained through Equation (1) was 93.55%, which is higher than that reported by Diaz *et al.* (2019)<sup>11</sup> using a magnetic stirrer. The experiments results demonstrated that application of ultrasonic stirring improved the transesterification yield and reduce the reaction time respect to the conventional magnetic stirring, which is in agreement with literature reports<sup>27, 35</sup>.

### Fatty acid composition and properties of *Moringa oleifera* methyl esters

The fatty acid methyl esters (FAME) content was identified from the chromatogram (Figure 2) for each component according to the retention times. The composition results are shown in Table 3.

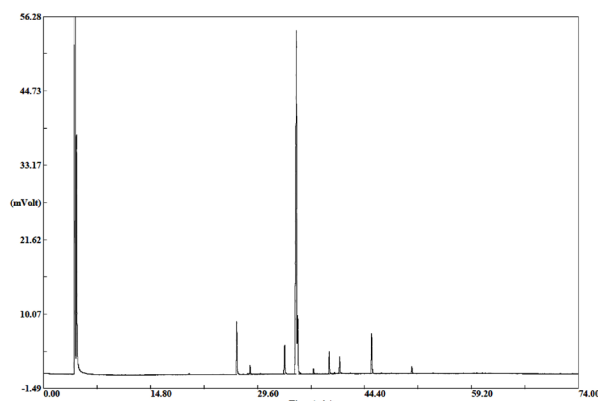


Figure 2. Chromatogram of MOME.

**Table 3.** Fatty acid composition of MOME.

Fatty acid (as methyl ester)	Shorthand designation	Systematic name	Formula	Percentage (%)
Palmitic	16:0	Hexadecanoic	$C_{16}H_{32}O_2$	6.318
Palmitoleic	16:1	Hexadec-9-enoic	$C_{16}H_{30}O_2$	1.243
Stearic	18:0	Octadecanoic	$C_{18}H_{36}O_2$	4.267
Oleic	18:1c	Cis-9-Octadecenoic	$C_{18}H_{34}O_2$	74.629
Linoleic	18:2 n – 6	Cis-9-cis-12 Octadecadienoic	$C_{18}H_{32}O_2$	0.744
Linolenic	18:3n-3	Cis-9-cis-12	$C_{18}H_{30}O_2$	0.150
Arachidic	20:0	Eicosanoic	$C_{20}H_{40}O_2$	2.804
Eicosanoic	20:1	Cis-11-eicosenoic	$C_{20}H_{38}O_2$	2.381
Behenic	22:0	Docosanoic	$C_{22}H_{44}O_2$	5.634
Lignoceric	24:0	Tetracosanoic	$C_{24}H_{48}O_2$	1.077
	others			0.753
Total				100
Saturated				20.100
Monounsaturated				78.253
Polyunsaturated				0.894

*Moringa oleifera* biodiesel shows 78.253% content of monounsaturated methyl esters, where the methyl oleate was the main ester representing 74.629%. Several physical properties of biodiesel fuels depend on their fatty acid ester composition<sup>28</sup>. It may be also noted that oils with high oleic acid content are being used in biodiesel production which would give biofuels with a suitable balance in fuel properties, although other fatty acids may be even more advantageous with regards to specific fuel properties such as cold flow<sup>8,36</sup>.

*Moringa oleifera* methyl esters CN is well-explained because of the fatty acid composition. The cetane numbers of methyl oleate, methyl palmitate and methyl stearate are 59.3, 85.9 and 101, respectively, in the ignition quality tester (IQT)<sup>37</sup> and considering that the other saturated fatty acid methyl esters (C20:0 and C22:0) in MOME likely have high cetane numbers, then appears to be a biodiesel fuel with one of the highest cetane numbers reported for a biodiesel fuel.

The content of total saturated and monounsaturated methyl esters is in close agreement with the reports for MOME<sup>8,30</sup>. Moreover, MOME contains a low amount (less than 1%) of polyunsaturated fatty acid methyl esters (C18:2 and C18:3), which is a significant difference compared to other oils such as rapeseed (canola), soybean and sunflower<sup>8</sup>. Schönborn *et al.*, have demonstrated that the ID of the fuel molecules is strongly affected by the molecular structure of individual fatty acid alcohol ester molecules. Increasing fatty acid chain length and saturation degree decrease the ID. The longest ID was experienced by the polyunsaturated methyl ester (C18:2, i.e. two double bonds). The monounsaturated methyl ester (C18:1) had a similar ID to fossil diesel fuel, and the saturated methyl ester (C18:0) had the shortest ID<sup>5</sup>. From this result and the methyl esters composition (biodiesel) obtained in the present work, a shorter ID

during combustion should be expected for MOME respect to diesel fuel.

### Fuel properties

To characterize the *Moringa oleifera* methyl esters and its blend, several properties were determined and compared with the ASTM D6751-08, EN 14214 standards<sup>38</sup> and diesel fuel<sup>39</sup>. Table 4 shows the physicochemical characteristics of MOME and its 10% by volume blend (B10).

All of the physicochemical properties of MOME were in close agreement with literature<sup>11,14,30</sup> and met the ASTM D6751 and EN 14214 standards. Only, the CN was found to be slightly lower than that reported by Rashid *et al.* (2008)<sup>8</sup>. The differences found could be due to the methods used for the measurement. In the present work, the cetane number was estimated from a mathematical model and based on the FAME composition. Thus, the *Moringa oleifera* methyl esters can be used in unmodified diesel engines. It can be also noted from Table 4 that all the measured fuel properties of B10 (determined through models reported in Table 1) were in agreement with previous reports<sup>24,30</sup> and comparable to those of diesel fuel.

### Combustion analysis

The aim of the experiments in engine test bench is to evaluate how the engine works when is fueled with *Moringa oleifera* biodiesel blend (B10) and compared to standard diesel fuel. Engine combustion characteristics for B10 were investigated by means of cylinder gas pressure, ignition delay period and rate of heat release (ROHR).

### Cylinder Pressure

The cylinder gas pressure depends on the combustion rate in the premixed combustion phase. This phase is

**Table 4.** Physicochemical properties of MOME, B10, diesel fuel and comparisons with standards for biodiesel ASTM D6751-08 and EN 14214.

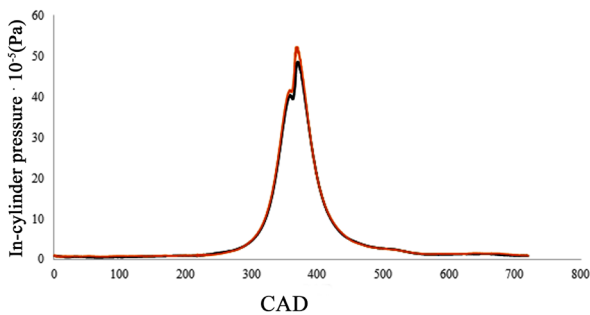
Properties	MOME (biodiesel)	B10 (90% diesel + 10% biodiesel)	ASTM D6751-08	EN 14214	Diesel fuel (**)
Kinematic viscosity at 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	5.06 ± 0.44*	3.28	1.9-6	3.5-5	2.87
Density at 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	865 ± 1*	827.23	-	860-900	835.9
Acid value (mg KOH/ g oil)	0.50 ± 0.03*	-	0.5 max	0.5 max.	-
Heating value (MJ/kg)	40.18 ± 1.56*	44.63	-	35	45.30
Cetane number	56.57	-	47 min	51 min	47 min
Flash point (°C)	-	74.81	93	101 min	-
CFPP (°C)	-	4	Max +5	-	-
Cloud point (°C)	-	7	-3 to 12	-	-0.8
Pour point (°C)	-	3	-15 to 16	-	-

\* Values are expressed as means ± standard deviation (SD) of triplicate experiments.

\*\* Data obtained from the Cuban report for regular diesel <sup>39</sup>.

controlled by the ignition delay period and the spray behavior of the fuel which are primarily controlled by its viscosity and volatility <sup>40</sup>. The signals of the cylinder gas pressure are recorded for every 0.2 CAD (Crank angle degree) increment in crank angle over 100 completed cycles.

Engine cylinder pressures for B10 and diesel fuel were compared at 41 Nm and 1500 rpm engine speed. *Moringa oleifera* biodiesel-diesel blend followed similar cylinder pressure pattern to that of diesel fuel (Figure 3).



**Figure 3.** Cylinder gas pressure with respect to crank angle at 41 Nm and 1500 rpm engine speed for tested fuels. B10 (orange line) and diesel fuel (black line).

An increase of maximum cylinder gas pressure occurred for B10 (7% higher than diesel fuel) as can be in Figure 3 observed. Peak cylinder pressure depends on the burned fuel fraction during the premixed burning phase, i.e. the initial stage of combustion <sup>24,41</sup>. This result could be explained because of the presence of MOME in the blend. Combustion started earlier for biodiesel and its blends than for diesel fuel due to the shorter ignition delay period and higher CN of biodiesel.

Biodiesel fuel has higher density than diesel fuel. The density is proportional to the bulk modulus. A higher bulk modulus indicates that the fluid is incompressible. If a fuel is less compressible, the pressure will build more quickly and the fuel will need less time and will be injected in the combustion chamber in the compression cycle <sup>24</sup>. Therefore, biodiesel blends resulted in higher peak cylinder pressures compared to diesel

fuel. Similar results were also found by other researchers <sup>24,42</sup>. Moreover, Qasin *et al.* (2017) <sup>43</sup> reported that an increase of cylinder pressure of biodiesel blends in comparison to that of diesel fuel is due to a higher heat release in the premixed combustion phase because of oxygen catalyzed combustion activation.

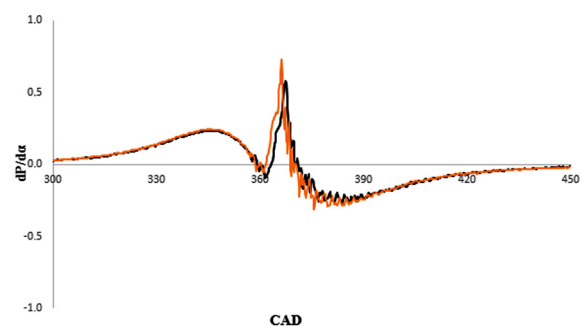
#### Ignition Delay (ID)

One of the common methods used to know the assessment of the ignition delay in diesel engine is analyzing the behavior of cylinder pressure and its first derivative. Through Equation (5) and fixing the start of combustion at the point where the line of 150000 Pa/CAD crosses the graph of the first derivative  $dP/d\theta$ , the ignition delay is analyzed. The start of injection is assumed taking into account the manufacturer specifications (24° before TDC (up to 1650 rpm)). The uncertainty assumed on ID measurements is ± 0.2 CAD.

$$\tau_{ri} = \theta_{soc} - \theta_{soi} \quad (5)$$

where  $\theta_{soc}$  is the angle of start combustion and  $\theta_{soi}$  the angle of start of injection.

The in-cylinder pressure measurements were analyzed through the first derivative vs. to crank angles, allowing the determination of the start of combustion. It was done for B10 and compared to diesel fuel as is shown in Figure 4.



**Figure 4.** First derivative of in-cylinder pressure at 41 Nm and 1500 rpm. B10 (orange line) and diesel fuel (black line).



The increase in fuel viscosity, particularly for petroleum-derived fuels, results in poor atomization, slower mixing, increased penetration and reduced cone angle. All of these produce a longer ID. But biodiesel is not derived from crude petroleum, and the opposite trend is seen in the case of biodiesel and their blends<sup>42</sup>. As is observed in Figure 4, the curve representing B10 shows a slightly earlier start of combustion, associated to MOME portion in the blend and its higher CN.

The CN is a measure of a fuel's auto-ignition quality characteristics and a higher value leads to an advanced start of combustion that can influence the engine performance but also the exhaust emissions. This result is reported for biodiesel compared to diesel fuel (other feedstocks), associated to the higher oxygen content in biodiesel, which might ignition as well as splitting the heavier fatty acid into smaller compounds, causing earlier ignition<sup>24,44,45</sup>. This is in agreement with Chuah *et al.* (2015)<sup>46</sup> who reported that a higher CN and higher oxygen content of biodiesel than diesel fuel exhibits a shorter ignition delay time and allows for better combustion of the fuel<sup>43</sup>. In addition, the chemical reactions at high temperature during the injection of biodiesel produced a break-down of the high molecular weight esters. These complex reactions led to the formation of low molecular weight gases. Rapid gasification of this lighter weight compounds in the fringe of the spray spreads out the jet, ignited earlier and reduced ignition delay period<sup>24,42,47</sup>.

The ID is the time from the start of fuel injection to the start of combustion. It was calculated for the tested fuels through Equation (5). The ignition delays for B10 and diesel fuel obtained in the present work were 28° CA and 30° CA, respectively. The ignition quality represented by the CN is found to be one of the most important characteristics of fuel and therefore it is important to quantitatively evaluate the ignition quality and ignition delay time of the biodiesel.

### Rate of heat release (ROHR)

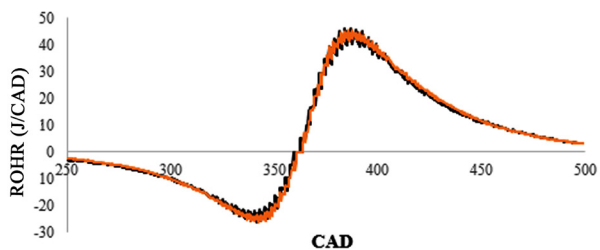
The rate of heat release was calculated from the cylinder gas pressure, volume and their first derivative (Equation (6)) and also compared for both fuels.

$$ROHR = \frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot P \cdot \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{\gamma-1} \cdot V \cdot \frac{dP}{d\theta} \quad (6)$$

where  $\gamma$  Gamma ( $\approx 1.35$ ),  $P$  is the cylinder pressure,  $V$  the cylinder volume,  $dP/d\theta$  the cylinder pressure first derivative and  $dV/d\theta$  the cylinder volume first derivative.

The ROHR indicates the ignition delay and combustion duration. Figure 5 shows the ROHR of the tested fuels as functions of crank position at 1500 rpm and 41 Nm. According to the obtained results (see Figure 5), the general profile of the ROHR diagram is quite similar for both fuels. The general combustion behavior of this engine, excluding the shortening in ID for B10, occurs in the same way, trend and time intervals (premixed, mixing-controlled and late combustion periods). The peak heat released is not significantly modified when the engine is fueled with B10, indicating no significant differences in peak cylinder pressure and fuel-air mixing

between fuels. Even when diesel fuel has higher heating value and lower viscosity, the structural oxygen of biodiesel contained in B10 influenced the heat release results obtained. Several researchers tested blends and neat biodiesel from different feedstocks and reported similar results<sup>43,48</sup>.



**Figure 5.** ROHR for B10 and diesel fuel. B10 (orange line), diesel fuel (black line) at 41 Nm and 1500 rpm.

### Engine performance

In the present study, engine performance was evaluated in terms of the brake specific fuel consumption (BSFC), brake thermal efficiency (BTE) and exhaust gas temperature (EGT).

#### Brake Specific Fuel Consumption (BSFC)

The properties of fuels such as the heating value, density, and viscosity play a primary role in engine fuel consumption<sup>17,49</sup>. The BSFC for B10 and diesel fuel at 41 Nm and 1500 rpm were 249 and 232 g/kW·h, respectively. B10 was found to increase 7.32% as compared to that of diesel fuel because of lower heating values of the blend respect to diesel. Therefore, to reach the engine requirements (load and speed), the engine demands more fuel. This behavior fully matched with previous literature reports<sup>17,23,24,43,45</sup>. In addition, Mofijur *et al.* (2014)<sup>23</sup> reported that blends' BSFC were higher because their densities and viscosities are higher and their energy densities are lower than those of diesel fuel<sup>50</sup>.

#### Brake Thermal Efficiency (BTE)

Brake thermal efficiency is an engine performance measure and indicates how well an energy conversion. Through BTE energy the conversion efficiency is evaluated, because it is the ratio in energy terms between the useful energy output of the engine (power output) and energy input in the form of fuel (low heating value in kJ/kg). The BTE with B10 and diesel fuel was found to be 32.35% and 34.19%, respectively. There was a reduction in BTE of 5.38% when B10 was used in the diesel engine. A decrease in the efficiency is a negative effect, also related with the energy content and fuel consumption when the fuel is changed<sup>43,45,51</sup>.

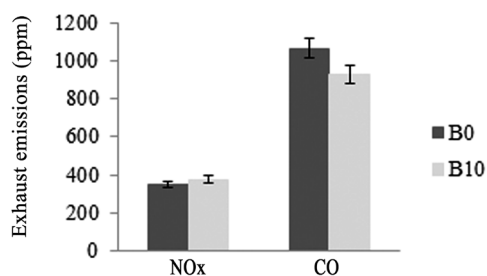
#### Exhaust gas temperature (EGT)

The mean EGT values with B10 and diesel fuel were found to be 378°C and 358°C, respectively. This result was 5.86% higher for biodiesel blend (B10). The increase in EGT at higher loads is due to the fact that the engine takes up the additional loads by applying more power<sup>43</sup>.

The variations of BSFC, BTE, and EGT for B10 obtained from the mixture of MOME and diesel fuel was found to be similar to the trend as reported, while testing biodiesel blends obtained from individual oils (sunflower, linseed, Karanja, rubber seed, rapeseed, soybean, polanga, waste palm, castor, soybean, mahua, and tamanu oils) and diesel in different diesel engines<sup>51</sup>. In addition, the same behavior was also reported by others researchers<sup>43, 52, 53</sup>.

### Emissions analysis

The comparison between both fuels also involved the exhausts gas analysis, based on pollutants (NOx and CO) that are measured by Testo 350 device. The results are shown in Figure 6. The uncertainty bars for the measurements are also included.



**Figure 6.** Exhaust emissions for the fuels tested at 41 Nm and 1500 rpm.

### Oxides of nitrogen (NOx)

NOx is produced during the combustion process when nitrogen and oxygen are present at elevated temperatures. The oxides of nitrogen in the exhaust emissions contain NO and nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>)<sup>24</sup>. As can be noted from Figure 6, NOx concentrations in the exhaust gas emissions of the engine operated with B10 and diesel were 374 ppm and 349 ppm, respectively. The NOx for B10 was 7.20% higher than diesel fuel, correspondingly. This higher NOx production with biodiesel blends could be due to the higher EGT (exhaust gas temperature) and the fact that biodiesel had some oxygen content, which facilitated NOx formation<sup>51</sup>. The NOx emissions are mainly dependent on the combustion flame temperature<sup>54</sup> and the observed increase in NOx is usually reported<sup>45, 55, 56</sup>.

### Carbon monoxide (CO)

The incomplete combustion of a fuel and the emission of CO are due to insufficient molecular oxygen content in the fuel. Generally, factors such as the air-fuel ratio, engine speed, injection timing and pressure, and fuel type affect CO emissions<sup>23</sup>. It can be seen that the CO concentrations in the exhaust gas emissions were lower when biodiesel blended fuel is being used (Figure 6). The value of CO emissions with B10 was found to

be 13.08% lower than that with diesel fuel. This result is consistent with the literature<sup>23, 24, 45, 55, 57, 58</sup>. The reduction in CO emissions might be associated to the higher oxygen contents and higher cetane number of biodiesel fuel<sup>59</sup>. Biodiesel fuel contains 12% higher oxygen, which allows more carbon molecules to burn and combustion becomes completed<sup>17, 60</sup>. Thus CO emission is reduced in case of using biodiesel blend in a diesel engine<sup>24</sup>. Furthermore, at half load condition biodiesel blended fuels lowered CO emissions by (10–23.5%) than diesel fuel<sup>23</sup>.

## CONCLUSIONS

In this study, combustion, performance, and exhaust emissions were investigated by using *Moringa oleifera* biodiesel-diesel blend (B10) as fuel substitute for a four-stroke single cylinder diesel engine with direct injection. The physicochemical properties of the *Moringa oleifera* methyl esters and its blend meets the ASTM D6751 and EN 14214 standards. A higher peak cylinder pressure and a shorter ID of biodiesel-diesel blend were observed compared to diesel fuel due to the higher CN of MOME. This result was a good indication for better combustion of the proposed fuel blend. Engine performance results showed an increase of the BSFC (7.32%) and EGT (5.86) when B10 was used; however, BTE decreased 5.38%. In case of engine emissions test, a reduction of 13.08% in CO emissions was found for B10, whereas NOx emissions were found to increase by 7.20% in relation to diesel fuel. *Moringa oleifera* biodiesel-diesel blend (B10) can replace diesel fuel without modifying engines to reduce dependency on fossil fuels and produce cleaner exhaust emissions.

## REFERENCES

1. Wakil, M. A.; Kalam, M. A.; Masjuki, H. H.; Atabani, A.E.; Rizwanul, I. M. Influence of biodiesel blending on physicochemical properties and importance of mathematical model for predicting the properties of biodiesel blend. *Energy Convers. Manage.* **2015**, 94, 51–67.
2. Omonhinmin, C.; Olomukoro, E.; Ayoola, A.; Egwim, E. Utilization of *Moringa oleifera* oil for biodiesel production: A systematic review. *AIMS Energy.* **2020**, 8, 102–121.
3. Mozaffarikhah, K.; Kargari, A.; Tabatabaei, M.; Ghanavati, H.; Shirazi, M. Membrane treatment of biodiesel wash-water: A sustainable solution for water recycling in biodiesel production process. *J. Water Process Eng.* **2017**, 19, 331–337.
4. Gupta, A. R.; Chiplunkar, P. P.; Pratap, A. P.; Rathod, V. K. Esterification of Palm Fatty Acid Distillate for FAME Synthesis Catalyzed by Super-Acid Catalyst HClSO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *Waste Biomass Valori.* **2020**. doi: 10.1007/s12649-020-00949-y.
5. Schönborn, A.; Ladommatos, N.; Williams, J.; Allan, R.; Rogerson, J. The influence of molecular structure

- of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion. *Combust. Flame*. **2009**, 156, 1396–1412.
6. Mofijur, M.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Atabani, A. E.; Hazrat, M.; Mahmudul, H. Effect of Biodiesel-Diesel Blending on Physico-Chemical Properties of Biodiesel produced from Moringa oleifera. *Proc. Eng.* **2015**, 105, 665–669.
  7. Malani, R. S.; Umriwad, S. B.; Kumar, K.; Goyal, A.; Moholkar, V. S. Ultrasound-assisted enzymatic biodiesel production using blended feedstock of non-edible oils: Kinetic analysis. *Energy Convers. Manage.* **2019**, 188, 142–150.
  8. Rashid, U.; Anwar, F.; Moser, B. R.; Knothe, G. Moringa oleifera oil: A possible source of biodiesel. *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 8175–8179.
  9. Martin, C.; Moure, A.; Martin, G.; Carrillo, E.; Domínguez, H.; Parajó, J. Fractional characterization of jatropha, neem, moringa, trisperma, castor and candlenut seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba. *Biomass Bioenergy*. **2010**, 34, 533–538.
  10. Rashid, U.; Anwar, F.; Ashraf, M. Application of response surface methodology for optimizing transesterification of Moringa oleifera oil: biodiesel production. *Energy Convers. Manage.* **2011**, 52, 3034–3042.
  11. Díaz, Y.; Tabio, D.; Goyos, L.; Fernández, E.; Rondón, M.; Fischer, T.; Piloto, R. Rheological behavior and properties of biodiesel and vegetable oil from Moringa oleifera Lam. *Afinidad*. **2019**, 587, 83–90.
  12. Pereira, F. S. G.; Schuler, A. R. P.; Silva, A. M. R. B.; Cavassano, C.; Pereira, R. N.; Lima Filho, N. M.; Silva, V. L. Turbidity and acidity as monitoring parameters in the purification of *Moringa oleifera* oil for biodiesel production. *Am. Chem. Sci. J.* **2016**, 16, 1–9.
  13. Pereira, F. S. G.; Sobral, A. D.; Silva, A. M. R. B.; Rocha, M. A. G. Moringa oleifera: a promising agricultural crop and of social inclusion for Brazil and semi-arid regions for the production of energetic biomass (biodiesel and briquettes). *OCL*. **2018**, 25, 1–11.
  14. Díaz, Y.; Tabio, D.; Goyos, L.; Fernández, E.; Muñoz, S.; Piloto, R.; Verhelst, S. Extraction and characterization of oil from Moringa oleifera for energy purposes. *Wulfenia*. **2017**, 24, 86–103.
  15. H. N.; Gaspillo, P. D.; Maridable, J. D.; Malaluan, R. M.; Hinode, H.; Salim, C. Extraction of oil from Moringa oleifera kernels using supercritical carbon dioxide with ethanol for pretreatment: optimization of extraction process. *Chem. Eng. Proc.* **2011**, 50, 1207–1213.
  16. Rahman, I. M. M.; Barua, S.; Nazimuddin, M.; Begum, Z.; Rahman, M. A.; Hasegawa, H. Physicochemical properties of Moringa oleifera Lam seed oil of indigenous-cultivar of Bangladesh. *J. Food Lipids*. **2009**, 16, 540–553.
  17. Rashed, M. M.; Kalam, M. A.; Masjuki, H. H.; Mofijur, M.; Rasul, M.; Zulkifli, N. Performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm, jatropha, and moringa oil methyl ester. *Industrial Crops Prod.* **2016**, 79, 70–76.
  18. Bhuiya, M. M. K.; Rasul, M. G.; Khan, M. M. K.; Ashwath, N.; Azad, A.; Hazrat, M. Prospect of 2<sup>nd</sup> generation biodiesel as a sustainable fuel – Part2: Properties, performance and emission characteristics. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 55, 1129–1146.
  19. Resit, M.; Aydin, S.; Yilmaz, A.; Sevik, S. Evaluation of comparative combustion, performance and emission of soybean based alternative biodiesel fuel blends in CI engine. *Renew. Energy*. **2020**, 148, 1065–1073.
  20. Tayari, S.; Abedi, R.; Rahi, A. Comparative assessment of engine performance and emissions fueled with three different biodiesel generations. *Renew. Energy*. **2029**, 147, 1058–1069.
  21. Shahabuddin, M.; Liaquat, A. M.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Mofijur, M. Ignition delay, combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with biodiesel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 21, 623–632.
  22. Kafuku, G.; Mbarawa, M. Alkaline catalyzed biodiesel production from Moringa oleifera oil with optimized production parameters. *Appl. Energy*. **2010**, 87, 2561–2565.
  23. Mofijur, M.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Atabani, A. E.; Rizwanul, I.; Mobarak, H. Comparative evaluation of performance and emission characteristics of Moringa oleifera and Palm oil based biodiesel in a diesel engine. *Industrial Crops Prod.* **2014**, 53, 78–84.
  24. Sanjid, A.; Kalam, M. A.; Masjuki, H. H.; Varman, M.; Zulkifli, N.; Abedin, M. J. Performance and emission of multi-cylinder diesel engine using biodiesel blends obtained from mixed inedible feedstocks. *J. Clean. Prod.* **2016**, 112, 4114–4122.
  25. Tabio, D.; Espinosa, C.; Díaz, Y.; Rondón, M.; Fernández, E.; Piloto, R. Extracción etanólica de aceite de semillas de Moringa oleifera. *Revista Investig. y Cienc. la Univ. Autónoma Aguascalientes*. **2018**, 74, 32–38.
  26. Van Gerpen, J. Biodiesel processing and production. *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86, 1097–107.
  27. Hoseini, S. S.; Najafi, G.; Ghobadian, B.; Mamat, R.; Ebadi, M.; Yusaf, T. Ailanthus altissima (tree of heaven) seed oil: Characterisation and optimisation of ultrasonication-assisted biodiesel production. *Fuel*. **2018**, 220, 621–630.
  28. Piloto, R.; Sánchez, Y.; Lapuerta, M.; Goyos, L.; Verhelst, S. Prediction of the cetane number of biodiesel using artificial neural networks and multiple linear regression. *Energy Convers. Manage.* **2013**, 65, 255–261.
  29. Abedin, M. J.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Sanjid, A. Performance, emissions, and heat losses of palm and jatropha biodiesel blends in a diesel engine. *Industrial Crops Prod.* **2014**, 59, 96–104.
  30. Mofijur, M.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Atabani, A. E.; Arbab, M.; Cheng, S.; Gouk, S. Properties and use of Moringa oleifera biodiesel and diesel fuel blends in a multi-cylinder diesel engine. *Energy Convers. Manage.* **2014**, 82, 169–176.



31. Saxena, P.; Jawale, S.; Joshipura, M. H. A review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel. *Proc. Eng.* **2013**, *51*, 395–402.
32. Omosuli, S. V.; Oloye, D. A.; Ibrahim, T. A. Effect of drying methods on the physicochemical properties and fatty acid composition of moringa seed oil. *Arch. Food Nutr. Sci.* **2017**, *1*, 027–032.
33. Ramos, C.; Farias, D.; Amaral, N.; Bezerra, E.; da Silva, G. Caracterização físico-química da moringa (*Moringa oleifera* Lam). *Rev. Bras. Prod. Agroind.* **2010**, *12*, 55–60.
34. Pereira, F. S. G.; Cavassano, C.; de Lima, V. F.; da Rocha, M. F. A.; Schuler, A. R. P.; da Silva, V. L.; Lima Filho, N. M. The versatility of the Moringa oleifera oil in sustainable applications. *OCL.* **2016**, *23*, 1–7.
35. Mahlinda, M. D.; Husin, H.; Riza, M.; Muslim, A. A comparative study of biodiesel production from screw pine fruit seed: using ultrasound and microwave assistance in in-situ transesterification. *J.Eng. Sci. Technol.* **2017**, *12*, 3412–3425.
36. Knothe, G. Designer biodiesel: Optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. *Energy Fuels.* **2008**, *22*, 1358–1364.
37. Knothe, G.; Matheus, A. C.; Ryan III, T. W. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel.* **2003**, *82*, 971–975.
38. Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Abdul Aziz, A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 1999–2008.
39. Cuba petróleo (Cupet). Certificado de recertificación de diesel regular, 2019: La Habana.
40. Payri, F.; Desantes, J. Motores de Combustión Interna Alternativos; Reverté, S. A., Ed.; Vallencia, 2011.
41. Mohibbe, M.; Waris, A.; Nahar, N. Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. *Biomass Bioenergy.* **2005**, *29*, 293–302.
42. Sahoo, P. K.; Das, L. M. Combustion analysis of Jatropa, Karanja and Polanga based biodiesel as fuel in a diesel engine. *Fuel.* **2009**, *88*, 994–999.
43. Qasim, M.; Ansari, T. M.; Hussain, M. Combustion, Performance and Emission Evaluation of a Diesel Engine with Biodiesel Like Fuel Blends Derived From a Mixture of Pakistani Waste Canola and Waste Transformer Oils. *Energies.* **2017**, *10*, 1023–1039.
44. Hasan, M. M.; Rahman, M. M. Performance and emission characteristics of biodiesel-diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *74*, 938–48.
45. Piloto, R.; Díaz, Y.; Melo, E. A.; Sánchez, Y.; Goyos, L.; Canoira, L.; Lapuerta, M. Conversion of fatty acid distillates into biodiesel: engine performance and environmental effects. *Energy Source. Part A.* **2019**. doi: 10.1080/15567036.2019.1587085.
46. Chuah, L. F.; Rashid, A.; Aziz, A.; Yusup, S. Performance and emission of diesel engine fuelled by waste cooking oil methyl ester derived from palm oil using hydro dynamic cavitation. *Clean Technol. Environ. Policy.* **2015**, *15*, 2229–2241.
47. Agarwal, A. K.; Khurana, D. Long-term storage oxidation stability of Karanja biodiesel with the use of antioxidants. *Fuel Process. Technol.* **2013**, *106*, 447–452.
48. Mattarelli, E.; Rinaldini, C. A.; Savioliet, T. Combustion analysis of a diesel engine running on different biodiesel blends. *Energies.* **2015**, *8*, 3047–3057.
49. Palash, S. M.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Atabani, A. E. Biodiesel production, characterization, diesel engine performance, and emission characteristics of methyl esters from Aphanamixis polystachya oil of Bangladesh. *Energy Convers. Manage.* **2015**, *91*, 149–157.
50. Mofijur, M.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Atabani, A. E.; Shahabuddin, M.; Palash, S. Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *28*, 441–455.
51. Raheman, H.; Jena, P. C.; Jadav, S. S. Performance of a diesel engine with blends of biodiesel (from a mixture of oils) and high-speed diesel. *Int. J. Energy Environ. Eng.* **2013**, *4*, 1–9.
52. Kakati, J.; Gogoi, T. K. Biodiesel production from Kutkura (*Meyna spinosa* Roxb. Ex.) fruit seed oil: Its characterization and engine performance evaluation with 10% and 20% blends. *Energy Convers. Manage.* **2016**, *121*, 152–161.
53. Khiari, K.; Awad, S.; Loubar, K.; Tarabet, L. Experimental investigation of Pistacialentiscus biodiesel as a fuel for direct injection diesel engine. *Energy Convers. Manage.* **2016**, *108*, 392–399.
54. Prasad, H. S.; Subbarao, M. V.; Subrahmanyam, J. P. Effect of direct water injection at different crank angles on diesel engine emission and performance. *IOP Conf. Series Mater. Sci. Eng.* **2018**, *376*, 1–9.
55. Bhuiya, M. M. K.; Rasul, M. G.; Khan, M. M. K.; Ashwath, N. Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel-part 2: properties, performance and emission characteristics. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *55*, 1129–46.
56. Thapa, S.; Indrawan, N.; Bhoi, P. R. An overview on fuel properties and prospects of Jatropa biodiesel as fuel for engines. *Environ. Technol. Inno.* **2018**, *9*, 210–19.
57. Attia, M. A.; Hassaneen, E. Influence of diesel fuel blended with biodiesel produced from waste cooking oil on diesel engine performance. *Fuel.* **2016**, *167*, 316–28.
58. Gharehghani, A.; Mirsalim, S. M. Effects of waste fish oil biodiesel on diesel engine combustion characteristics and emission. *Renew. Energy.* **2017**, *101*, 930–936.
59. Xue, J.; Grift, T. E.; Hansen, A. C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1098–1116.
60. Chauhan, B. S.; Kumar, N.; Cho, H. M. A study on the performance and emission of a diesel engine fuelled with jatropa biodiesel oil and its blends. *Energies.* **2012**, *37*, 616–622.



# Desarrollo de geopolímeros compuestos. Parte I: síntesis y caracterización

**Abigail Segundo<sup>1</sup>, EA Franco-Urquiza<sup>2\*</sup>**

1 Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI) - Departamento de Posgrado PICYT, Av. Pie de la Cuesta 702, 76125, Querétaro, Querétaro.

2 Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT - CIDESI), Centro Nacional de Tecnologías Aeronáuticas (CENTA), Carretera Estatal 200, km 23, 76265, Querétaro, México.

*Development of geopolymer composites. Part I: synthesis and characterization*

*Desenvolupament de geopolímers compostos. Part I: síntesi i caracterització*

RECEIVED: 17 JULY 2020; REVISED: 20 SEPTEMBER 2020; ACCEPTED: 13 OCTOBER 2020

## SUMMARY

Geopolymers were synthesized based on a kaolinite clay. A heat treatment was applied to obtain calcined kaolinite, also known as metakaolin. Geopolymer synthesis is a job that requires a lot of attention and dedication, where parameters such as curing temperature, the composition of the precursor as well as the activator are crucial in the design of geopolymers with better mechanical properties. As a result of an experimental analysis it was observed that the composition of the precursor has a notable influence on the properties of metakaolin-based geopolymers. The results obtained allowed to select an optimal formulation (GP09) to be reinforced with nanoparticles and short fibers in a following work that gives continuity to this research.

**Key words:** Geopolymers, kaolinite, synthesis

## RESUMEN

Los geopolímeros fueron sintetizados en base a una arcilla caolinita. Se aplicó un tratamiento térmico que permitió obtener caolinita calcinada, conocida también como metacaolín. La síntesis de geopolímeros es un trabajo que requiere mucha atención y dedicación, donde los parámetros tales como la temperatura de curado, la composición del precursor así como del activador resultan cruciales en el diseño de geopolímeros con mejores propiedades mecánicas. Como resultado de un análisis experimental se observó que la composición del precursor tiene una influencia notable sobre las propiedades de los geopolímeros basados en metacaolín. Los resultados obtenidos permitieron seleccionar una

formulación (GP09) óptima para ser reforzada con nanopartículas y fibras cortas en un siguiente trabajo que da continuidad a esta investigación.

**Palabras clave:** Geopolímeros, caolinita, síntesis

## RESUM

Els geopolímeros van ser sintetitzats a partir d'una argila caolinita. Es va aplicar un tractament tèrmic que va permetre obtenir caolinita calcinada, coneguda també com metacaolí. La síntesi d'geopolímeros és una feina que requereix molta atenció i dedicació, on els paràmetres com ara la temperatura de curat, la composició de l'precursor així com de l'activador resulten crucials en el disseny d'geopolímeros amb millors propietats mecàniques. Com a resultat d'una anàlisi experimental es va observar que la composició de l'precursor té una influència notable sobre les propietats dels geopolímeros basats en metacaolí. Els resultats obtinguts van permetre seleccionar una formulació (GP09) òptima per a ser reforçada amb nanopartícules i fibres curtes en un següent treball que dóna continuïtat a aquesta investigació.

**Paraules clau:** geopolímers, caolinita, síntesi

\*corresponding author: [edgar.franco@cidesi.edu.mx](mailto:edgar.franco@cidesi.edu.mx)

## 1. INTRODUCCIÓN

El término geopolímero ha sido asignado a los polímeros inorgánicos de aluminosilicatos, también descritos en la literatura académica como: polímeros minerales, cerámicas con enlaces alcalinos, e hidrocerámicos<sup>1-2, 3-5</sup>. Los geopolímeros pertenecen a un subconjunto de los materiales cementosos activados por álcali que se caracterizan por su bajo contenido de calcio<sup>6-7, 8</sup>, y son materiales relativamente nuevos, desarrollados por primera vez por Joseph Davidovits y patentados en los años 70<sup>9</sup>. Debido a sus excelentes propiedades como resistencia química y térmica, los geopolímeros se utilizan principalmente para la construcción civil e infraestructura en general, aunque inicialmente surgieron como materiales alternos a los polímeros termoestables orgánicos con aplicaciones resistentes al fuego<sup>10-11, 8-2, 11</sup>.

La síntesis de este tipo de materiales se produce mediante la geopolimerización de minerales amorfos que tienen la capacidad de disolverse en presencia de una solución alcalina y cuyas composiciones se basan principalmente en silicio (Si) y aluminio (Al)<sup>2</sup>. La solución alcalina o activadora debe estar constituida por un elemento del primer grupo de la tabla periódica ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  o  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), la alcalinidad induce a que cierta cantidad de átomos de Al y Si se disuelvan o hidrolicen para formar monómeros inorgánicos en la solución (aglutinante geopolimérico) y luego ser policondensados, dando lugar a una estructura rígida, con composiciones químicas y características comparables a rocas naturales<sup>12-13</sup>.

A pesar de que el mecanismo exacto por el cual se forman los geopolímeros aún no se ha descrito completamente, algunos autores se han basado en la química de activación alcalina de cementantes, como la presentada por Purdon en 1940<sup>14</sup> y el mecanismo propuesto por Glukhovskiy en 1950 para entender el proceso de geopolimerización más ampliamente<sup>8-15, 16</sup>.

En la geopolimerización se pueden suponer tres etapas; disolución del aluminosilicato en solución alcalina, policondensación de especies u oligómeros y estabilización de los oligómeros. Sin embargo, difícilmente pueden separarse con precisión ya que suelen ocurrir simultáneamente<sup>17-18, 19-20</sup>. En general, los geopolímeros están constituidos por una red tridimensional amorfa o semicristalina altamente conectada por unidades tetraédricas de silicato ( $\text{SiO}_4$ ) y aluminato ( $\text{AlO}_4$ ) distribuidas al azar a lo largo de las cadenas poliméricas y enlazadas por átomos de oxígeno<sup>1-21, 22</sup>. Durante la formación de los geopolímeros se genera una sustitución de silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) por aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ), este último en coordinación tetraédrica con el oxígeno. Cabe señalar que dicha sustitución solo se puede llevar a cabo por aluminio ( $\text{Al}^{4+}$ ), por lo tanto se crea un desequilibrio de carga negativa que debe ser balanceado con la presencia de iones metálicos obtenidos principalmente de silicatos e hidróxidos de  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ , los cuales se encuentran localizados en las cavidades hexagonales de la estructura<sup>23-24, 12</sup>.

Teóricamente, cualquier material que contenga aluminio y silicio puede ser una fuente sólida de aluminosilicatos para la geopolimerización, pero los materiales más utilizados son escorias granulada de alto horno, cenizas de la quema de carbón y arcilla calcinada.

La arcilla más utilizada es el caolín ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), debido a su alto contenido de aluminosilicato, estructura estratificada del tipo 1:1, capacidad de intercambio catiónico, superficie específica, capacidad de absorción, hidratación y plasticidad<sup>25-26</sup>. Mediante la deshidroxilación del caolín (tratamiento térmico a temperaturas entre 600–850°C) se crea un desorden en las capas tetraédricas y octaédricas de la caolinita hasta convertirlo en metacaolín<sup>25-26, 27</sup>. Cuando se usa metacaolín como fuente de aluminosilicato, el geopolímero resultante es más puro y se puede caracterizar más fácilmente en comparación con los geopolímeros producidos a partir de desechos agroindustriales<sup>28</sup>.

Durante la geopolimerización, la solución alcalina juega un papel importante, y afecta el desarrollo de la resistencia mecánica. Los activadores químicos cumplen la función de acelerar la solubilidad de la fuente de aluminosilicato, favorecer la formación de hidratos estables de baja solubilidad y promover la formación de una estructura. Los hidróxidos alcalinos comúnmente más utilizados en la activación de metacaolín son sodio y potasio ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ), debido a su bajo costo, disponibilidad y baja viscosidad.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la investigación en la síntesis de geopolímeros. Los resultados se han dividido en dos partes. La primera de ellas, correspondiente a este trabajo, presenta el efecto de la temperatura de curado, así como la concentración del precursor y la solución alcalina, sobre las propiedades mecánicas de los geopolímeros basados en caolinita calcinada, con el objetivo de seleccionar la formulación que presente las mejores propiedades a compresión. En la segunda parte, esta formulación se utiliza para ser reforzada con fibra corta de carbono, fibra corta de basalto y partículas de alúmina, con la finalidad de evaluar su influencia en la mejora de las propiedades mecánicas.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la investigación en la síntesis de geopolímeros. Los resultados se han dividido en dos partes. La primera de ellas, correspondiente a este trabajo, presenta el efecto de la temperatura de curado, así como la concentración del precursor y la solución alcalina, sobre las propiedades mecánicas de los geopolímeros basados en caolinita calcinada, con el objetivo de seleccionar la formulación que presente las mejores propiedades a compresión. En la segunda parte, esta formulación se utiliza para ser reforzada con fibra corta de carbono, fibra corta de basalto y partículas de alúmina, con la finalidad de evaluar su influencia en la mejora de las propiedades mecánicas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Materiales

El precursor utilizado en la síntesis de geopolímeros fue la arcilla caolinita Speswhite proporcionada por Imerys performance minerals. De acuerdo con la hoja técnica, esta caolinita contiene un 47 y 38 % en masa de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), respectivamente.

En el proceso de geopolimerización, los activadores tienen la función de acelerar la solubilidad del aluminosilicato y promover la formación de una estructura estable, ya que la activación de metacaolín con silicato de metal alcalino (en lugar de solución de hidróxido) tiende a dar productos de mayor resistencia<sup>29</sup>. Por lo tanto, la activación alcalina de metacaolín, para este trabajo de investigación, se llevó a cabo utilizando metasilicato de sodio no hidratado ( $\text{Na}_2\text{OSiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) con un 99% de pureza. El metasilicato de sodio R.A. Fermont fue suministrado por Reactivos y Equipo SA de CV.

## Métodos experimentales

El caolín es un mineral con estructura ordenada, lo que evita su reacción con cualquier activador. Por tanto, es necesario aplicar un tratamiento térmico que altere su estructura y proporcione un material amorfo para la síntesis de geopolímeros. La temperatura a la que ocurre este cambio varía, y es dependiente del tamaño de partícula y del régimen de calentamiento. Además, es importante conocer la relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que presenta la fuente de aluminosilicato, ya que en base a ello se realizan los cálculos de proporciones para la fabricación de los geopolímeros.

La composición química del caolín se determinó mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X un espectrómetro SPECTRO XEPOS, compuesto por un tubo de rayos X con una potencia máxima de 60 kV en el que se colocó una muestra de 4 g del caolín.

El Análisis Termogravimétrico del caolín se llevó a cabo en un equipo TGA Perkin Elmer modelo TGA 4000. Las muestras de caolín en polvo de 10 mg fueron colocadas en crisoles cerámicos y sometidos a una rampa de temperatura desde 30 hasta 1000 °C, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

En base a los resultados obtenidos en el TGA, se determinó aplicar un tratamiento térmico al caolín a 700, 800 y 900 °C, con la finalidad de evaluar la reactividad con la solución activadora. El tiempo de calcinación se mantuvo como una variable fija, ya que éste tiene poco efecto sobre la reactividad del geopolímero obtenido<sup>30</sup>. El tratamiento térmico se realizó en un horno mufla Thermo Scientific™ FD1540M. Al término del tratamiento, las muestras se identificaron como Caolín calcinado: Mc\_700, Mc\_800 y Mc\_900, y se almacenaron herméticamente para evitar su hidratación.

La verificación de la formación del metacaolín se realizó a través de un análisis de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier en un FTIR Perkin Elmer FRONTIER MIR/FIR. Las muestras se colocaron en un portaobjetos hasta cubrir la superficie del diamante MIR ATR del instrumento. Los espectros FTIR se registraron escaneando las muestras en el rango de frecuencia 400-5000  $\text{cm}^{-1}$  a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

La técnica de difracción de rayos X se empleó para identificar los compuestos con estructuras cristalinas presentes en el caolín antes y después del tratamiento térmico. Para ello, se utilizó un difractómetro Rigaku D/max-2100, (radiación  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.1540$  nm). El análisis se llevó a cabo con un ángulo de barrido  $2\theta$  desde 5 hasta 70° por escaneo continuo, a una velocidad de 0.01° cada dos segundos. Las diferentes fases mineralógicas se identificaron por comparación con espectros de la base de datos del software MDI.

Las morfologías de caolín y los caolines calcinados fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-7200F.

## Selección de variables

De acuerdo con la revisión bibliográfica que se realizó sobre las variables que intervienen en la síntesis de los geopolímeros y la posibilidad de variar diversos parámetros que influyen en las propiedades de estos

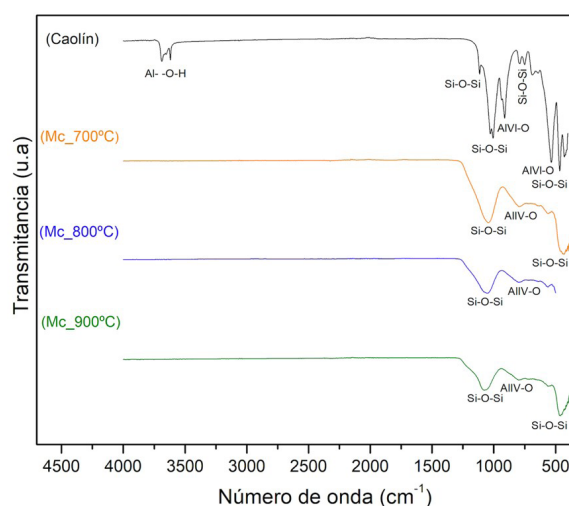
materiales, se optó por analizar el efecto de tres factores tales como: temperatura de curado, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  sobre una variable de respuesta, que en este trabajo será la resistencia a la compresión<sup>31 32 33 34</sup>.

## Síntesis de geopolímeros

El mezclado del caolín calcinado y la disolución activadora se realizó en un agitador mecánico DLS VELD SCIENTIFICA utilizando un agitador de hélice a 800 rpm. La mezcla se mantuvo en agitación constante por quince minutos. Posteriormente, la pasta se vació en moldes cúbicos de silicón (20  $\text{mm}^3$ ), los cuales fueron cubiertos con una película delgada de plástico para reducir la pérdida de agua durante el proceso de curado. Por último, las muestras se curaron dentro de un horno convencional JP SELECTA durante 24 h a la temperatura establecida para cada tratamiento. Al final del periodo de curado, las muestras se desmoldaron y se mantuvieron en un desecador a temperatura ambiente.

## 3. RESULTADOS

El análisis composicional de la caolinita se realizó a través de fluorescencia de rayos X, determinando que este mineral se encuentra constituido en su mayoría por óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), los cuales conforman el 97.15% del total del caolín con una relación igual a 1.27. La gran cantidad de óxidos de silicio y aluminio que contiene el caolín le brinda la capacidad de ser un excelente precursor para la síntesis de geopolímeros.



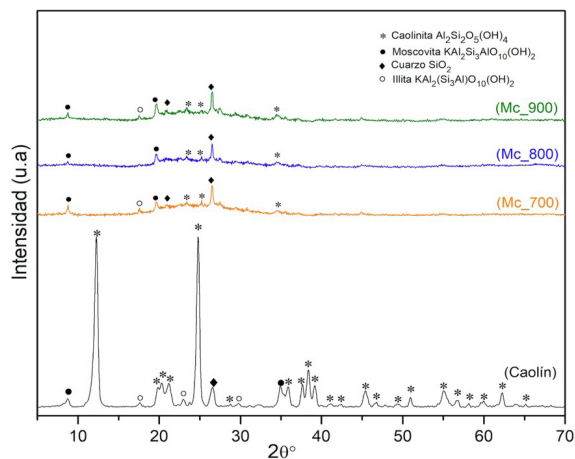
**Figura 1.** Espectro FTIR del caolín y de los caolines con tratamiento a 700, 800 y 900°C por cuatro horas.

El análisis por FTIR se utilizó para validar la formación de metacaolín. En la **Figura 1** se presentan los espectros correspondientes al caolín sin tratar térmicamente y el caolín tratado a 700, 800 y 900 °C. Es posible apreciar la eliminación de las bandas de estiramiento y flexión de los grupos OH ubicadas en la región 3700-3600  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup>, las cuales son atribuidas a la deshidroxilación de la caolinita y a la disminución en el grado de cristalinidad<sup>37 38 39</sup>. A su vez, la calcinación genera la desaparición de la señal a 913 cm<sup>-1</sup> y 534 cm<sup>-1</sup> asociada al enlace AlVI-O octaédrico y la formación de la banda ubicada entre 795 cm<sup>-1</sup> y 798 cm<sup>-1</sup> que corresponde al enlace AlIV-O. Por tanto, se puede corroborar la transformación a metacaolín<sup>33</sup>.

Es importante resaltar que la banda de absorción alrededor de 430–460 cm<sup>-1</sup> y representativa de los enlaces Si–O–Si y O–Si–O, desaparece para el caso del Mc\_800 y reaparece para el Mc\_900, lo cual podría indicar que a temperaturas mayores de 900°C se produce la recrystalización de la estructura.

En la **Figura 2** se presentan los patrones XRD del caolín sin tratamiento y el caolín tratado térmicamente (Mc\_700, Mc\_800 y Mc\_900). El patrón de la caolinita muestra la presencia de cuatro fases cristalinas: caolinita, moscovita, cuarzo e illita. La presencia de caolinita triclinica fue confirmada por los puntos máximos característicos, los cuales se localizan en los ángulos de Bragg en 2θ: 12.28, 20.31, 21.19, 23.08, 23.68, 24.99, 29.82, 34.98, 37.59, 38.46, 39.19, 41.14, 42.46, 46.71, 49.60, 50.98, 55.04, 56.74, 58.16, 59.84, 62.33 y 62.27°<sup>40</sup>.



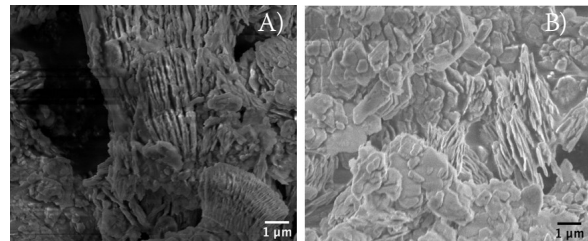
**Figura 2.** Patrón XRD del caolín y de los caolines con tratamiento a 700,800 y 900°C por cuatro horas.

La reflexión, con una intensidad baja, localizada a 26.54° evidenció la presencia de trazas de cuarzo hexagonal en la muestra de caolín, mismas que permanecieron para el caso del caolín con tratamiento térmico. Por otra parte, en las muestras de caolín calcinado se aprecia una disminución considerable de la intensidad de picos, y la presencia de estructuras amorfas alrededor de 2θ = 20–40°, con ello, se comprueba que el tratamiento térmico aplicado en el rango de 700–900 °C permite el desarrollo de estructuras predominantemente amorfo y potencialmente susceptible a reaccionar con un activador alcalino.

Sin embargo, a pesar de que las tres muestras de caolín calcinado presentan difractogramas similares, el material con tratamiento térmico a 800°C revela una mayor disminución en los puntos máximos característicos de la caolinita triclinica y cuarzo con estructura hexagonal. Por tanto, el caolín calcinado Mc\_800 se

ha seleccionado como fuente de aluminosilicato para el presente estudio.

Una inspección por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo permite apreciar el efecto del tratamiento térmico a 800 °C en la morfología de la caolinita. La **Figura 3** presenta las micrografías del caolín y el Mc\_800.



**Figura 3.** Micrografías SEM correspondientes a la caracterización morfológica de (a) Caolín y (b) Mc\_800 a x10,000.

El caolín presenta una apariencia de láminas compactas con geometría pseudo-hexagonal. Estas láminas se mantienen apiladas por enlaces entre grupos hidroxilo de la superficie externa de la lámina octaédrica (**Figura 3a**), al aplicar tratamiento térmico a 800 °C la estructura pierde su geometría y colapsa, según se puede apreciar en la **Figura 3b**.

Se sintetizaron 20 tipos de muestras geopoliméricas basadas en Mc\_800 con relaciones molares distintas, las cuales se presentan en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Identificación de los tratamientos y composiciones de cada factor desarrollado para su experimentación

ID Muestra	Temperatura	Si <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	Compresión (MPa)
GP01	40	3.2	11.21	2.46
GP02	70	3.2	11.21	2.38
GP03	40	3.8	11.21	0.74
GP04	70	3.8	11.21	0.66
GP05	40	3.2	13.39	1.35
GP06	70	3.2	13.29	1.00
GP07	40	3.8	13.29	0.58
GP08	70	3.8	13.29	0.46
GP09	30	3.5	12.25	2.61
GP10	80	3.5	12.25	1.45
GP11	55	3.0	12.25	1.95
GP12	55	4.0	12.25	2.52
GP13	55	3.5	10.50	2.39
GP14	55	3.5	14.00	0.00
GP15	55	3.5	12.25	0.17
GP16	55	3.5	12.25	0.15
GP17	55	3.5	12.25	0.20
GP18	55	3.5	12.25	0.22
GP19	55	3.5	12.25	0.18
GP20	55	3.5	12.25	0.12

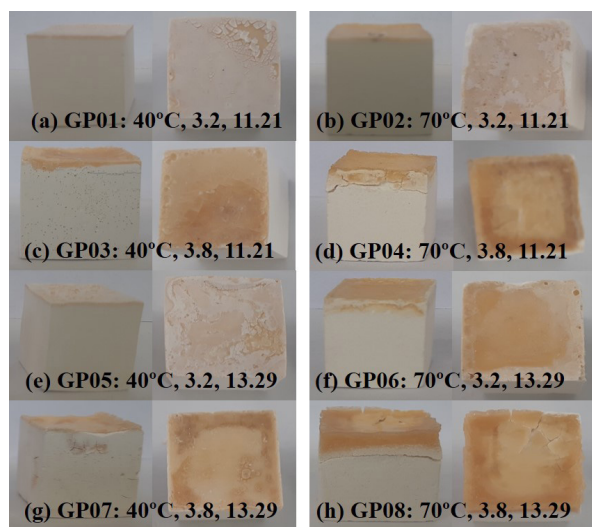
\*GP: Geopolímero; #: Número de tratamiento

La **Figura 4** muestra las fotos tomadas de una cara lateral y de la superficie (vista superior) de algunas de las mezclas de geopolímeros sintetizados y moldeados en forma de cubo. La identificación de estas muestras corresponde a la **Tabla 1**, e indica la temperatura de curado y la concentración de Si<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O



durante la síntesis de cada formulación. Las imágenes presentadas en la **Figura 4** corresponden a las caras lateral y superior para apreciar las diferencias obtenidas en función de la formulación correspondiente. En todos los casos se aprecia una capa amarillenta en la superficie, atribuida a la segregación de silicato de sodio, lo cual provoca agrietamiento en la sección segregada. Para realizar un análisis de la influencia de la síntesis de los geopolímeros, es necesario comparar las imágenes de la **Figura 4** desde diversos ángulos. Por ejemplo, para evaluar el efecto de la temperatura sobre las características físicas de los cubos geopoliméricos sintetizados, es necesario comparar las imágenes del lado izquierdo (curado a 40 °C) con las imágenes del lado derecho (curado a 70 °C). Bajo ese sentido, se aprecia claramente que la temperatura no es un factor que influye en la forma física de los cubos de geopolímero.

Por otra parte, si se analiza el segundo factor, que es la composición del caolín calcinado, es posible hacer la comparación de arriba hacia abajo. En este caso, los incisos: (a)(c); (b)(d); (e)(g); (f)(h) de la **Figura 4**. Es posible apreciar que al aumentar el contenido de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la capa amarillenta aumenta considerablemente, e incluso la cara de la superficie presenta una notoria deformación.

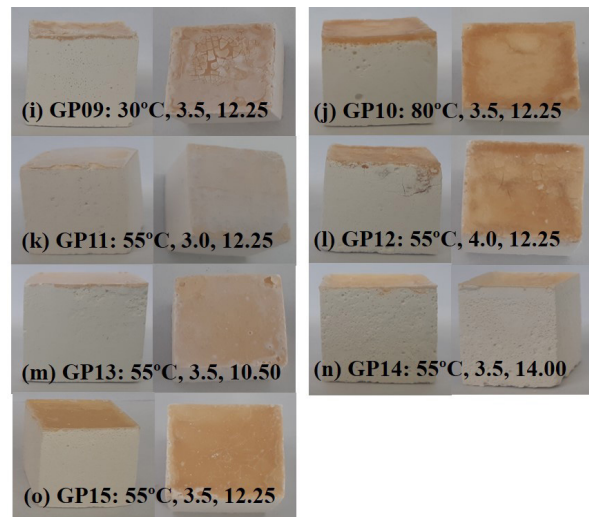


**Figura 4.** Fotografías de la cara lateral y superior de las probetas de los geopolímeros sintetizados: (a) GP01, (b) GP02, (c) GP03, (d) GP04, (e) GP05, (f) GP06, (g) GP07, (h) GP08, (i) GP09, (j) GP10, (k) GP11, (l) GP12, (m) GP13, (n) GP14 y (o) GP15.

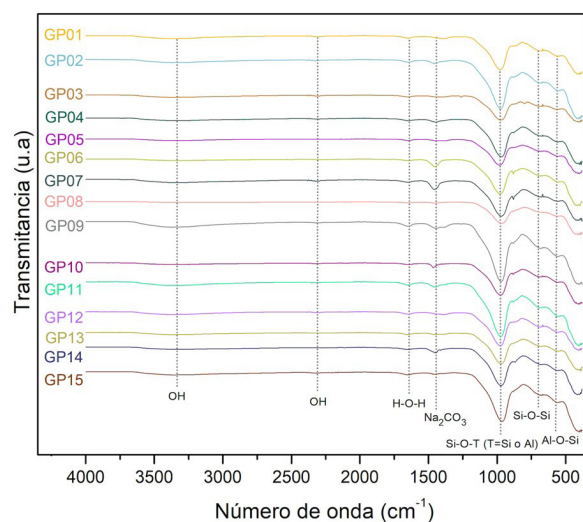
Finalmente, para evaluar la apariencia de los geopolímeros en función del tercer factor (composición del metasilicato) es necesario comparar de manera alterna los incisos de la **Figura 4** de la siguiente manera: (a)(e); (c)(g); (b)(f); (d)(h); (m)(n). Se observan pocos cambios físicos en la forma y apariencia de los cubos geopoliméricos. Por tanto, es posible suponer que los mayores cambios ocurren al variar el factor de la composición del metacaolín.

Otro factor que se evaluó fue el efecto de la cantidad de agua, para ello, se varió la relación de  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  desde

10.5 a 14 mol/mol. Tal como se mencionó previamente, el metacaolín es una arcilla que debido a su tamaño y morfología demanda una cantidad de agua mayor en comparación con otros precursores de geopolímeros. Durante la síntesis, al aumentar el contenido de agua se obtuvieron mezclas con mayor maleabilidad y fluidez, sin embargo, esto provocó porosidades en la estructura debido al agua libre y su posterior evaporación, tal como se puede comparar en la **Figura 4**.



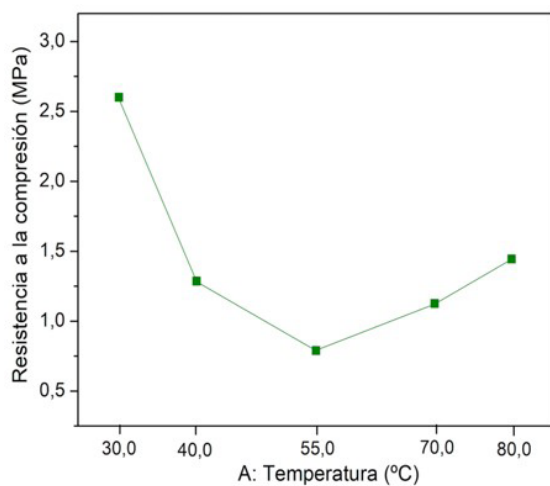
**Figura 4** (continuación). Fotografías de la cara lateral y superior de las probetas de los geopolímeros sintetizados: (a) GP01, (b) GP02, (c) GP03, (d) GP04, (e) GP05, (f) GP06, (g) GP07, (h) GP08, (i) GP09, (j) GP10, (k) GP11, (l) GP12, (m) GP13, (n) GP14 y (o) GP15.



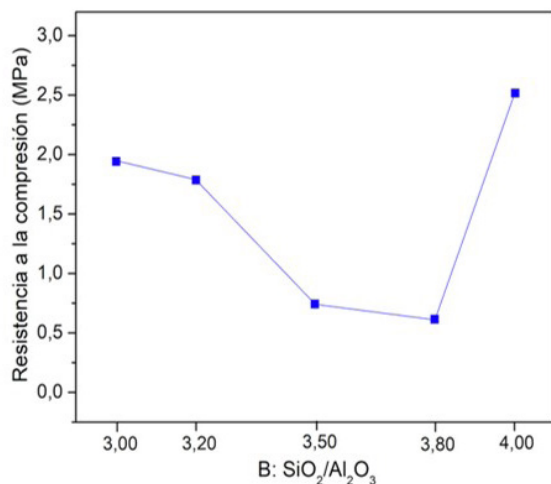
**Figura 5.** Espectro FTIR de los geopolímeros sintetizados.

Los geopolímeros sintetizados fueron analizados por FTIR, los cuales se presentan en la **Figura 5**. La interpretación de los espectros se realizó basándose en las bandas de absorción que han sido reportadas como características de los geopolímeros sintetizados a partir de caolín modificado (**Tabla 1**). Los resultados indicaron que la banda ancha de absorción a aproximadamente

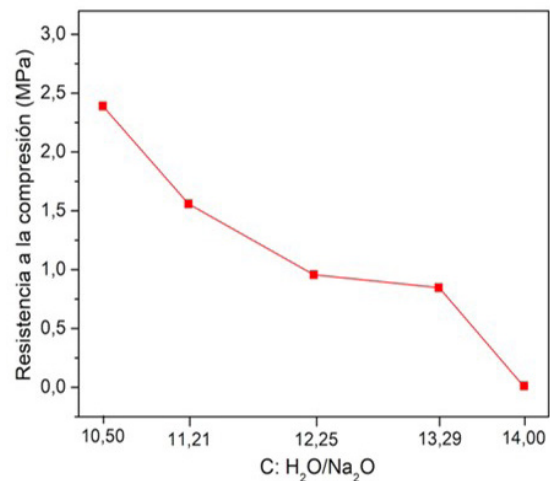
3370  $\text{cm}^{-1}$  y 2324  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento y flexión de los grupos OH asociada a los OH- enlazados en la estructura del material. Alrededor de 1648  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda de absorción de los enlaces tipo H-O-H que corresponden al agua libre que se encuentra en los sistemas. En comparación con el espectro del Mc\_800, los espectros FTIR muestran la aparición de una nueva banda de absorción a aproximadamente 1435  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de estiramiento del compuesto  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  debido al alto contenido de  $\text{Na}^+$  en la solución alcalina, en donde estos iones migran hacia la superficie separándose y al entrar en contacto con el  $\text{CO}_2$  del ambiente, estos reaccionan y forman carbonatos. Por otro lado, se observó que la banda de absorción a 800  $\text{cm}^{-1}$  vinculada a la vibración del aluminio  $\text{AlIV-O}$  se eliminó después de la geopolimerización en casi todos los tratamientos excepto para la muestra GP\_03, lo que indica que la estructura del geopolímero GP\_03 contiene más metacaolín sin reaccionar. Las bandas de absorción a aproximadamente 970  $\text{cm}^{-1}$ , 686  $\text{cm}^{-1}$ , 560  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros de la matriz se atribuyen respectivamente a las vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces Si-O-T (T=O-Na+) (T=Si o Al), Si-O-Si y Al-O-Si.



a)



b)



c)

**Figura 6.** Representación de la resistencia mecánica de los geopolímeros sintetizados en función de los tres factores analizados: (a) temperatura, (b) composición metasilicato y (c) composición activador.

La **Figura 6** muestra los resultados obtenidos en función de los efectos de los tres factores (temperatura, relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ) sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados. En la **Figura 6a** se muestra que el tratamiento térmico deteriora las propiedades mecánicas del material en comparación con los resultados obtenidos para las mezclas que se trataron a una temperatura ambiente. La **Figura 6b** muestra que en un principio la resistencia a la compresión de la matriz geopolimérica disminuye con el aumento en la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  hasta 3.80, posterior a esto, aumenta debido a la formación de fuertes enlaces Si-O-Si. Por su parte, la **Figura 6c** muestra que la relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  ejerce un efecto significativo sobre la variable de respuesta, el aumento en esta relación genera una disminución evidente en la resistencia a la compresión la cual se encuentra relacionada con el aumento en la porosidad que se genera al eliminar el agua durante el proceso de curado. Si consideramos lo anterior, a pesar de los diferentes niveles que cada factor afectan la respuesta, el factor en el cual se debe tener mayor cuidado es la relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ .

A partir de los resultados generales del ensayo de compresión que se presenta en la **Tabla 1**, se puede apreciar que solamente dos formulaciones de geopolímero alcanzaron superar los 2.5 MPa bajo compresión, el GP09 y el GP12. Algunas otras formulaciones como el GP01, GP02 y GP13 presentaron valores similares, por lo no es conveniente descartarlos del todo. El resto de formulaciones tuvo un rendimiento muy por debajo de lo esperado, incluso algunas de ellas no pudieron ensayarse, tal como es el caso de la formulación GP14.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de geopolímeros para evaluar la incidencia que los parámetros tales como temperatura de curado, composición del precursor y composición del activador ejercen sobre las propiedades mecánicas de los geopolímeros.

El caolín calcinado a una temperatura de 800°C reveló una estructura amorfa, requerida para la reacción alquil, por lo que el Mc\_800 fue seleccionado como precursor de los geopolímeros.

En base al análisis físico de los geopolímeros sintetizados se pudo apreciar que los mayores cambios ocurrieron al variar la composición del metacaolín.

Los resultados mecánicos bajo la configuración a compresión indicaron que los geopolímeros se ven afectados principalmente por la composición del precursor y el activador, siendo seleccionada la formulación GP09 para ser reforzada con nanopartículas y fibras cortas en un siguiente trabajo que da continuidad a esta investigación.

## CONFLICTO DE INTERÉS

Los autores declaran que no tienen intereses financieros competitivos conocidos o relaciones personales que podrían haber influido en el trabajo reportado en este manuscrito.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue financiada por CONACYT y la Agencia Espacial Mexicana (AEM) a través del fondo sectorial de investigación, desarrollo tecnológico e innovación en actividades espaciales CONACYT-AEM, número de subvención MOD.CAT.18/2018.

Abigail Segundo agradece a CONACYT por la beca de posgrado para obtener su maestría.

EA Franco-Urquiza expresa su especial agradecimiento al "Programa de Investigadores de CONACYT (Cátedras CONACYT)".

## REFERENCIAS

1. Davidovits, J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* **37**, 1633–1656 (1991).
2. Davidovits, J. Polymers and Geopolymers. in *Geopolymer Chemistry and Applications 4th edition* 1–37 (2015).
3. Rahier, H., Van Mele, B. & Wastiels, J. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part II. Rheological transformations during low-temperature cure and high-temperature properties of a model compound. *J. Mater. Sci.* **31**, 80–85 (1996).
4. Rahier, H., Van Mele, B., Biesemans, M., Wastiels, J. & Wu, X. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part I. Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound. *J. Mater. Sci.* **31**, 71–79 (1996).
5. Rahier, H., Simons, W., Van Mele, B. & Biesemans, M. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part III Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties. *J. Mater. Sci.* **32**, 2237–2247 (1997).
6. Provis, J. L. & van Deventer, J. S. J. Introduction to geopolymers. in *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications* 1–11 (Woodhead Publishing Limited, 2009). doi:10.1533/9781845696382.1.
7. Shi, C. & Fernández-Jiménez, A. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *J. Hazard. Mater.* **137**, 1656–1663 (2006).
8. Duxson, P. *et al.* Geopolymer technology: The current state of the art. *J. Mater. Sci.* **42**, 2917–2933 (2007).
9. Davidovits, J. The Need to Create a New Technical Language for the Transfer of Basic Scientific. in *Transfer and Exploitation of Scientific and Technical Information* vol. EUR 7716 19–23 (1982).
10. Lyon, R. E. *et al.* Fire-resistant aluminosilicate composites. *Fire Mater.* **21**, 67–73 (1997).
11. Kriven, W. M., Bell, J. & Gordon, M. Geopolymer Refractories for the Glass Manufacturing Industry. in *Conference on Glass Problems* 57–80 (2008). doi:10.1002/9780470294857.ch5.
12. Barbosa, V. F. F., MacKenzie, K. J. D. & Thaumaturgo, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 309–317 (2000).
13. Alonso, S. & Palomo, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Mater. Lett.* **47**, 55–62 (2001).
14. Purdon, A. The action of alkalis on blast furnace slag. *J. Soc. Chem. Ind.* **59**, 191–202 (1940).
15. Palomo, A. & Fernández-Jiménez, A. Alkaline Activation, procedure for transforming fly ash into new materials. Part I: Applications. in *Proceedings of World of Coal Ash (WOCA)* 9–12 (2011).
16. Buchwald, A., Zellmann, H. D. & Kaps, C. Condensation of aluminosilicate gels-model system for geopolymer binders. *J. Non. Cryst. Solids* **357**, 1376–1382 (2011).
17. Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Separovic, F. & van Deventer, J. S. J. <sup>29</sup>Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir* **21**, 3028–3036 (2005).
18. Yao, X., Zhang, Z., Zhu, H. & Chen, Y. Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochim. Acta* **493**, 49–54 (2009).
19. Weng, L. & Sagoe-Crentsil, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I-Low Si/Al ratio systems. *J. Mater. Sci.* **42**, 2997–3006 (2007).
20. Provis, J. L., Yong, S. L. & Duxson, P. Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers. in *Geopolymers: Structures, Processing, Proper-*



- ties and Industrial Applications* 72–88 (2009). doi:10.1533/9781845696382.1.72.
21. Davidovits, J. Synthesis of new high temperature geopolymers for reinforced plastics/composites. *Soc. Plast. Eng.* 151–154 (1979).
  22. Rowles, M. R., Hanna, J. V., Pike, K. J., Smith, M. E. & O'Connor, B. H.  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers. *Appl. Magn. Reson.* **32**, 663–689 (2007).
  23. Palomo, A., Grutzeck, M. W. & Blanco, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *Cem. Concr. Res.* **29**, 1323–1329 (1999).
  24. Lee, W. K. Solid-Gel Interactions in Geopolymers. (University of Melbourne, 2003).
  25. Badogiannis, E., Kakali, G. & Tsvivilis, S. Metakaolin as supplementary cementitious material : Optimization of kaolin to metakaolin conversion. *J. Therm. Anal. Calorim.* **81**, 457–462 (2005).
  26. Granizo, M. L., Blanco-Varela, M. T. & Martínez-Ramírez, S. Alkali activation of metakaolins: Parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *J. Mater. Sci.* **42**, 2934–2943 (2007).
  27. Weck, P. E., Kim, E. & Jové-Colón, C. F. Relationship between crystal structure and thermo-mechanical properties of kaolinite clay: beyond standard density functional theory. *Dalt. Trans.* **44**, 12550–12560 (2015).
  28. Thompson, J. G. & Cuff, C. Crystal structure of kaolinite: dimethylsulfoxide intercalate. *Clays Clay Miner.* **33**, 490–500 (1985).
  29. Provis, J. L., Lukey, G. C. & Van Deventer, J. S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results. *Chem. Mater.* **17**, 3075–3085 (2005).
  30. Cioffi, R., Maffucci, L. & Santoro, L. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resour. Conserv. Recycl.* **40**, 27–38 (2003).
  31. De Vargas, A. S. *et al.* The effects of  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers. *Cem. Concr. Compos.* **33**, 653–660 (2011).
  32. Rovnaník, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Constr. Build. Mater.* **24**, 1176–1183 (2010).
  33. Mejía, R., Torres, J., Vizcayno, C. & Castello, R. Influence of the calcination temperature of kaolin on the mechanical properties of mortars and concretes containing metakaolin. *Clay Miner.* **43**, 177–183 (2008).
  34. Muñoz-Villarreal, M. S. *et al.* The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. *Mater. Lett.* **65**, 995–998 (2011).
  35. Gutiérrez, H. & De la Vara, R. *Análisis y diseño de experimentos.* (2008).
  36. Rahier, H., Wullaert, B. & Van Mele, B. Influence of the degree of dehydroxylation of kaolinite on the properties of aluminosilicate glasses. *J. Therm. Anal. Calorim.* **62**, 417–427 (2000).
  37. Ilić, B. R., Mitrović, A. A. & Miličić, L. R. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. *Hem. Ind.* **64**, 351–356 (2010).
  38. Ptáček, P. *et al.* The influence of structure order on the kinetics of dehydroxylation of kaolinite. *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**, 2793–2799 (2013).
  39. Mgbemere, H. E., Lawal, G. L., Ekpe, I. C. & Chaudhary, A. L. Synthesis of zeolite-A using kaolin samples from Darazo, Bauchi state and Ajebo, Ogun state in Nigeria. *Niger. J. Technol.* **37**, 87 (2018).
  40. Mohiuddin, E. *et al.* Synthesis of ZSM-5 from impure and beneficiated Grahamstown kaolin: Effect of kaolinite content, crystallisation temperatures and time. *Appl. Clay Sci.* **119**, 213–221 (2016).



# Desarrollo de geopolímeros compuestos. Parte II: efecto de refuerzos de fibra corta y nanopartículas sobre la resistencia a la compresión

E.A. Franco-Urquiza<sup>1\*</sup>, A. Segundo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT - CIDESI), Centro Nacional de Tecnologías Aeronáuticas (CENTA), Carretera Estatal 200, km 23, 76265, Querétaro, México. <sup>2</sup>Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI) - Departamento de Posgrado PICYT, Av. Pie de la Cuesta 702, 76125, Querétaro, Querétaro

*Development of geopolymer composites. Part II: effect of short fiber reinforcements and nanoparticles on compressive strength*

*Desenvolupament de geopolímers compostos. Part II: efecte de reforços de fibra curta i nanopartícules sobre la resistència a la compressió*

RECEIVED: 13 JULY 2020; REVISED: 4 NOVEMBER 2020; ACCEPTED: 8 DECEMBER 2020

## SUMMARY

This work is the continuation of a previous investigation to evaluate the effect of short carbon and basalt fibers on the compressive mechanical properties of geopolymers. Additionally, the effect of alumina nanoparticles was evaluated.

The base geopolymer (GP09) was taken as the base, being reinforced with short carbon and basalt fibers, which were subjected to a chemical treatment to improve compatibility with the geopolymer. The treated fibers did not show a better performance in the compression resistance of the geopolymer. The combination of alumina with basalt fiber reduces the resistance of the geopolymer, but the combination with carbon fibers represents an increase in mechanical properties. Alumina nanoparticles greatly favored the mechanical reinforcement of geopolymers

**Key words:** Geopolymers, kaolinite, fillers, compression test

## RESUMEN

Este trabajo es la continuación de una investigación previa para evaluar el efecto de fibras cortas de carbono y basalto sobre las propiedades mecánicas a compresión de los geopolímeros. Adicionalmente, se evaluó el efecto de nanopartículas de alúmina.

Se tomó como base al geopolímero base (GP09), siendo reforzado con fibras cortas de carbono y basalto, las

cuales fueron sometidas a un tratamiento químico para mejorar la compatibilidad con el geopolímero.

Las fibras tratadas no mostraron un mejor rendimiento en la resistencia a la compresión del geopolímero. La combinación de alúmina con fibra de basalto disminuyen la resistencia del geopolímero, pero la combinación con fibras de carbono representa un incremento de las propiedades mecánicas.

**Palabras clave:** Geopolímeros, caolinita, refuerzos, compresión

## RESUM

Aquest treball és la continuació d'una investigació prèvia per avaluar l'efecte de fibres curtes de carboni i basalt sobre les propietats mecàniques a compressió dels geopolímers. Adicionalment, es va avaluar l'efecte de nanopartícules d'alúmina. Es va prendre com a base a l'Geopolímer base (GP09), sent reforçat amb fibres curtes de carboni i basalt, les quals van ser sotmeses a un tractament químic per millorar la compatibilitat amb el Geopolímer.

Les fibres tractades no van mostrar un millor rendiment en la resistència a la compressió de l'Geopolímer. La combinació d'alúmina amb fibra de basalt disminueixen la resistència de l'Geopolímer, però la combinació amb fibres de carboni representa un increment de les

\*Corresponding author: [edgar.franco@cidesi.edu.mx](mailto:edgar.franco@cidesi.edu.mx)

propiedades mecánicas. Las nanopartículas de alúmina van a favor del reforzamiento mecánico de los geopolímeros. Las nanopartículas de alúmina favorecieron notablemente el refuerzo mecánico de los geopolímeros.

**Palabras clave:** geopolímeros, caolinita, refuerzos, compresión

## 1. INTRODUCCIÓN

Los geopolímeros son materiales que han llamado la atención de los investigadores en los últimos años debido a sus excelentes propiedades mecánicas, excelente estabilidad térmica a altas temperaturas, así como a su naturaleza ecológica<sup>1,2</sup>. En general, los geopolímeros están constituidos por una red tridimensional constituida por unidades tetraédricas de silicatos y aluminatos ( $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ , respectivamente) distribuidas al azar y enlazadas por los átomos de oxígeno<sup>3,4</sup>. Los tres tipos principales de materia prima comúnmente utilizada en la síntesis de geopolímeros son las escorias metalúrgicas, las cenizas volantes y el caolín.

El caolín tiene una estructura estratificada del tipo 1:1 compuesta por una lámina tetraédrica de sílice y una lámina octaédrica de gibbsita  $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ <sup>5</sup>. La estructura laminar y ordenada del caolín obstaculiza el proceso de activación durante la síntesis de los geopolímeros, por lo que es necesario realizar un tratamiento térmico, que permita obtener caolín amorfo y facilite su activación<sup>6</sup>. De acuerdo a la bibliografía consultada<sup>7,8</sup>, un tratamiento térmico a temperaturas entre 600 y 850 °C promueve la deshidroxilación del caolín, lo que conlleva al desarrollo de metacaolín. Cabe señalar que, a temperaturas más elevadas, el metacaolín (caolín calcinado) se convierte en espinela o mullita, lo que dificulta su reacción<sup>9</sup>.

A pesar de sus excelentes propiedades térmicas, los geopolímeros basados en metacaolín presentan una muy baja tenacidad, lo que limita ampliamente su campo de aplicación. La adición de fibras cortas o partículas promueve una mejora significativa en las propiedades mecánicas de los geopolímeros, tales como su resistencia a la compresión y su tenacidad a la fractura<sup>10,11,12,13</sup>. Las fibras de carbono y vidrio otorgan un efectivo refuerzo de los geopolímeros basados en metacaolín<sup>14</sup>, aunque recientemente se ha evaluado el efecto de refuerzo de la fibra de basalto<sup>15</sup>. El contenido de fibra corta y su distribución dentro del geopolímero son los factores más importantes que influyen en la eficiencia del refuerzo. Sin embargo, se han evaluado otros factores para incrementar el efecto de refuerzo. En el caso de fibras cortas de carbono, su tratamiento superficial es un paso crítico para obtener composiciones de geopolímeros con mejores propiedades mecánicas y propiedades conductoras<sup>16</sup>.

Por otro parte, las fibras de basalto provienen de las rocas de basalto volcánico, y se obtienen a través de un proceso de fusión a alta temperatura, similar al proceso de fabricación de fibras de vidrio. La calidad y resistencia de esta fibra depende principalmente del tipo de materia prima y de las condiciones de fabricación. La

fibra de basalto contiene una gran cantidad de óxidos de alúmina y sílice, así como bajas concentraciones de magnesio, calcio, sodio, potasio y hierro<sup>15</sup>.

Actualmente, es común comparar a la fibra de basalto con la fibra de vidrio. No obstante, el basalto posee una mejor resistencia al desgaste que la fibra de vidrio, una tensión de rotura mayor que la fibra de carbono, y es más económica que ambas.

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de refuerzo de fibras cortas de carbono y basalto, así como la influencia de partículas de alúmina sobre las propiedades del geopolímero basado en metacaolín. Las fibras cortas son sometidas a un tratamiento con el objetivo de mejorar su compatibilidad molecular, efecto que también se documenta en este trabajo.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Materiales

El precursor utilizado en la síntesis de geopolímeros fue la arcilla caolinita Speswhite proporcionada por Imerys performance minerals. De acuerdo con la hoja técnica, esta caolinita contiene un 47 y 38 % en masa de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), respectivamente.

Como activador alcalino se empleó el metasilicato de sodio no hidratado ( $\text{Na}_2\text{OSiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) con un 99% de pureza Fermont, suministrado por Reactivos y Equipo SA de CV.

Los geopolímeros fueron preparados de acuerdo a las condiciones de curado óptimas presentadas en un trabajo previo ("Desarrollo de geopolímeros compuestos. Parte I: síntesis y caracterización"), actualmente bajo consideración. A partir de ese trabajo se selecciona el geopolímero con las siguientes condiciones de síntesis óptimas: temperatura (30°C),  $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (3.5) y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  (12.25), el cual se identifica en este trabajo como GP09.

Para reforzar la matriz de geopolímero se eligieron tres materiales de refuerzo, fibra de carbono, fibra de basalto y partículas de alúmina.

En el caso de la fibra de carbono, se utilizó un tejido bidireccional (plain weave) con un calibre de 3k y un gramaje de 200 g/m<sup>2</sup>. El tejido de carbono fue suministrado por FibreGlast.

La fibra de basalto bidireccional con gramaje de 350 g/m<sup>2</sup> fue adquirida a Advanced Filament Technologies. Las mechas de esta fibra contienen hilos de 13 micras.

En ambos casos, los tejidos fueron cortados utilizando una máquina CNC Zund G3 de alta precisión. Los tejidos se cortaron en ambas direcciones para obtener fibras cortas de 3 mm de longitud. Se empleó esta longitud de acuerdo a la bibliografía consultada, en la que diversos autores destacan que la adición de fibras a una matriz geopolimérica produce mejores resultados si las fibras se encuentran en dimensiones similares<sup>17,11</sup>.

Las fibras se utilizaron sin modificar y modificadas a través de un tratamiento químico con el fin de crear rugosidad y porosidad en su superficie, así como promover un enclavamiento mecánico en la matriz. Para ello, se emplearon métodos oxidativos en fase líquida,

mientras que el reactivo empleado para el tratamiento se adaptó dependiendo de la naturaleza de la fibra.

Para el caso de la fibra de carbono se empleó un tratamiento con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ya que este ha sugerido ser un método eficaz para su modificación superficial. Este tratamiento promueve la humectabilidad de la fibra y la promoción de grupos oxigenados que crean enlaces con la matriz geopolimérica<sup>18</sup>. El procedimiento comenzó con la limpieza de la fibra, que se realizó al sumergirla en acetona durante treinta minutos con ayuda de un baño ultrasónico, en seguida se secó a  $100^\circ\text{C}$  y se repitió el procedimiento para asegurar la eliminación de especies contaminantes en la superficie de la fibra. Posteriormente, la fibra de carbono ya limpia se calentó a  $100^\circ\text{C}$  bajo reflujo en ácido nítrico de la marca MEYER con una concentración en peso de 70%. El tiempo del tratamiento se varió en tres niveles distintos (40, 60 y 80 min) con fin de determinar cuál de ellos tenía un efecto positivo en la superficie de la fibra. Al término del tratamiento, la fibra se calentó a reflujo en agua destilada y se lavó hasta obtener pH neutro. Por último, la fibra limpia se secó completamente a  $100^\circ\text{C}$ . Las muestras de los diferentes tratamientos se identificaron en este trabajo como FC\_40, FC\_60, FC\_80 y FC\_0 (para el caso de la fibra sin tratamiento).

Las fibras de basalto se trataron con hidróxido de sodio (NaOH) suministrado por Sigma Aldrich para grabar la superficie de la fibra<sup>19,20</sup>. Para evitar un daño excesivo en la fibra de basalto, se estudió el efecto de tres concentraciones diferentes (5 g/L, 15 g/L y 20 g/L) en el grado de grabado. El procedimiento comenzó con la limpieza de la fibra, la cual se llevó a cabo con acetona y ultrasonido, posteriormente se calentó a  $40^\circ\text{C}$  bajo reflujo en la solución de NaOH durante 30 minutos. Al término del tratamiento, la fibra se calentó a reflujo en agua destilada y se lavó hasta alcanzar pH neutro para eliminar el NaOH restante. Por último, la fibra tratada se secó en un horno a  $90^\circ\text{C}$  durante dos horas. Las muestras con y sin tratamiento fueron identificadas como: FB\_0, FB\_5, FB\_15, y FB\_20.

Las partículas de alúmina se sintetizaron a través del método sol-gel, el cual es un método simple, eficiente y de bajo costo, que se basa en la generación in situ de complejos metálicos solubles en agua. El procedimiento comienza con la preparación de las soluciones precursoras a partir de dos sales: nitrato de aluminio [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] y ácido cítrico [ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ], ambas obtenidas de Sigma Aldrich. Se trabajó con una concentración de nitrato de aluminio a 0.5 M y la de ácido cítrico respecto al nitrato (C/N) fue de 1 M. Las soluciones precursoras se mezclaron en un matraz de tres bocas y la mezcla se mantuvo en agitación constante durante seis horas a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  hasta que se convirtió en un sol. El sol ya estabilizado, se sometió a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  y se mantuvo durante una hora y media en agitación constante. Posteriormente, la solución se dejó enfriar y envejecer a temperatura ambiente durante veinticuatro horas, cabe mencionar que la viscosidad y el color cambiaron al convertirse en gel. El gel se deshidrató en una mufla a  $200^\circ\text{C}$  con fin de eliminar el disolvente y algunos elementos orgánicos, que no reaccionaron en los procesos anteriores.

Es sabido que la estructura de la alúmina se encuentra íntimamente relacionada con la temperatura de calcinación del citrato polimérico<sup>13,21</sup>, por lo cual, y siguiendo esta teoría, la alúmina se trató térmicamente a  $1000^\circ\text{C}$  durante tres horas con el objetivo de obtener alúmina en fase alfa. Por último, el material obtenido se almacenó hasta su caracterización.

Siguiendo la síntesis para el GP09, se prepararon los geopolímeros compuestos, variando el tipo de refuerzo (fibras cortas de carbono y basalto) sin y con tratamiento, y añadiendo partículas de alúmina. De esta manera, se pudo evaluar la influencia del tipo de refuerzo sobre la resistencia del geopolímero a la compresión uniaxial.

La caracterización mecánica bajo la configuración a compresión se realizó siguiendo las indicaciones descritas en la norma ASTM C-109/109M-16, utilizando una máquina universal servomecánica Instron® 647 con una celda de carga de 10 kN. La velocidad de desplazamiento de cabezal fue de 0.01 mm/min y se ensayaron tres probetas con dimensiones de 2x2x2 cm.

La alúmina sintetizada, en forma de polvo, se analizó mediante difracción de rayos X utilizando un difractor de la marca Rigaku D/max-2100, (radiación  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.1540$  nm). El análisis se llevó a cabo con un ángulo de barrido  $2\theta$  desde 5 hasta  $70^\circ$  por escaneo continuo, a una velocidad de  $0.01^\circ$  cada dos segundos. Los resultados de la caracterización se interpretaron con el software MDI<sup>22</sup>, esta herramienta permitió analizar el patrón de difracción experimental y compararlo con una base de datos.

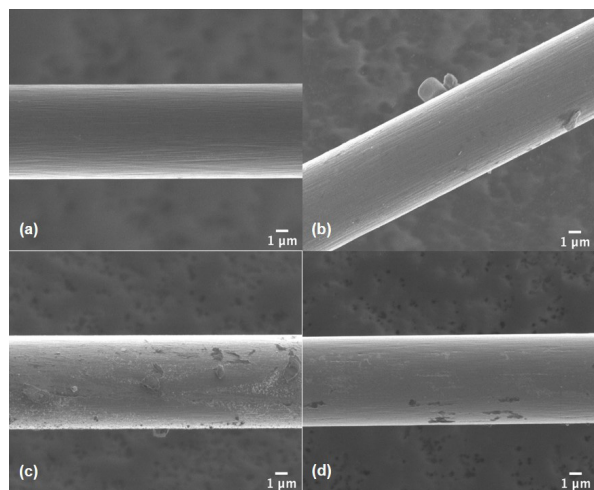
El análisis estructural se realizó a través de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier en un FTIR Perkin Elmer FRONTIER MIR/FIR. Las muestras se colocaron en un portaobjetos hasta cubrir la superficie del diamante MIR ATR del instrumento. Los espectros FTIR se registraron escaneando las muestras en el rango de frecuencia  $400\text{-}5000$   $\text{cm}^{-1}$  a una resolución de  $4$   $\text{cm}^{-1}$ .

Las morfologías de los refuerzos se observaron en un microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-7200F.

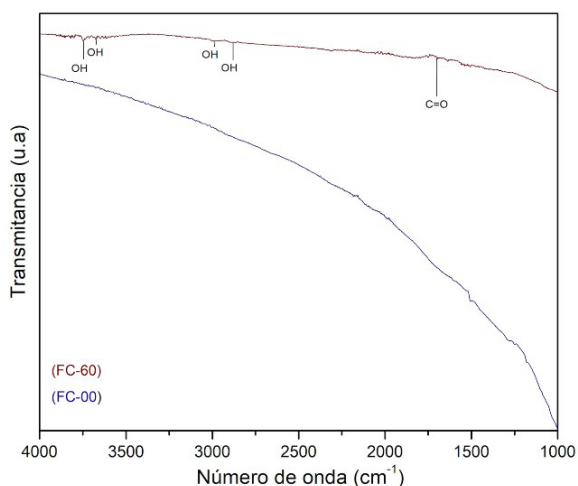
## RESULTADOS

Adaptar la química de la superficie de las fibras de carbono permite mejorar la adhesión con la matriz al proporcionar sitios para una posible interacción fibra-matriz. La identificación de los restos generados por los tres tratamientos superficiales y la composición de las superficies de fibra de carbono se caracterizaron por SEM y FTIR. En la **Figura 1** se observa la morfología de las fibras de carbono sin y con tratamiento. Es posible apreciar que la superficie de las fibras sin tratamiento es relativamente lisa (**Figura 1a**). Después de la oxidación a reflujo en  $\text{HNO}_3$ , se presenta evidencia de erosión superficial que se traduce en rugosidad, porosidad y protuberancias, las cuales van en aumento a medida que el tiempo de exposición al ácido nítrico se eleva, tal como se puede apreciar en la secuencia de las **Figuras 1b-1d**. Además, en la **Figura 1d** se observa claramente el desprendimiento de capas de la misma fibra de carbono, debido a un tiempo de exposición en  $\text{HNO}_3$

muy elevado, ocasionando una notoria disminución de la rugosidad. Por lo anterior, se eligió el tratamiento a 60 min, ya que además, siguiendo este tratamiento se generan defectos más dispersos en la superficie de la fibra, según se puede apreciar en la **Figura 1c**.

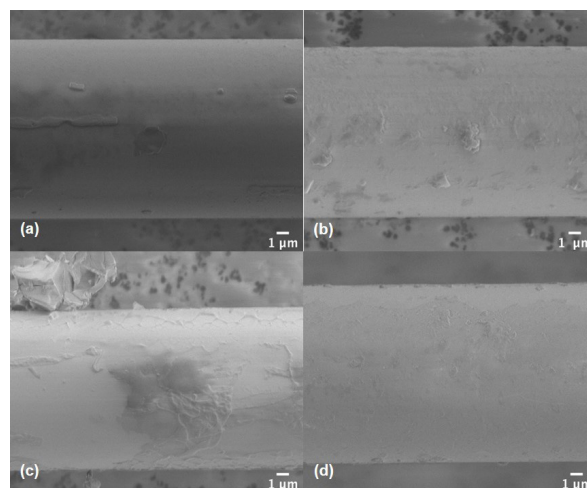


**Figura 1.** Micrografías SEM correspondientes a las fibras de carbono antes y después de ser tratado con HNO<sub>3</sub>, (a) FC\_0, (b) FC\_40, (c) FC\_60, (d) FC\_80.



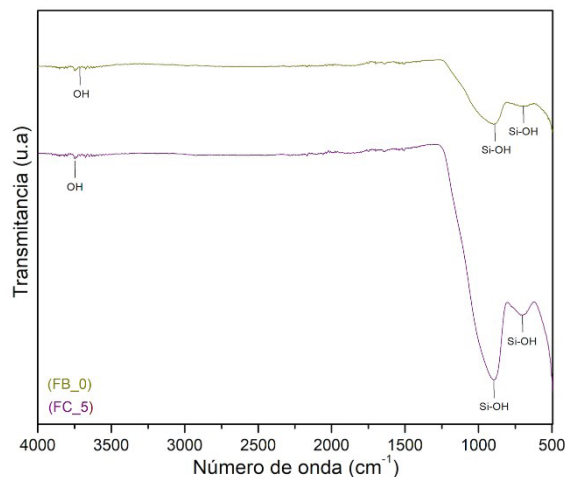
**Figura 2.** Espectros FTIR correspondientes a la fibra de carbono FC\_0 y FC\_60

La **Figura 2** muestra los espectros FTIR de la fibra de carbono sin y con tratamiento. La fibra de carbono sin tratamiento (FC\_0) revela bandas de absorción débiles correspondientes al anillo aromático C=C alrededor de 1670-1600 cm<sup>-1</sup>. La fibra de carbono tratada (FC\_60) revela un aumento en los grupos funcionales ácidos que se atribuyen a la formación de compuestos oxigenados. Las vibraciones de estiramiento -OH se reflejan en el rango de 3100 cm<sup>-1</sup> a 3700 cm<sup>-1</sup>, 2500 a 3300 cm<sup>-1</sup>, mientras que las bandas de absorción a 1725-1700 cm<sup>-1</sup> y 1760 cm<sup>-1</sup> indican que la introducción de los grupos carboxílicos (C=O) en la superficie de la fibra de carbono se ha realizado con éxito a través de la oxidación por efecto del ácido nítrico.



**Figura 3.** Micrografías SEM correspondientes a las fibras de basalto antes y después de ser tratado con álcali (NaOH), (a) FB\_0, (b) FB\_5, (c) FB\_15, (d) FB\_20.

Respecto a la morfología de la fibra de basalto (**Figura 3**), es posible apreciar que la superficie de la fibra sin tratamiento es lisa (**Figura 3a**) y después del tratamiento con álcali presenta algunas marcas que fueron aumentando a medida que se incrementaba la concentración de NaOH, según se puede apreciar en las **Figuras 3b-3d**. Además, es posible apreciar que un aumento excesivo en la concentración de NaOH genera un alisamiento completo de la fibra, por ello se ha elegido como mejor tratamiento para las fibras de basalto la concentración de 5 g/L (FB\_5), ya que se considera que este alcanza a crear rugosidad en la superficie sin dañar de forma desmedida la estructura de la fibra.



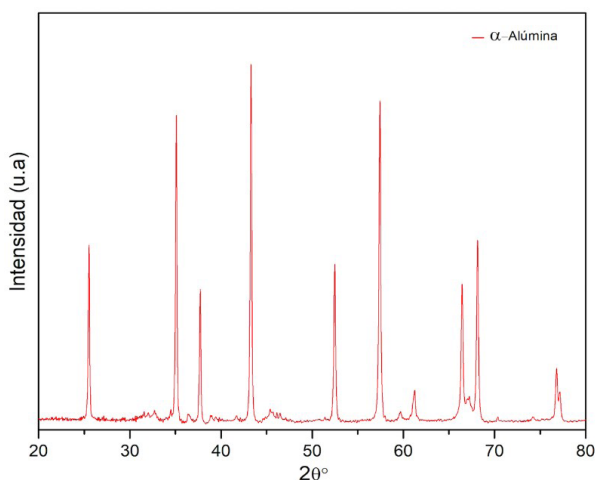
**Figura 4.** Espectros FTIR correspondientes a la fibra de basalto FB\_0 y FB\_5

La **Figura 4** muestra los espectros FTIR correspondientes a las fibras FB\_0y FB\_5 de basalto sin tratamiento y las fibras tratadas con solución de NaOH durante 60 minutos.

La intensidad de las bandas de absorción localizadas entre 696 cm<sup>-1</sup> y 894 cm<sup>-1</sup> se relacionan con la vibración a flexión de los enlaces de hidróxido de silicio (Si-OH), los cuales aparecen incluso en la fibra de basalto FB\_0.



Relacionado con lo anterior, se comprueba que la fibra por si sola ya contenía este tipo de enlaces, los cuales aumentaron con la concentración de NaOH tal como lo indicaron las bandas de absorción de Si-OH, cuya intensidad aumentó considerablemente. Por tanto, se confirma que la exposición de la fibra de basalto a la solución de NaOH genera grupos -OH en la superficie de la misma y estos podrían reaccionar con la matriz geopolimérica para crear una interfaz efectiva. Los espectros FTIR también presentaron bandas de absorción en el rango de 3600 cm<sup>-1</sup> y 3700 cm<sup>-1</sup> que indican la presencia de grupos -OH relacionados con la hidratación de la fibra durante el proceso de limpieza<sup>23 24</sup>.



**Figura 5.** Patrón de XRD correspondiente a las nanopartículas de  $\alpha$ -alúmina.

La **Figura 5** muestra el patrón de XRD correspondiente a la alúmina sintetizada. Es posible identificar la presencia de puntos máximos bien definidos en los valores de  $2\theta = 25.51, 35.08, 37.71, 41.69, 43.28, 52.48, 57.42, 59.68, 61.18, 66.44, 68.13$  y  $76.87^\circ$ , los cuales corresponden a las reflexiones de la estructura cristalina hexagonal de  $\alpha$ -alúmina con parámetros de red  $a=b=0.475$  nm,  $c=0.1299$  nm. El patrón permite apreciar que la  $\alpha$ -alúmina sintetizada es altamente cristalina, ya que no se detectaron puntos máximos adicionales, lo que confirma su pureza.

El tamaño de cristalito de  $\alpha$ -alúmina se calculó a partir de los datos obtenidos por difracción de rayos X y para ello se empleó la fórmula de Scherrer<sup>25</sup>:

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad \text{ecuación 1}$$

donde,  $\beta$  es el tamaño de cristal,  $K$  es el factor de forma del cristal y su valor es 1.0,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de la muestra (Cu  $k\alpha$  radiation, 1.5406 Å),  $\theta$  es la posición del pico de difracción (ángulo de Bragg) y FWHM (por sus siglas en inglés) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra. El ancho a la altura media del pico de difracción se obtuvo con ayuda del software jade y posteriormente los datos se trataron en OriginPro para obtener el tamaño promedio del cristal que fue de aproximadamente 39.34 nm. La morfología del polvo de  $\alpha$ -alúmina resultó en forma de

aglomerados debido a diversos factores tales como la elevada temperatura a la cual fue sometido el sistema durante el tratamiento térmico (1000°C), la alta energía superficial que se genera debido a su tamaño, y a la generación de fuerzas de Van der Waals. Es importante mencionar que aun cuando se observan aglomerados de tamaño aproximado a 1  $\mu$ m, fue posible identificar partículas unitarias de tamaño menor a 100 nm.

**Tabla 1**

ID Muestra	IF	SF	PA	Compresión (MPa)
GP09	-	-	0%	2.65
GP09-PA2	-	-	2%	16.92
BST-PA0	B	ST	0%	9.97
CST-PA0	C	ST	0%	11.33
BCT-PA0	B	CT	0%	9.40
CCT-PA0	C	CT	0%	7.60
BST-PA2	B	ST	2%	8.85
CST-PA2	C	ST	2%	12.48
BCT-PA2	B	CT	2%	11.96
CCT-PA2	C	CT	2%	6.22

La **Tabla 1** presenta la identificación de los geopolímeros compuestos (ID), su composición y variables que serán evaluadas bajo la resistencia mecánica a compresión. Resulta conveniente resaltar que tanto el porcentaje en peso (1%) como la longitud (3 mm) de las fibras se mantuvieron como constantes durante el desarrollo experimental.

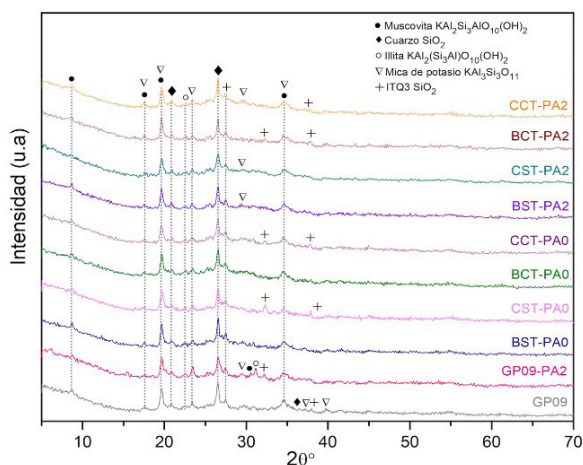
Los geopolímeros compuestos fueron preparados siguiendo las condiciones de curado y relaciones molares seleccionadas del geopolímero GP09, a través del trabajo “Desarrollo de geopolímeros compuestos. Parte I: síntesis y caracterización”, el cual se encuentra actualmente bajo consideración.



**Figura 6.** Fotografías de la cara lateral de las probetas de los geopolímeros compuestos: (a) BST\_PA0, (b) CST\_PA0, (c) BCT\_PA0, (d) CCT\_PA0, (e) BST\_PA2, (f) CST\_PA2, (g) BCT\_PA2, (h) CCT\_PA2.

En la **Figura 6** se muestran las fotografías de las probetas cúbicas de los geopolímeros compuestos que se prepararon de acuerdo a lo referido en la **Tabla 1**. A simple vista, se puede observar que ninguna de las probetas presenta el exceso de silicato de sodio, representado por una capa amarilla y frágil que sí se presentó en la superficie de las probetas cúbicas durante la síntesis de geopolímeros, detallada ampliamente en el trabajo previo: Desarrollo de geopolímeros compuestos. Parte I: síntesis y caracterización”, el cual se encuentra

actualmente bajo consideración. En contraparte, los geopolímeros compuestos resultaron ser más compactos y no presentaron grietas visibles, según se puede apreciar en la **Figura 6**.

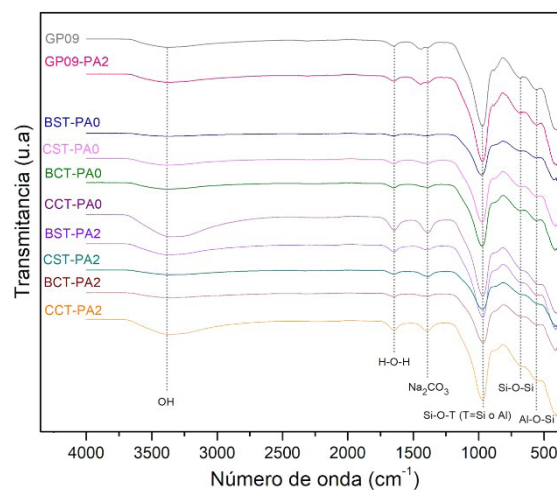


**Figura 7.** Patrón XRD correspondiente al GP09 y a los geopolímeros compuestos.

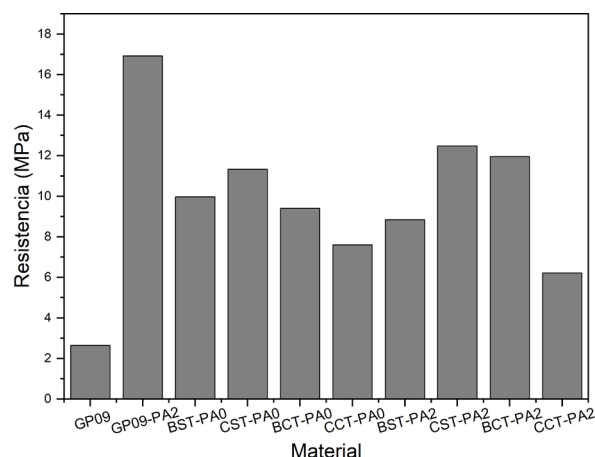
La **Figura 7** muestra los espectros de rayos X de las muestras del geopolímero GP09 y de los geopolímeros compuestos, en los cuales se observa que los principales componentes de los geopolímeros compuestos son minerales que se formaron debido a la reacción química entre los óxidos de aluminosilicato con la solución alcalina. En los patrones de DRX de los geopolímeros se puede observar la presencia de minerales como moscovita, cuarzo, illita, mica de potasio, y zeolita de tipo ITQ-3. Por otro lado, la comparación entre los patrones indica que las muestras de geopolímero que contienen nanopartículas de alúmina son similares a las que no contienen PA, con la única excepción que en algunas de las muestras que contenían 2% de alúmina se formó una cantidad mayor de mica de potasio. Lo anterior, sugiere que la alúmina se disolvió completamente en la solución alcalina y al formar una cantidad significativa de iones de hidróxido de aluminio  $[Al(OH)_4]^-$ , compensó la escasez de alúmina en el metacaolín y promovió la reacción de polimerización.

En la **Figura 8** se muestran los espectros FTIR de los geopolímeros, los cuales presentan una banda de absorción intensa en  $975\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a las vibraciones de estiramiento asimétrico de Si-O-T (T=O-Na+) (T=Si o Al) debido a la formación de geopolímeros tridimensionales amorfos. También se observó otra banda de vibración de flexión de tipo Al-O-Si a  $557\text{ cm}^{-1}$  debido a las partículas que no reaccionaron durante el proceso de síntesis. Por otro lado, las bandas entre  $3374\text{ cm}^{-1}$  y  $1646\text{ cm}^{-1}$  se encuentran asignadas a las vibraciones de estiramiento (OH) y flexión (H-O-H) del agua molecular que se absorbió en la superficie o que quedaron atrapadas en las cavidades de la estructura polimérica. La pequeña banda ubicada a  $1391\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la presencia de carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ). Las bandas anteriores confirman la formación de una red de geopolímero que mediante la adición de nano-

partículas de alúmina (2%) disminuye la intensidad de la banda asimétrica Si-O-T.



**Figura 8.** Espectro FTIR correspondiente al GP09 y a los geopolímeros compuestos.



**Figura 9.** Resistencia a la compresión obtenida para el GP09 y los geopolímeros compuestos.

La forma de las curvas esfuerzo vs deformación permitieron confirmar que los geopolímeros reforzados muestran un comportamiento a la compresión muy similar al observado por el GP09. Resultó evidente el efecto de refuerzo que las fibras cortas de carbono y de basalto, así como las nanopartículas de alúmina, ejerce sobre el geopolímero sin reforzar. La **Figura 9** presenta los resultados obtenidos del ensayo a compresión. La resistencia a la compresión de los geopolímeros reforzados con alúmina aumentó notoriamente desde 2.65 MPa hasta 16.9 MPa aproximadamente. Esta mejora puede explicarse por la alta homogeneidad de la estructura de la matriz, la mejor reorganización de los monómeros de la cadena y la alta eficiencia en la reacción de geopolymerización. Algunos autores<sup>26 27</sup> indican que la presencia de alúmina reactiva afecta la reacción del geopolímero y promueve la formación de un gel rico en Al, el cual es el responsable del desarrollo de la resistencia del material. Este comportamiento se encuentra relacionado con el crecimiento y la acumu-

lación del gel de geopolímero mostrado por el aumento en la intensidad de la banda Si-O-T (T= Si o Al) que se encuentra a aproximadamente  $974\text{ cm}^{-1}$ .

Por otro lado, las fibras cortas de carbono y basalto también otorgaron un considerable efecto de refuerzo al geopolímero GP09, aunque quedan por debajo de las propiedades obtenidas con partículas de alúmina. La resistencia a la compresión aumentó un 327 % y 276 % al añadir fibra corta de carbono y basalto, respectivamente. El tratamiento realizado a las fibras de carbono resultó en una disminución de la resistencia a la compresión cercana al 33 %, mientras que el tratamiento realizado a la fibra de basalto no parece influir en la resistencia mecánica de los geopolímeros compuestos. El tratamiento químico efectuado en las fibras de carbono deterioran las propiedades mecánicas debido a la rugosidad excesiva generada por el ataque químico a las fibras, según se aprecia en la **Figura 1**. Este daño estaría restringiendo también la interacción con las partículas de alúmina.

La presencia de alúmina en los geopolímeros reforzados con fibras de carbono sin tratamiento no reflejó cambios significativos en la resistencia a la compresión. Lo mismo se observó para el caso de fibras de carbono con tratamiento, por lo que las fibras de carbono sin tratar conllevan un mejor rendimiento mecánico.

En el caso de los geopolímeros reforzados con fibras de basalto, la alúmina no parece influir en las propiedades de los compuestos con fibras sin tratamiento. No obstante, si se aprecia un aumento del 27% en las propiedades mecánicas cuando se añade partículas de alúmina en los compuestos con fibras de basalto tratadas. En este caso, el tratamiento químico efectuado en las fibras de basalto permite la interacción con las partículas de alúmina, tal como se aprecia en el aumento de los enlaces de Si-OH (**Figura 5**), incrementando las propiedades mecánicas de los geopolímeros reforzados.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrollaron geopolímeros compuestos reforzados con fibras cortas de carbono y basalto. Adicionalmente se reforzaron los geopolímeros con nanopartículas de alúmina. Las condiciones de síntesis del geopolímero base (GP09) fueron evaluadas en un trabajo previo.

Las fibras de carbono y basalto se sometieron a un tratamiento para mejorar su adhesión al geopolímero. Este tratamiento no favoreció la resistencia mecánica de los geopolímeros compuestos. Al añadir partículas de alúmina a los geopolímeros reforzados con fibras sin tratar, se observó un comportamiento opuesto. La combinación de alúmina con fibra de basalto disminuyen la resistencia del geopolímero, pero si la combinación se realiza con fibras de carbono, las propiedades mecánicas se vieron favorecidas.

En cualquier caso, las nanopartículas de alúmina mostraron ser mucho más eficientes en el refuerzo mecánico de los geopolímeros.

## CONFLICTO DE INTERÉS

Los autores declaran que no tienen intereses financieros competitivos conocidos o relaciones personales que podrían haber influido en el trabajo reportado en este manuscrito.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue financiada por CONACYT y la Agencia Espacial Mexicana (AEM) a través del fondo sectorial de investigación, desarrollo tecnológico e innovación en actividades espaciales CONACYT-AEM, número de subvención MOD.CAT.18/2018.

Abigail Segundo agradece a CONACYT por la beca de posgrado para obtener su maestría.

EA Franco-Urquiza expresa su especial agradecimiento al "Programa de Investigadores de CONACYT (Cátedras CONACYT)".

## REFERENCIAS

1. Davidovits, J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* **37**, 1633–1656 (1991).
2. Provis, J. L., Yong, S. L. & Dixon, P. *Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers*. In: *Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*. (Woodhead Publishing Ltd, p75, 2009).
3. Palomo, A., Grutzeck, M. W. & Blanco, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *Cem. Concr. Res.* **29**, 1323–1329 (1999).
4. Xu, H. & van Deventer, J. S. J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *Int. J. Miner. Process.* **59**, 247–266 (2000).
5. Weck, P. F., Kim, E. & Jové-Colón, C. F. Relationship between crystal structure and thermo-mechanical properties of kaolinite clay: beyond standard density functional theory. *Dalt. Trans.* **44**, 12550–12560 (2015).
6. Provis, J. L. & Bernal, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* **44**, 299–327 (2014).
7. Badogiannis, E., Kakali, G. & Tsivilis, S. Metakaolin as supplementary cementitious material: Optimization of kaolin to metakaolin conversion. *J. Therm. Anal. Calorim.* **81**, 457–462 (2005).
8. Granizo, M. L., Blanco-Varela, M. T. & Martínez-Ramírez, S. Alkali activation of metakaolins: Parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *J. Mater. Sci.* **42**, 2934–2943 (2007).
9. Khatib, J. M., Baalbaki, O. & Elkordi, A. A. Metakaolin. *Waste Suppl. Cem. Mater. Concr. Characterisation, Prop. Appl.* 493–511 (2018) doi:10.1016/B978-0-08-102156-9.00015-8.
10. Payakaniti, P., Pinitsoonthorn, S., Thongbai, P., Amornkitbamrung, V. & Chindaprasirt, P. Effects of carbon fiber on mechanical and electrical pro-

- properties of fly ash geopolymer composite. *Mater. Today Proc.* **5**, 14017–14025 (2018).
11. Frayyeh, Q. & Swaif, A. Mechanical properties of fly ash geopolymer mortar reinforced with carbon fibers. *MATEC Web of Conferences* vol. 162 3–8 (2018).
  12. Vilaplana, J. L. *et al.* Mechanical properties of alkali activated blast furnace slag pastes reinforced with carbon fibers. *Constr. Build. Mater.* **116**, 63–71 (2016).
  13. Masi, G., Rickard, W. D. A., Bignozzi, M. C. & Van Riessen, A. The effect of organic and inorganic fibres on the mechanical and thermal properties of aluminate activated geopolymers. *Compos. Part B Eng.* **76**, 218–228 (2015).
  14. Korniejenko, K., Frączek, E., Pytlak, E. & Adamski, M. Mechanical Properties of Geopolymer Composites Reinforced with Natural Fibers. *Procedia Eng.* **151**, 388–393 (2016).
  15. Le Chi, H. *et al.* Composite Performance Evaluation of Basalt Textile-Reinforced Geopolymer Mortar. *Fibers* **7**, 63 (2019).
  16. Liu, L. P., Zhu, H., He, Y. & Cui, X. M. Preparation of Carbon Fiber Reinforced Geopolymer Composites. *Adv. Mater. Res.* **1081**, 275–278 (2015).
  17. Bhutta, A., Farooq, M. & Banthia, N. Performance characteristics of micro fiber-reinforced geopolymer mortars for repair. *Constr. Build. Mater.* **215**, 605–612 (2019).
  18. Jang, J. & Yang, H. Effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites. *J. Mater. Sci.* **35**, 2297–2303 (2000).
  19. Wu, G., Wang, X., Wu, Z., Dong, Z. & Zhang, G. Durability of basalt fibers and composites in corrosive environments. *J. Compos. Mater.* **49**, 873–887 (2015).
  20. Wei, B., Song, S. & Cao, H. Strengthening of basalt fibers with nano-SiO<sub>2</sub>-epoxy composite coating. *Mater. Des.* **32**, 4180–4186 (2011).
  21. Barbosa, V. F. F., MacKenzie, K. J. D. & Thaumaturgo, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 309–317 (2000).
  22. Ramón, L. & Jiménez, A. Manual Básico de Operación del equipo de Difracción de Rayos-x Rigaku DMAX 2200 Versión 2006 Octubre del 2006 Prólogo. (2006).
  23. Liu, S. *et al.* Surface modification of basalt fiber (BF) for improving compatibilities between BF and poly lactic acid (PLA) matrix. *Compos. Interfaces* **26**, 275–290 (2019).
  24. Nmiri, A., Yazoghli-marzouk, O., Duc, M., Hamdi, N. & Srasra, E. Temperature effect on mechanical and physical properties of nA or k alkaline silicate activated metakaolin-based geopolymers. *Ital. J. Eng. Geol. Environ.* **16**, 5–15 (2016).
  25. Ramón, L. Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. (2007).
  26. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I. & Sanz, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous Mesoporous Mater.* **91**, 111–119 (2006).
  27. Bernal, S. A., Rodríguez, E. D., Mejía De Gutiérrez, R., Provis, J. L. & Delvasto, S. Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. *Waste and Biomass Valorization* **3**, 99–108 (2012).



# Validation of the phospho-molybdate method for determining total antioxidant capacity of *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110

J.B. de la Torre López<sup>a</sup>, N. Broche Hernández<sup>a</sup>, D.D. León Castillo<sup>a</sup>, O. Saucedo Castillo<sup>b</sup>, P.C. Quero-Jiménez<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Licenciatura en Química. Universidad Central «Marta Abreu» de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½ Santa Clara. CP 54830, Villa Clara, Cuba. <sup>b</sup>Centro de Investigaciones Agropecuarias. Universidad Central «Marta Abreu» de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½ Santa Clara. CP 54830, Villa Clara, Cuba. <sup>c</sup>Institute of Catalysis and Petrochemical Research, National University of the Littoral, Argentina. Santiago del Estero, S3000AOM. Santa Fe, Argentina.

*Validación del método fosfo-molibdato para determinar la capacidad antioxidante total de *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110*

*Validació del mètode fosfo-molibdat per determinar la capacitat antioxidant total de *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110*

RECEIVED: 15 JULY 2020; REVISED: 31 AUGUST 2020; ACCEPTED: 8 OCTOBER 2020

## SUMMARY

In the present study, a UV spectrophotometric method for determination of the total antioxidant capacity (TOAC) in *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 is evaluated and validated. The validation parameters were determined according to the International Conference on Harmonisation (ICH) and Eurachem guidelines. The total antioxidant capacity was determined at 695 nm in alcoholic extract by a UV spectrophotometric method, exhibiting linearity in the range from 5 to 22.50 mg.mL<sup>-1</sup>, ( $R^2=0.9964$ ). The limits of detection and quantification were 0.079 mg.mL<sup>-1</sup> and 0.263 mg.mL<sup>-1</sup>, respectively. The evaluation of the matrix effect, demonstrated, that there is interference from substances other than analysis. The parameters evaluated showed that this method is accurate, precise, reproducible and robust since all the samples analyzed had coefficient of variation of less than 5% and no statistically significant differences between theoretical and practical concentrations were detected. The total antioxidant capacity of the *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 was  $15.389 \pm 0.710$  mg of ascorbic acid per mL (mg of acid ascorbic.mL<sup>-1</sup>). Thus, a rapid, simple, low cost and sensitive spectrophotometric method was evaluated and validated for determining the total antioxidant capacity in *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110.

**Key word:** *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 grain, alcoholic extract, total antioxidant activity assay, validation.

## RESUMEN

En el presente estudio, se evaluó y validó un método espectrofotométrico UV para la determinación de la capacidad antioxidante total (CAT) en *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110. Los parámetros de validación se determinaron de acuerdo con la Conferencia Internacional de Armonización (CIH) y las directrices de Eurachem. La capacidad antioxidante total se determinó a 695 nm en un extracto alcohólico mediante un método espectrofotométrico UV, presentando una linealidad en el rango de 5 a 22.50 mg.mL<sup>-1</sup>, ( $R^2 = 0.9964$ ). Los límites de detección y cuantificación fueron 0.079 mg.mL<sup>-1</sup> y 0.263 mg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente. La evaluación del efecto matriz demostró que existe interferencia de sustancias distintas al análisis. Los parámetros evaluados mostraron que este método es exacto, preciso, reproducible y robusto ya que todas las muestras analizadas tuvieron coeficiente de variación menor al 5 % y no se detectaron diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones teóricas y prácticas. La capacidad antioxidante total del *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 fue de  $15.389 \pm 0.710$  mg de ácido ascórbico por mL (mg de ácido ascórbico.mL<sup>-1</sup>). Así, se evaluó y validó un método espectrofotométrico rápido, simple, de bajo costo y sensible para determinar la capacidad

\*Corresponding author: pquero.jimenez@gmail.com

antioxidante total en *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110.

**Palabras clave:** granos de *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110, extracto alcohólico, ensayo de actividad antioxidante total, validación.

## RESUM

En el present estudi, es va avaluar i validar un mètode espectrofotomètric UV per a la determinació de la capacitat antioxidant total (CAT) en *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110. Els paràmetres de validació es van determinar d'acord amb la Conferència Internacional d'Harmonització (CIH) i les directrius de Eurachem. La capacitat antioxidant total es va determinar a 695 nm en un extracte alcohòlic mitjançant un mètode espectrofotomètric UV, presentant una linealitat en el rang de 5 a 22.50 mg.mL<sup>-1</sup>, ( $R^2 = 0,9964$ ). Els límits de detecció i quantificació van ser 0.079 mg.mL<sup>-1</sup> i 0.263 mg.mL<sup>-1</sup>, respectivament. L'avaluació de l'efecte matriu va demostrar que hi ha interferència de substàncies diferents de l'anàlisi. Els paràmetres avaluats van mostrar que aquest mètode és exacte, precís, reproducible i robust ja que totes les mostres analitzades van tenir coeficient de variació menor al 5% i no es van detectar diferències estadísticament significatives entre les concentracions teòriques i pràctiques. La capacitat antioxidant total del *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 va ser de  $15.389 \pm 0.710$  mg d'àcid ascòrbic per ml (mg d'àcid ascòrbic.mL<sup>-1</sup>). Així, es va avaluar i va validar un mètode espectrofotomètric ràpid, simple, de baix cost i sensible per determinar la capacitat antioxidant total en *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110.

**Paraules clau:** grans de *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110, extracte alcohòlic, assaig d'activitat antioxidant total, validació.

## 1. INTRODUCTION

Sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) is a cereal grain originating in Africa and is grown in tropical, subtropical, and arid regions<sup>1</sup> and is the fifth leading crop in the world after wheat, maize, rice, and barley<sup>2</sup>. It is widely planted in more than 30 countries of the semi-arid tropics and is tolerant to drought and high temperature<sup>3</sup>. Sorghum is also part of the dietary staple for more than 300 million people in developing countries, representing their major source of energy and nutrients<sup>4</sup>. In contrast to developing countries, sorghum is primarily used as animal food or for ethanol production in developed countries, such as in the USA and Australia<sup>3</sup>. There is now an increased interest in the United States in using sorghum in foods due to its gluten-free and other health properties such as slow digestibility<sup>5,6</sup>, cholesterol lowering<sup>7</sup>, anti-inflammatory<sup>8,9</sup>, and anti-cancer properties<sup>10,11</sup>. This crop has important carbohydrate content, mainly starch, that counts for about 73.8% and it is also considered a good source

of proteins (8-12%) and B complex vitamins<sup>12</sup>. Sorghum is a rich source of various phytochemicals including tannins<sup>13,14</sup>, phenolic compounds<sup>15,16</sup>, anthocyanins<sup>17,18</sup>, phytosterols<sup>15</sup> and policosanols<sup>19,20,21</sup>. These phytochemicals have potential to significantly impact human health because some of these compounds possess high antioxidant activity<sup>19,22</sup>.

To measure the antioxidant capacity, ideally the individual content of each of those antioxidants that *a priori* is known to contain said food should be quantified; and obtain as a final result, the sum and interaction of these components. However, the purpose of measuring them individually is excessively expensive and analytically complex. As an alternative to this measurement, the total content of a food can be quantified in terms of the total antioxidant activity. To carry out this measurement, the method of ammonium molybdate is chosen since it allows determining the total antioxidant activity in the test sample<sup>23</sup>. It is also an easy method to perform in the laboratory due to the conditions it has in terms of reagents and necessary equipment. However, this method was not verified from the chemical point of view, therefore, it is necessary to verify it before it can be used, since laboratories must use an analytical method that has undergone some type of verification, transfer or validation; this is what guarantees to obtain precise, exact results that offer confidence and security within the specifications and quality attributes previously established<sup>24</sup>.

According to Castro *et al.*, (2002)<sup>25</sup> *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 has 0.11% soluble pentoses, 2.74% total pentoses, 0.10%  $\beta$ -glucans, 0.27% total phenols, 0.19% non-phenolic tannins and 0.08 % of phenolic tannins and with respect to the content of condensed tannins, only brown sorghums contain it and the nutritional value can be diminished up to 5%. *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 for having its beige grains does not have condensed tannins and its nutritional value can be 93-95%.

Among the sorghum cultivars is the *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG-110. This variety by we study is chosen because according to Pérez-Hernández *et al.*, (2018)<sup>26</sup> shows a high degree of tolerance to drought and easiness to heat<sup>27</sup>; supplied by the Centro de Investigaciones Agropecuarias (CIAP, Santa Clara, Cuba), while the studies were conducted in the laboratory of Analytical Development, Centro de Bioactivos Químicos, Cuba, therefore requires an evaluation of its antioxidant activity. However, the antioxidant activity might be affected by the grain vegetative stage<sup>28,29</sup> at harvesting time as well as by the harvesting season (rainy and dry season), where most of the crops are negatively influenced in yield as much as in nutritive value<sup>30</sup>.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Plant material

Grains of *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 were collected in January–February 2020 from germoplasm collection located in Universidad Central

«Marta Abreu» de Las Villas, Cuba. The plant material was identified and authenticated by Dr. C. Orlando Saucedo Castillo.

## 2.2 Sample preparation

A fresh *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 grains (2 kg) was washed and dried at 105 °C by 2 h. The dried sample was ground into powder using a kitchen milling machine and passed through 125 µm sieve. The powdered *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 was used for the preparation of antioxidant extracts employing maceration and Soxhlet extraction. The moisture percentage was calculated by the following:

$$\omega = \left( \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \right) * 100 \quad (1)$$

where:  $m_0$  mass in grams of the glass capsule;  $m_1$  mass in grams of the container and the test portion before heating;  $m_2$  mass in grams of the glass capsule and the residue after heating.

## 2.3 Obtaining the alcoholic extract

*Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 (5.0 g) was mixed with water (30 mL), and the mixture was vigorously stirred for 4 h. Simultaneously, it was performed Soxhlet extraction in the optimum condition. In brief, 5.0 g of ground material were extracted with 100 mL 98% ethanol in a Soxhlet apparatus for 4 h to 75 °C<sup>31</sup>. Both extracts were mixed, filtered and centrifuged (13,000 rpm, 25°C) for 20 minutes; the solvent was removed under reduced pressure in a rotary evaporator at 40°C and an ethanol-circulation multifunction vacuum pump (Heidolph Instruments, Germany). The mixture of dry extracts were hermetically packed and stored in a freezer until use. For the preparation of the sorghum problem UDG 110 solution, a mass of 0.4785 g of dry extracts, which was dissolved in a 50 mL volumetric flask with an alcohol-water solution (3: 1).

## 2.4 Total antioxidant activity

The total antioxidant activity (TAA) of the freeze-dried extract was determined by adapting the method used by Govindarajan *et al.*, (2003)<sup>32</sup> and Subhasree *et al.*, (2009)<sup>33</sup> with slight modifications. This assay is based on the reduction of molybdenum (VI) to molybdenum (V) by the plant extracts, which produces a green phosphomolybdenum (V) complex under acidic conditions<sup>22</sup>. The sorghum problem solution (0.2 mL) was then mixed with 1.8 mL of reagent (0.6 mol.L<sup>-1</sup> sulfuric acid, 28 mmol.L<sup>-1</sup> sodium phosphate and 4 mmol.L<sup>-1</sup> ammonium molybdate) in a capped glass tube. The tube was incubated in a water bath at 95°C for 90 minutes, then cooled down to room temperature. After the absorbance of this solution was measured at 695 nm using a UV-VIS spectrophotometer (L6S INESA Analytical Instrument Co., Ltd; China) against a blank. Ascorbic acid was used as the standard. TAA is expressed as equivalent of ascorbic acid, using the calibration curve it was range 5.00-22.50 mg.mL<sup>-1</sup>. Procedure performed 5 times.

## 2.5 Preparation of the calibration curve

Ultraviolet absorption spectroscopy (UV) is known to have a limited linear calibration range. In order to assess the linearity calibration process, several calibration lines for ascorbic acid are constructed. These calibrations were performed using standard solutions prepared from the corresponding high purity of acid ascorbic. The UV was programmed to produce a calibration curve with the following concentrations: 5.00, 7.50, 10.00, 12.50, 15.00, 17.50, 20.00 and 22.50 mg. mL<sup>-1</sup>, each calibration point was then mixed with 1.8 mL of reagent (0.6 mol.L<sup>-1</sup> sulfuric acid, 28 mmol.L<sup>-1</sup> sodium phosphate and 4 mmol.L<sup>-1</sup> ammonium molybdate) in a capped glass tube. The tube was incubated in a water bath at 95°C for 90 minutes, then cooled down to room temperature. The solution was measured in triplicate at 695 nm.

## 2.6 Analytical validation

To perform the statistical analysis of the data, the statistical package R (Version 3.6.1) and Excel from Windows Office were used, taking into account the elimination of erratic data by the Dixon criteria<sup>34</sup>. All the experiments were carried out in triplicate, and the results were expressed as mean ± standard deviation (SD). The data were statistically analyzed by using the Student's t-test. For all comparisons, P < 0.05 was considered statistically significant. The main validation parameters including accuracy, linearity, limits of detection and quantification, precision, specificity, selectivity, sensitivity and robustness, were evaluated for our method<sup>35,36</sup>. All the validation parameters were analyzed using standard solutions.

### 2.6.1 Linearity

To establish linearity of the proposed method, five series of acid ascorbic standard solutions (5.00 to 22.50 mg.mL<sup>-1</sup>) were prepared from the stock solutions and analyzed on three consecutive days. Least square regression analyses were done for the obtained data. ANOVA test (one-way) was performed based on the absorbance values observed for each acid ascorbic concentration during the replicate measurement of the standard solutions. The linearity of the calibration process was investigated by means of the Lack-of-fit test<sup>37,38,39</sup>, the quality coefficient<sup>40,41,42</sup>, correlation coefficient<sup>38,39,43,44</sup>, determination coefficient<sup>43</sup>, ANOVA<sup>45,46</sup>.

### 2.6.2 Limit of detection and limit of quantification

The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of acid ascorbic by the proposed methods were determined using analytical curves. LOD and LOQ were calculated as shown in equations 2 and 3 respectively<sup>47</sup>:

$$LOD = \frac{3.3S_{bl}}{b} \quad (2)$$

$$LOQ = \frac{10S_{bl}}{b} \quad (3)$$

where  $S_{bl}$  is the standard deviation of y-intercept of regression equation and b is the slope of the calibration curve.

### 2.6.3 Precision

Precision was determined by using data from the intra-day and inter-day repeatability studies<sup>48</sup>. For repeatability, six samples were processed (100 % concentration) to which the technique to be validated was applied under homogeneous conditions, by the same analyst and on the same day; while the intermediate precision consists of a similar procedure, with the same concentration, carried out for different days. In both cases, the relative standard deviation (RSD) of the results is determined. The criteria adopted for its evaluation were as follows: The RSD for repeatability  $RSD \leq 2\%$  and for intermediate precision  $RSD \leq 5\%$ . In order to evaluate the intermediate precision, the Horwitz Coefficient of Variation and an analysis of variance were also used. Obtained results confirmed precision of the method due to multiple preparation of the sample and preparation by different analysts.

### 2.6.4 Sensitivity

The sensibility, the criteria is  $\tan\theta = 1 \pm 0.2$ , where  $\theta$  is the angle of the slope, outside of that qualitatively, if it is greater; too sensitive and less sensitive.

### 2.6.5 Selectivity

One of the several ways to assess selectivity is a comparison between a matrix without analyte and a matrix with the analyte added. In this case, the excipients comprising the matrix should not interfere with the assay result<sup>47,48</sup>. However, if a matrix without the analyte is not available, the selectivity determination can be carried out by comparing the slope of two standard analytical curves. One curve includes the sample matrix, and the other represents a sample without matrix. The selectivity is then assessed by comparing these two linear regression curve slopes. If they are similar, the method is considered selective and the matrix did not cause interference in the method<sup>49</sup>. Thus, acid ascorbic standard and sample solutions (5.00 to 22.50 mg.mL<sup>-1</sup>) were prepared in the selected medium and the analytical curves were statistically compared. Also matrix effect was estimated by comparing the slopes of standard curves dissolved in extraction solvent and matrix matched calibration curves. The matrix effect was calculated as<sup>50,51</sup>:

$$100 * \left[ \frac{1 - (\text{solvent slope})}{(\text{matrix slope})} \right] \quad (4)$$

Additionally, the Student's t-test and F-test were performed to compare the acid ascorbic standard and sample absorption values.

### 2.6.6 Robustness

The robustness of the method was evaluated by preparing the midpoint of the calibration curve (12.50 mg.mL<sup>-1</sup> of ascorbic acid), in triplicate, where the volumes were varied to 0.5 mL of sulfuric acid, sodium dihydrogen phosphate and ammonium molybdate, in each case, keeping constant the others indicated by the method under study.

## 3. RESULTS

### 3.1 Humidity

The moisture percentage, calculated according to what was described above, is 13.71%, being the range established by the quality standards; 11 to 13%, so it is concluded that the drying time was a little longer than required.

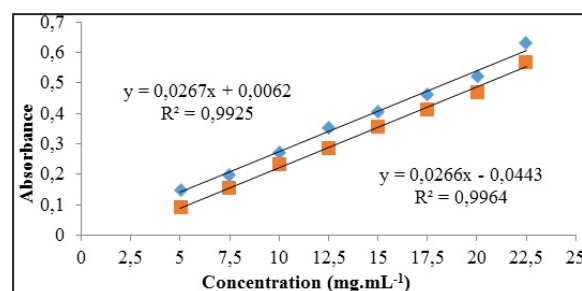
### 3.2 Validation results of the total antioxidant activity

#### 3.2.1 Linearity

**Table 1.** Concentration and absorbance values for the calibration curve and matrix curve

Concentration (mg.mL <sup>-1</sup> )	Absorbance Ascorbic Ac. (■)	Absorbance Ascorbic Ac. + simple (◆)
5.00	0.088	0.147
7.50	0.155	0.200
10.00	0.231	0.271
12.50	0.285	0.355
15.00	0.356	0.404
17.50	0.414	0.460
20.00	0.472	0.522
22.50	0.571	0.631

Figure 1 shows the standard solution and the matrix effect curves.



**Fig. 1** Calibration curve and matrix effect curve

The linearity of the method is evaluated by analyzing the calibration curve, with absorbance values measured at 8 points, in the range of 5 to 22.50 mg.mL<sup>-1</sup> of ascorbic acid as patron. The sample or analyte is the extract obtained from the *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110, since the technique is validated for evaluated your antioxidant activity, expressed as mg of acid ascorbic.mL<sup>-1</sup>.

The results show a linear model to describe the relationship between absorbance and concentration. The ANOVA analysis shows that the *p*-value is less than 0.05, existing a statistically significant relationship between the absorbance and the concentration with a confidence level of 95.0%. The *R*<sup>2</sup> statistic (*R*<sup>2</sup> > 0.98) indicates that the adjusted model explains 99.64% of the



absorbance variability. The correlation coefficient ( $r > 0.990$ ) is equal to 0.9981, indicating a relatively strong relationship between the variables<sup>52</sup>. The standard error of the estimate indicates that the standard deviation of the residuals is 0.0055. The value of the intercept (a) was 0.0443 with a standard deviation of 0.416. Confidence limits of the intercept  $\pm 0.9195$  (containing 0). The statistical significance of the coefficients is checked by means of a Student's t test where the intercept is shown to be different from zero and the slope (b) is 0.0266. The slope confidence limits  $\pm 0.06173$ . Then the slope is highly significant, the calibration curve linearity being demonstrated. Reject the Lack-of-fit test the linear regression model must systematically be at 95 % confidence level. This test demonstrates the calibration curve linearity, admitting the hypothesis of linearity, thus, the unexplained variability is due to the variability inherent of the data, and not because the conditioned distributions means of the dependent variable to each value of the independent variable are not on the line.

The proportionality test does not include the zero of the origin of coordinates, hence it is considered in calculations. These values indicate the possible existence of an error of the systematic type. The standard deviation relative to the slope (0.0252), is less than 3% taken as acceptance criteria ( $S_{b(\text{rel.})} < 3\%$ )<sup>53</sup>, which indicates that the calibration curves analyzed on different days have the same variance, so the slope will not change. As a value of the F test, it is obtained that  $F_{\text{cal}} > F_{\text{critic}}$  ( $3006.0192 > 3.8174 \times 10^{-8}$ ), is an additional element that reaffirms that the variability in the curve does not affect the linearity<sup>36,52</sup>. Alternatively, the residual graphs provided useful information to validate the chosen regression model. The residual graph was used to verify whether the underlying assumptions, such as residue normality and homoscedasticity, are met to evaluate the fit goodness of the regression model<sup>54</sup>. Finally, the determined quality coefficients (0.813 %), which is a mathematical tool to determine the quality of the calibration line<sup>42</sup>, were less than the 5% established as acceptance criteria, and these reaffirm the linear dependence between these variables, in the interval studied for each case.

**Table 2.** Parameters evaluated to verify linearity and proportionality results.

Parameter	Acceptance requirements	Acid ascorbic
Data number (n)	-	8
Concentration range (mg.mL <sup>-1</sup> )	-	5 to 22.50 mg.mL <sup>-1</sup>
Equation of the line	$y = bx + a$	$y = 0.0266x - 0.0443$
Intercept	-	-0.0443
Slope	-	0.0266
Linear correlation coefficient (r)	$r > 0.990$	0.9981
Determination coefficient (R <sup>2</sup> )	$R^2 > 0.98$	0.9964
Confidence interval of a (95% confidence)	Include the zero	$-0.0443 \pm 0.9195$

Coefficient of variation of response factors $CV_f$ (%)	$CV_f \leq 5\%$	4.09
Standard deviation relative to the slope	$S_{b(\text{rel.})} < 3\%$	0.00252 %
Fischer test (95 % confidence)	$F_{\text{calculated}} > F_{\text{critic}}$	$3006.0192 > 3.8174 \times 10^{-8}$
Quality coefficient	Q.C. $< 5\%$	0.813 %
Sensitivity	(97.00-103.00) %	100,65 %

### 3.2.2 Limits of detection and quantification

The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) were 0.079 mg.L<sup>-1</sup> and 0.263 mg.L<sup>-1</sup>, respectively. These results showed that the method was sensitive even at low concentrations.

### 3.2.3 Precision

This parameter includes the terms repeatability and intermediate precision. For the first case, the technique is repeated without altering the conditions, while in the second the technique is affected on different days. The solutions of extract obtained from the *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 in six replicates were prepared at two different times in a day and studied for intra-day variation. Same protocol was followed for three different days to study inter-day variation (n = 18). The precision of the analysis was determined by calculating the relative standard deviation (% RSD) and average absorbance ( $C_{\text{media}}$ ). The RSD values of intra-day and inter-day studies varied from 0.0047 to 0.4054 %, showing that the intermediate precision of the method was satisfactory. The coefficients of variation obtained for the repeatability of the sample were found to be less than that established for this test when performed on pharmaceutical raw materials ( $\leq 2\%$ ), which indicates that the technique has good repeatability. On the other hand, in the intermediate precision, a coefficient of variation of less than that established ( $\leq 5\%$ ) was also obtained.

The analysis of variance carried out shows that there are no significant differences between the groups when obtaining in the Fischer test an  $F_{\text{cal}} < F_{\text{critic}}$ . Finally, the coefficient of variation between groups (CV (%)) turned out to be less than the value obtained for the Horwitz coefficient of variation, confirming with this the veracity of the rest of the tests carried out. The results obtained in the parameters ensure that the spectrophotometry technique for the determination of total antioxidant activity in *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 is precise.

**Table 3.** Precision results.

Parameter	Acceptance requirements	Acid ascorbic
Data number (n)	-	18
Experimental concentration (mg.mL <sup>-1</sup> )	-	22.50 mg.mL <sup>-1</sup>
Variation coefficient (repeatability)	$CV_r \leq 2\%$	0.46 %
Variation coefficient (intermediate precision)	$CV_R \leq 5\%$	0.705 %
Fischer test (95% confidence)	$F_{\text{calculated}} > F_{\text{critic}}$	$265.424 > 4.387$
Variation coefficient between groups	-	0.405

### 3.2.4 Veracity

The recovery obtained (101.85 %) is within the range (98 - 102) %, reported as the acceptance criteria for this parameter, and the value of the  $t_{\text{experimental}}$  statistician was less than the tabulated  $t_{\text{theoretical}}$ , which means that there are no significant differences between the mean value of the percentage recovery and 100%.

### 3.2.5 Selectivity

For matrix effect analysis the ANOVA analysis showed  $p$ -value for the slopes is less than 0.05, therefore, there are statistical differences between the slopes of the two calibration curves, with a confidence level of 95%. This result indicates that there is a matrix effect no exist. As can be seen, matrix effect in *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 samples presents a small signal enhance (< 50%). The signal enhance caused by matrix effect is produced for interactions of analyte functional groups such as hydroxyl, amino, and phosphate. It is important to highlight that the antioxidant activity studied in this work contain at least one of these functional groups. During the matrix effect evaluation, a discrepancy was observed in the signal detection between standards and substances extracted from matrix (*Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110). Therefore, to avoid this matrix effect and ensure reliable results it is necessary to use matrix match calibration curves.

### 3.2.6 Robustness

In addition, the reliability of the proposed method was also evaluated by means of the robustness test (Table 3). The absorbance of standard and sample solutions was determined at the UV wavelength used in this study ( $\lambda_{\text{max}}$ )  $\pm$  4 nm. No significant difference could be observed in the results found out. It was found that small variation in the methods variables did not significantly affect the procedures. This provided an indication of the reliability of the proposed methods during routine work.

After the validation of the UV spectrophotometric we carried out a dissolution test to demonstrate the feasibility to apply this method to the quantitative analysis of the total antioxidant activity of the *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 extract.

## 3.3 Total antioxidant activity of the *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110

The global antioxidant activity of extracts was expressed as the number of ascorbic acid equivalents. The phosphomolybdenum method was based on the reduction of Mo (VI) to Mo (V) by the antioxidant compound and the formation of a green phosphate/Mo (V) complex. The total antioxidant activity of *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 extract was  $15.389 \pm 0.710$  mg of acid ascorbic.mL<sup>-1</sup>. Our results are a contribution to the valorization of some nutritional plants from Cuba, which have never been published. Therefore, this investigation can be evaluated as the first report about their total antioxidant properties.

It should be borne in mind that the antioxidant activity values very significantly according to the type of cereal and slight specific changes in the place of harvest are shown, this is due to the content of antioxidants depending on growth conditions, environmental and climatic factors, it can also be modified by storage conditions or post-harvest treatments<sup>26</sup>. Changes in the measurement of the same cereal can also be modified with a different method, since the measurement conditions in terms of temperature, extraction time, solvent selection and chemical principle of the method<sup>55</sup>.

Recent studies have shown that many flavonoid and related polyphenols contribute significantly to the phosphomolybdate scavenging activity of medicinal plants<sup>56,57</sup>. According to Castro *et al.*, (2002)<sup>25</sup>, the content of phenolic compounds in sorghum is 0.27% dw and phenolic tannins is 0.08% dw. It is extremely important to point out that there was a positive correlation between total antioxidant potential and phenolic content estimated. The content of total phenols in extracts and synergistic interactions might explain the strong antioxidant properties of these plants.

Gaytán-Martínez *et al.*, (2017)<sup>58</sup> studied the antioxidant activity of samples of red sorghum by the ABTS method obtaining values of  $86.34 \pm 0.39$   $\mu\text{g Trolox eq.g}^{-1}$  and also according to the DPPH method in which they obtained  $58.16 \pm 0.73$   $\mu\text{g Trolox eq.g}^{-1}$ . For white sorghum, applying the same work methodology as before, it was certified according to ABTS;  $79.79 \pm 0.57$   $\mu\text{g Trolox eq.g}^{-1}$  and according to DPPH;  $71.66 \pm 0.40$   $\mu\text{g Trolox eq.g}^{-1}$ . Kamath, Chandrashekar and Rajini (2004)<sup>59</sup> studied the antiradical properties of sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) var M-35-1) grain samples. The total free radical scavenging capacity of various extracts/fractions was estimated by the DPPH method, where

**Table 4.** Robustness of the method.

	Absorb.1	Absorb.2	Average	$t_{\text{experimental}}$
Patron	0	0.094	0.047	
Sulphur acid	0.063	0.042	0.052	0.26
Sodium phosphate	0.154	0.104	0.129	1.64
Ammonium molybdate	0.153	0.031	0.092	1.14
				$T_{\text{teo}} = 4.303$
RSD	RSD $\leq$ 5% (Acceptance requirements)			0.701

for each extract, the quantity of flour from which the extract was obtained in order to reduce the DPPH concentration by 50% of its initial concentration in the reaction mixture was calculated and expressed as an IC<sub>50</sub> value and the results are 17.11 for the water extract and 18.02 for the ethanol extracts.

## CONCLUSIONS

The study reports a useful and reliable UV spectrophotometric method that we have developed and validated for the routine determination of total antioxidant activity in *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110. The total antioxidant capacity was determined at 695 nm by a UV spectrophotometric method, exhibiting linearity in the range from 5 to 22.50 mg.mL<sup>-1</sup>. The limits of detection and quantification were 0.079 mg.mL<sup>-1</sup> and 0.262 mg.mL<sup>-1</sup>, respectively. The evaluation of the matrix effect, demonstrated, that there is no interference from substances other than analysis. The parameters evaluated showed this method is accurate, precise, reproducible and robust since all the samples analyzed had coefficient of variation of less than 5% and no statistically significant difference between theoretical and practical concentrations was detected. The total antioxidant capacity of the *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG 110 was 15.389 ± 0.710 mg of acid ascorbic.mL<sup>-1</sup>.

## CONFLICT OF INTEREST

The authors declare there is no conflict of interest.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge Elisa Jorge Rodríguez of the Universidad Central «Marta Abreu» de Las Villas, for productive discussions.

## REFERENCES

1. Waniska, R.D. and Rooney, L.W. Structure and chemistry of the sorghum caryopsis. In Smith, C.W. and Frederiksen, R.A. (eds), *Sorghum: Origin, History, Technology, and Production*. New York: John Wiley and Sons, Inc., pp. 649–688, 2000.
2. OECD-FAO. *Organisation for Economic Co-operation and Development- Food and Agriculture Organization of the United Nations (OECD-FAO) Agricultural Outlook (Edition 2019), OECD Agriculture Statistics (database)*, 2018.
3. Stefoska-Needham, A.; Beck, E.J.; Johnson, S.K.; Tapsell, L.C. Sorghum: An underutilized cereal whole grain with the potential to assist in the prevention of chronic disease. *Food Reviews International* 2015, 31(4), pp. 401–437. doi: 10.1080/87559129.2015.1022832.
4. Althwab, S.; Carr, T.P.; Weller, C.L.; Dweikat, I.M.; Schlegel, V. Advances in grain sorghum and its co-products as a human health promoting dietary system. *Food Research International* 2015, 77, pp. 349–359. doi: 10.1016/j.foodres.2015.08.011.
5. Shewayrga, H.; Sopade, P.A.; Jordan, D.R.; Godwin, I.D. Characterisation of grain quality in diverse sorghum germplasm using a Rapid Visco-Analyzer and near infrared reflectance spectroscopy. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2012, 92(7), pp. 1402–1410. doi: 10.1002/jsfa.4714.
6. Rodríguez-Mendieta, J.L.; Gil-Díaz, V.D.; Marrero-Suárez, L.I.; Castro-Alegría, A.; Hoedtke, S.; Lima-Orozco, R. Characterization of grains and panicles quality of Cuban sorghum cultivars harvested at two grain vegetative stages and two harvesting season. *Cuban Journal of Agricultural Science* 2016, 5(1), pp. 139–149.
7. Taylor, J. and Duodu, K. Food and Beverage Nutritional Attributes. In Taylor, J. and Duodu, K. (eds), *Sorghum and Millets Chemistry, Technology, and Nutritional Attributes*. 2nd Editio. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Ltd, pp. 246–247, 2018.
8. Burdette, A.; Garner, P.L.; Mayer, E.P.; Hargrove, J.L.; Hartle, D.K.; Greenspan, P. Anti-Inflammatory activity of select sorghum (*Sorghum bicolor*) brans. *Journal of Medicinal Food* 2010, 13(4), pp. 879–887. doi: 10.1089/jmf.2009.0147.
9. Moraes, É.A.; Gomes, D.I.; Vieira Queiroz, V.A.; Schaffert, R.E.; Cecon, P.R.; de Paula, S.O.; dos Anjos, L.; Machado, S.; Stampini, H. Sorghum genotype may reduce low-grade inflammatory response and oxidative stress and maintains jejenum morphology of rats fed a hyperlipidic diet. *Food Research International* 2012, 49(1), pp. 553–559. doi: 10.1016/j.foodres.2012.07.029.
10. Smolensky, D.; Rhodes, D.; McVey, D.S.; Fawver, Z.; Perumal, R.; Herald, T.; Noronha, L. High-Polyphenol sorghum bran extract inhibits cancer cell growth through ros induction, cell cycle arrest, and apoptosis. *Journal of Medicinal Food* 2018, 21(10), pp. 990–998. doi: 10.1089/jmf.2018.0008.
11. Vanamala, J.K.P.; Massey, A.R.; Pinnamaneni, S.R.; Reddivari, L.; Reardon, K.F. Grain and sweet sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) serves as a novel source of bioactive compounds for human health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2018, 58(17), pp. 2867–2881. doi: 10.1080/10408398.2017.1344186.
12. Dykes, L.; Rooney, L.W.; Waniska, R.D.; Rooney, W.L. Phenolic compounds and antioxidant activity of sorghum grains of varying genotypes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2005, 53(17), pp. 6813–6818. doi: 10.1021/jf050419e.
13. Wu, Y.; Li, X.; Xiang, W.; Zhu, C.; Lin, Z.; Wu, Y.; Li, J.; Pandravada, S.; Ridder, D.D.; Bai, G.; Wang, M.L.; Trick, H.N.; Bean, S.R.; Tuinstra, M.R.; Tesso, T.T.; Yu, J. Presence of tannins in sorghum grains is conditioned by different natural alleles of Tannin. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2012, 109(26), pp. 10281–10286. doi: 10.1073/pnas.1201700109.
14. Abugri, D.A.; Akudago, J.A.; Pritchett, G.; Russell, A.E.; McElhenney, W.H. Comparison of phytoche-



- mical compositions of *Sorghum Bicolor* (L.) Moench red flour and pale brown leaves. *Food Science & Nutrition* 2015, 1(1), pp. 1–5. doi: 10.24966/FSN-1076/100003.
15. Salazar-López, N.J.; González-Aguilar, G.; Rouzard-Sández, O.; Robles-Sánchez, M. Technologies applied to sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench): changes in phenolic compounds and antioxidant capacity. *Food Science and Technology* 2018, 38(3), pp. 369–382. doi: 10.1590/fst.16017.
  16. Shen, S.; Huang, R.; Li, C.; Wu, W.; Chen, H.; Shi, J.; Chen, S.; Ye, X. Phenolic compositions and antioxidant activities differ significantly among sorghum grains with different applications. *Molecules* 2018, 23(5), pp. 1203–1218. doi: 10.3390/molecules23051203.
  17. Khoddami, A.; Mohammadrezaei, M.; Roberts, T. Effects of sorghum malting on colour, major classes of phenolics and individual anthocyanins. *Molecules* 2017, 22(10), pp. 1713–1730. doi: 10.3390/molecules22101713.
  18. Su, X.; Rhodes, D.; Xu, J.; Chen, X.; Davis, H.; Wang, D.; Herald, T.J.; Wang, W. Phenotypic diversity of anthocyanins in sorghum accessions with various pericarp pigments. *Journal of Nutrition & Food Sciences* 2017, 7(4), pp. 1–4. doi: 10.4172/2155-9600.1000610.
  19. Awika, J.M. and Rooney, L.W. Sorghum phytochemicals and their potential impact on human health. *Phytochemistry* 2004, 65(9), pp. 1199–1221. doi: 10.1016/j.phytochem.2004.04.001.
  20. Hwang, K.T.; Weller, C.L.; Cuppett, S.L.; Hanna, M.A. Policosanol contents and composition of grain sorghum kernels and dried distillers grains. *Cereal Chemistry Journal* 2004, 81(3), pp. 345–349. doi: 10.1094/CCHEM.2004.81.3.345.
  21. de Moraes Cardoso, L.; Pinheiro, S.S.; Duarte Martino, H.; Pinheiro-Sant'Ana, H.M. Sorghum (*Sorghum bicolor* L.): Nutrients, bioactive compounds, and potential impact on human health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2017, 57(2), pp. 372–390. doi: 10.1080/10408398.2014.887057.
  22. Xiong, Y.; Zhang, P.; Luo, J.; Johnson, S.; Fang, Z., 2019. Effect of processing on the phenolic contents, antioxidant activity and volatile compounds of sorghum grain tea. *Journal of Cereal Science*. 85, 6–14. doi: 10.1016/j.jcs.2018.10.012.
  23. Prieto, P.; Pineda, M.; Aguilar, M. Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E. *Analytical Biochemistry* 1999, 269(2), pp. 337–341. doi: 10.1006/abio.1999.4019.
  24. Alvarez-Prieto, M. and Jiménez-Chacón, J. A fitness for purpose approach to validation and verification of analytical measurements. *Accreditation and Quality Assurance* 2018, 23(4), pp. 219–229. doi: 10.1007/s00769-018-1331-y.
  25. Castro, A.; Marrero, L.I.; Valdiviá, M.; Gabel, M.; Steingass, H. Contenido de factores antinutricionales del grano de sorgo de cuatro variedades cultivadas en Cuba. *Revista Cubana de Ciencia Agrícola* 2002, 36(1), pp. 31–35.
  26. Pérez-Hernández, Y.; Navarro-Boulandier, M.; Rojas-Sánchez, L.; Fuentes-Alfonso, L.; Sosa-del Castillo, M. Effect of hydric stress on the germination of seeds from *Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. UDG-110. *Pastos y Forrajes* 2018, 41(4), pp. 243–252.
  27. Saucedo, O. Empleo del sorgo en la alimentación animal y humana. In *Taller Nacional sobre empleo del sorgo*. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Santa Clara, Cuba, 2008, pp. 1–12.
  28. Li, X.; Topbjerg, H.B.; Jiang, D.; Liu, F. Drought priming at vegetative stage improves the antioxidant capacity and photosynthesis performance of wheat exposed to a short-term low temperature stress at jointing stage. *Plant and Soil* 2015, 393(1–2), pp. 307–318. doi: 10.1007/s11104-015-2499-0.
  29. Karamać, M.; Gai, F.; Longato, E.; Meineri, G.; Janiak, M.A.; Amarowicz, R.; Peiretti, P.G. Antioxidant activity and phenolic composition of amaranth (*Amaranthus caudatus*) during plant growth. *Antioxidants* 2019, 8(6), pp. 173–187. doi: 10.3390/antiox8060173.
  30. Pérez, A.; Saucedo, O.; Iglesias, J.; Wencomo, H.B.; Reyes, F.; Oquendo, G.; Milián, I. Caracterización y potencialidades del grano de sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench). *Pastos y Forrajes* 2010, 33(1), pp. 1–17.
  31. Suhaj, M. Spice antioxidants isolation and their antiradical activity: a review. *Journal of Food Composition and Analysis* 2006, 19(6–7), pp. 531–537. doi: 10.1016/j.jfca.2004.11.005.
  32. Govindarajan, R.; Rastogi, S.; Vijayakumar, M.; Shirwaikar, A.; Rawat, A.K.S.; Mehrotra, S.; Pushpangadan, P. Studies on the antioxidant activities of *Desmodium gangeticum*. *Biological & Pharmaceutical Bulletin* 2003, 26(10), pp. 1424–1427. doi: 10.1248/bpb.26.1424.
  33. Subhasree, B.; Baskar, R.; Laxmi Keerthana, R.; Lijina Susan, R.; Rajasekaran, P. Evaluation of anti-oxidant potential in selected green leafy vegetables. *Food Chemistry* 2009, 115(4), pp. 1213–1220. doi: 10.1016/j.foodchem.2009.01.029.
  34. Dean, R.B. and Dixon, W.J. Simplified statistics for small numbers of observations. *Analytical Chemistry* 1951, 23(4), pp. 636–638.
  35. Green, J.M. Peer reviewed: A practical guide to analytical method validation. *Analytical Chemistry* 1996, 68(9), pp. 305–309. doi: 10.1021/ac961912f.
  36. Borman, P. and Elder, D. Q2(R1) Validation of Analytical Procedures. In Teasdale, A.; Elder, D. and Nims, R.W. (eds), *ICH Quality Guidelines: An Implementation Guide*. First Edit. John Wiley & Sons, Inc., pp. 127–166, 2018.
  37. Akritas, M.G. and Papadatos, N. Heteroscedastic one-way ANOVA and Lack-of-Fit tests. *Journal of the American Statistical Association* 2004, 99(466), pp. 368–382. doi: 10.1198/016214504000000412.
  38. de Souza, S.V.C. and Junqueira, R.G. A procedure to assess linearity by ordinary least squares method. *Analytica Chimica Acta* 2005, 552(1–2), pp. 25–35. doi: 10.1016/j.aca.2005.07.043.



39. Hsieh, E. and Liu, J. On statistical evaluation of the linearity in assay validation. *Journal of Biopharmaceutical Statistics* 2008, 18(4), pp. 677–690. doi: 10.1080/10543400802071378.
40. De Beer, J.O.; De Beer, T.R.; Goeyens, L. Assessment of quality performance parameters for straight line calibration curves related to the spread of the abscissa values around their mean. *Analytica Chimica Acta* 2007, 584(1), pp. 57–65. doi: 10.1016/j.aca.2006.11.032.
41. Tellinghuisen, J. Weighted least squares in calibration: The problem with using “quality coefficients” to select weighting formulas. *Journal of Chromatography B* 2008, 872(1–2), pp. 162–166. doi: 10.1016/j.jchromb.2008.07.043.
42. De Beer, J.O.; Naert, C.; Deconinck, E. The quality coefficient as performance assessment parameter of straight line calibration curves in relationship with the number of calibration points. *Accreditation and Quality Assurance* 2012, 17(3), pp. 265–274. doi: 10.1007/s00769-011-0871-1.
43. Van Loco, J.; Elskens, M.; Croux, C.; Beernaert, H. Linearity of calibration curves: use and misuse of the correlation coefficient. *Accreditation and Quality Assurance* 2002, 7(7), pp. 281–285. doi: 10.1007/s00769-002-0487-6.
44. Asuero, A.G.; Sayago, A.; González, A.G. The correlation coefficient: An Overview. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 2006, 36(1), pp. 41–59. doi: 10.1080/10408340500526766.
45. Nunes, P.S.; Jesus, D.C.; Bezerra, M.S.; Campos Souza, J.C.; Silva, F.A.; Serafini, M.R.; Lima, B.S.; Shanmugam, S.; Cavalcanti Albuquerque Jr., R.L.; Antunes de Souza Araújo, A. Validation of a UV-VIS spectrophotometric method for the determination of usnic acid / collagen-based membranes. *Scientia Plena* 2015, 11(9). pp. 1-9 doi: 10.14808/sci.plena.2015.094501.
46. de Haro Moreno, A.; Bastos Lucchesi, M.B.; Atala Dib, S.; Nunes Salgado, H.R. Development of a new HPLC method for the determination of lispro and glargine insulin analogues in pharmaceutical preparations. *Journal of Analytical & Pharmaceutical Research* 2018, 7(1), pp. 29–34. doi: 10.15406/japlr.2018.07.00195.
47. ICH. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1). In *International Conference on Harmonization*. Geneva, Switzerland. 2005.
48. Ruiz-Angel, M.J.; García-Alvarez, M.C.; Berthod, A.; Carda-Broch, S. Are analysts doing method validation in liquid chromatography? *Journal of Chromatography A* 2014, 1353, pp. 2–9. doi: 10.1016/j.chroma.2014.05.052.
49. Bonfilio, R.; Cazedey, E.C.L.; Araújo, M.B.; Nunes Salgado, H.R. Analytical validation of quantitative high-performance liquid chromatographic methods in pharmaceutical analysis: a practical approach. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 2012, 42(1), pp. 87–100. doi: 10.1080/10408347.2012.630926.
50. Walorczyk, S. Validation and use of a QuEChERS-based gas chromatographic–tandem mass spectrometric method for multiresidue pesticide analysis in blackcurrants including studies of matrix effects and estimation of measurement uncertainty. *Talanta* 2014, 120, pp. 106–113. doi: 10.1016/j.talanta.2013.11.087.
51. Pano-Farias, N.S.; Ceballos-Magaña, S.G.; Muñoz-Valencia, R.; Gonzalez, J. Validation and assessment of matrix effect and uncertainty of a gas chromatography coupled to mass spectrometry method for pesticides in papaya and avocado samples. *Journal of Food and Drug Analysis* 2017, 25(3), pp. 501–509. doi: 10.1016/j.jfda.2016.09.005.
52. Eurachem Guide *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, Magnusson, B., Örnemark, U. (Eds.), 2nd ed, 2014.
53. Jurado, J.M.; Alcázar, A.; Muñoz-Valencia, R.; Ceballos-Magaña, S.G.; Raposo, F. Some practical considerations for linearity assessment of calibration curves as function of concentration levels according to the fitness-for-purpose approach. *Talanta* 2017, 172, pp. 221–229. doi: 10.1016/j.talanta.2017.05.049.
54. Vandeginste, B.G.M.; Massart, D.L.; Buydens, L.M.C.; Jong, S. De; Lewi, P.J.; Smeyers-Verbeke, J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Volume 20B*. Vandeginste, B.G.M., Rutan, S.C. (Eds.), pp. 876, 1998.
55. Hodzic, Z.; Pasalic, H.; Memisevic, A.; Srabovic, M.; Saletovic, M.; Poljakovic, M. The influence of total phenols content on antioxidant capacity in the whole grain extracts. *European Journal of Scientific Research* 2009, 28(3), pp. 471–477.
56. Shariffar, F.; Dehghn-Nudeh, G.; Mirtajaldini, M. Major flavonoids with antioxidant activity from *Teucrium polium* L. *Food Chemistry* 2009, 112(4), pp. 885–888. doi: 10.1016/j.foodchem.2008.06.064.
57. Khan, R.A.; Khan, M.R.; Sahreen, S.; Ahmed, M. Assessment of flavonoids contents and in vitro antioxidant activity of *Launaea procumbens*. *Chemistry Central Journal* 2012, 6(1), pp. 43-54. doi: 10.1186/1752-153X-6-43.
58. Gaytán-Martínez, M.; Cabrera-Ramírez, A.H.; Morales-Sánchez, E.; Ramírez-Jiménez, A.K.; Cruz-Ramírez, J.; Campos-Vega, R.; Velazquez, G.; Loarca-Piña, G.; Mendoza, S. Effect of nixtamalization process on the content and composition of phenolic compounds and antioxidant activity of two sorghums varieties. *Journal of Cereal Science* 2017, 77, pp. 1–8. doi: 10.1016/j.jcs.2017.06.014.
59. Kamath, V.G.; Chandrashekar, A.; Rajini, P.S. Antiradical properties of sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) flour extracts. *Journal of Cereal Science* 2004, 40(3), pp. 283–288. doi: 10.1016/j.jcs.2004.08.004.

# Modelo integrador para el diseño de una planta de producción de biogás a partir del residual porcino

V.D. Suárez-Chernov<sup>1</sup>, M. Morales-Zamora<sup>2</sup>, I. Díaz-López<sup>1</sup>, M. Álvarez-González<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro de Estudios y Tecnologías Ambientales (CEETA). Facultad de Ingeniería Mecánica e Industrial, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 1/2. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. <sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química. Facultad Química-Farmacia. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas. Cuba. <sup>3</sup> Empresa de Investigaciones y Proyectos Hidráulicos (EIPH). Libertadores 201 e/ Jesús Menéndez y Danielito, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

*Integrative model for the design of biogas production plant from pig waste.*

*Model integrador pel disseny d'una planta de producció de biogàs a partir del residual porcí*

RECEIVED: 17 JULY 2020; REVISED: 1 OCTOBER 2020; ACCEPTED: 8 OCTOBER 2020

## SUMMARY

Currently, new process simulation techniques play a fundamental role in the design and evaluation of industrial plants. The objective of this paper is based in define an algorithm for the simulation of processes based on a theoretical integrative model of a biogas-producing plant from the porcine residual, and its evaluation from a specific case study. A technology provision for the process is proposed based on previous studies by Suárez-Chernov V. D<sup>1</sup> and an algorithm for the design of a biogas production plant considering the pig residual from the municipality of Placetás as a case study. As results for a population of 35,000 pigs, a production of 306 m<sup>3</sup> / h of biogas is obtained with a 60% concentration of methane. The design parameters of the main equipment of the plant were obtained from the simulation algorithm. Process simulation tools allow defining and evaluating an algorithm based on an integrative theoretical model for determining the design criteria of a biogas production plant from the porcine residual.

**Keywords:** simulation, biogas, biodigester, design, pig residual.

## RESUMEN

En la actualidad las nuevas técnicas de simulación de procesos toman un papel fundamental para el diseño y evaluación de plantas industriales. El objetivo del trabajo se basa en definir un algoritmo para la simulación de procesos basado en un modelo teórico integrador de una planta productora de biogás a partir del residual

porcino, y su evaluación a partir de un caso de estudio específico. Se propone una disposición tecnológica para el proceso partiendo de estudios previos por Suárez-Chernov V. D<sup>1</sup> y un algoritmo para el diseño de una planta de producción de biogás considerando el residual porcino del municipio de Placetás como caso de estudio. Como resultado se obtiene que, para una población de 35 000 cerdos se obtiene una producción de 306 m<sup>3</sup>/h de biogás con una concentración del 60% de metano. A partir del algoritmo de simulación se obtuvieron los parámetros de diseño de los equipos principales de la planta. Las herramientas de simulación de procesos permitieron definir y evaluar un algoritmo basado en un modelo teórico integrador para la determinación de los criterios de diseño de una planta de producción de biogás a partir del residual porcino.

**Palabras clave:** simulación, biogás, biodigester, diseño, residual porcino.

## RESUM

En l'actualitat les noves tècniques de simulació de processos prenen un paper fonamental per al disseny i avaluació de plantes industrials. L'objectiu de la feina es basa en definir un algoritme per a la simulació de processos basat en un model teòric integrador d'una planta productora de biogàs a partir del residual porcí, i la seva avaluació a partir d'un cas d'estudi específic.

\*Corresponding author: marlenmz1978@gmail.com

Es proposa una disposició tecnològica per al procés partint d'estudis previs per Suárez-Txernov V. D<sup>1</sup> i un algoritme per al disseny d'una planta de producció de biogàs considerant el residual porcí del municipi de Placetes com a cas d'estudi. Com a resultat s'obté que, per a una població de 35 000 porcs s'obté una producció de 306 m<sup>3</sup>/h de biogàs amb una concentració del 60% de metà. A partir de l'algoritme de simulació es van obtenir els paràmetres de disseny dels equips principals de la planta. Les eines de simulació de processos van permetre definir i avaluar un algoritme basat en un model teòric integrador per a la determinació dels criteris de disseny d'una planta de producció de biogàs a partir del residual porcí.

**Paraules clau:** simulació, biogàs, biodigestor, disseny, residual porcí.

## 1. INTRODUCCIÓ

La producció de biogàs con alto contenido de metano está tomando elevada importancia en la actualidad. El proceso fermentativo constituye una actividad biológica natural, mientras que en condiciones anaeróbicas ocurre con mayor actividad; sin embargo, la composición del gas resultante (biogás) varía durante las etapas del proceso.

El empleo de biodigestores favorece múltiples reacciones en ausencia de oxígeno desarrollándose fundamentalmente las etapas de hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. En esta última etapa, ocurre la formación de metano y dióxido de carbono en mayor cuantía durante un período en dependencia de la naturaleza y composición del sustrato. En un primer instante, la cantidad de metano comienza a aumentar hasta un valor máximo y luego ocurre una disminución del contenido de metano convirtiéndose en dióxido de carbono producto de las reacciones presentes. Esto fundamenta el criterio de diseño para biodigestores, donde se especifica la finalidad de la operación ya sea para una mayor degradación de la materia orgánica, o para obtener una producción de biogás con alto valor energético<sup>2</sup>.

A partir de esta premisa se desarrollan los modelos que describen el proceso de biodigestión anaeróbica. En la actualidad existen modelos empíricos como el planteado por Hashimoto & Chen<sup>3</sup>, o más complejos como el modelo de matrices de Batstone<sup>4</sup>. Sin embargo, dichos modelos solo se refieren al proceso fermentativo requiriendo de rigurosos cálculos para el diseño de plantas industriales.

El desarrollo de la simulación de procesos ha permitido avances significativos en la integración de modelos dado a su enfoque modular secuencial. Trabajos realizados por Serrano<sup>5</sup>, Rajendran<sup>6</sup> y Suárez-Chernov V. D<sup>1</sup>, demuestran el uso de la simulación con el software ASPEN PLUS como una alternativa de modelación para procesos fermentativos. En el caso de las aplicaciones a propuestas tecnológicas como las desarrolladas por White<sup>7</sup>, Blesgen<sup>8,9</sup> son resultados prometedores que hoy en día propone las nuevas técnicas de modelación, para mejorar el diseño de ingeniería, reducir la inversión

capital, reducir costos de operación y optimizar niveles de producción.

Precisamente, y dando continuidad a estudios previos por Suárez-Chernov V. D<sup>1</sup> el objetivo del trabajo se basa en la propuesta de un algoritmo para la simulación de procesos basado en un modelo teórico integrador de una planta productora de biogás a partir del residual porcino, y su evaluación a partir de un caso de estudio específico.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 PRODUCCION Y COMPOSICIÓN DE RESIDUAL PORCINO

La producción diaria de residual porcino varía en función del tipo y peso del animal, así como del alimento, la temperatura, la humedad, y del agua que se utiliza en el lavado de los corrales.<sup>10,11</sup>

Según estudios realizados por Flachowsky<sup>12,13</sup> se estima que la cantidad de residuo producida por los cerdos en períodos desde el crecimiento a finalización es del 5 al 8% de su peso vivo por día, siendo entre el 10 y el 15% de materia seca (MS). Otras instituciones como<sup>14</sup> estiman que, por cada 100 kg de peso vivo, la producción de residuo en las granjas es de 0,5 a 0,8 kg por día en base seca. Finalmente, INTA; FAO<sup>15</sup> proporciona datos del volumen diario de excretas producidas por tipo de cerdo, ya que las cantidades diarias de estiércol dependen de las etapas de desarrollo del animal. En la tabla 1 se muestran las producciones promedios y la composición química del residual porcino según INTA; FAO<sup>15</sup> y Varnero<sup>16</sup>, respectivamente.

**Tabla 1** Producción diaria promedio y composición química.

Elementos	Residual kg/día	Residual. + Orina kg/día	Volumen L/día	Volumen m <sup>3</sup> /animal/mes
<b>Producción</b>	2,35	5,8	8,6	0,27
	<b>Carbohidratos (%)</b>	<b>Proteínas (%)</b>	<b>Grasas (%)</b>	<b>Grasas (%)</b>
<b>Composición</b>	53,88	10,95	11,5	23,67

El contenido de agua de estas diversas materias primas varía entre 10 a 90% del peso fresco del residuo, dependiendo de la edad y órgano del residuo, formas de obtención, etc. Los componentes orgánicos este residuo son variados y corresponden aproximadamente a un 15% del peso fresco, en función del contenido de agua y de las cenizas.

El residual porcino proviene de diversas granjas o convenios ubicados en el municipio de Placetes de la provincia de Villa Clara. Existen en la actualidad 88 convenios porcinos, representando más de 30 000 cerdos censados. La información se reporta a partir de la declaración de animales por parte de los productores, variando la misma para la maternidad y cría durante todo el año.

A partir de esta se estimó la cantidad de residuo porcino producido por el municipio de Placetes para distintas poblaciones porcinas (Tabla 2).

**Tabla 2.** Datos del residual porcino para distintas poblaciones

Número de cerdos	25000	30000	35000	40000
Residual producido (ton/día)	145	174	203	232
Sólidos Totales(ST) (ton/día)	16,5	19,8	23,1	26,4
Sustrato con ST-7 % (ton/día)	235,7	282,8	330	377

El criterio de diseño para la planta se definió a partir de una población de 35 000 cerdos, valor medio de la producción porcina anual. Sin embargo, la información mostrada para las demás poblaciones porcinas se utilizará para el estudio de sensibilidad de la producción y evaluar el posible crecimiento de productores en el futuro.

## 2.2 MODELO CINÉTICO

El proceso de digestión anaeróbica puede ser considerado como un conjunto de reacciones en serie y paralelo. Las reacciones bioquímicas pueden visualizarse desde el punto de vista de la utilización del sustrato (reacciones en paralelo), así como, desde la generación de los productos finales, metano y dióxido de carbono (procesos en serie).

En condiciones ideales, el crecimiento bacteriano sigue un crecimiento exponencial en el tiempo. Puesto que el crecimiento de la población bacteriana ocurre por división celular, la tasa de crecimiento bacteriano es proporcional al tamaño de la población.

En los procesos reales existen limitaciones en el crecimiento, por la limitación del sustrato disponible o por la presencia de tóxicos. Para poder predecir la evolución de las poblaciones bacterianas, la evolución del sustrato, la evolución de los compuestos intermedios y la producción de biogás se debe recurrir a modelos complejos.<sup>17, 18</sup>

Este tipo de reacciones anaerobias, a partir de residuos orgánicos, ha sido ampliamente estudiado y se han desarrollado modelos cinéticos más sencillos, basados en la dinámica de un solo componente, o modelos estructurados que describen sustratos complejos por sus principales componentes (carbohidratos, lípidos, proteínas, azúcares, aminoácidos, ácidos grasos de cadena larga, ácidos grasos volátiles, aniones y cationes). Estos últimos modelos incluyen múltiples pasos que describen los procesos bioquímicos y fisicoquímicos que se encuentran en el proceso anaeróbico de biodegradación de compuestos orgánicos complejos.<sup>19</sup>

El ADM-1 es un modelo cinético de aplicación universal, formado por una matriz de cuarenta y seis reacciones cinéticas, que permite la descripción matemática de la digestión anaeróbica de diferentes tipos de sustratos orgánicos. En el mismo, la hidrólisis y la muerte microbiana se describen por cinéticas de primer orden, y la ecuación de Monod se usa para interpretar el consumo de los compuestos solubles y la producción de gas. Además, se asume que bajo condiciones anaeróbicas los carbohidratos se hidrolizan más rápido que las proteínas y los lípidos.<sup>20-22</sup>

A partir del desarrollo y publicación de este modelo en el año 2002, varios investigadores han implementado

esta herramienta computacional, lo cual ha conducido a la simulación exitosa del proceso de digestión anaeróbica de muchos desechos orgánicos biodegradables como los fangos cloacales, residuos provenientes de la agroindustria, e inclusive residuos industriales de difícil eliminación.<sup>23</sup>

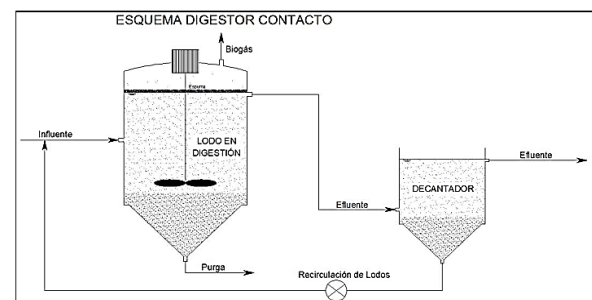
El algoritmo de solución que desarrolla el modelo ADM-1 se implementa perfectamente en hojas de cálculo o lenguajes de programación, tales como archivos de Excel o códigos de Matlab. Esta posibilidad permite la integración de dicho algoritmo de cálculo con otros sistemas de simulación obteniéndose resultados satisfactorios.<sup>5, 6</sup>

De esta forma Suárez-Chernov V. D<sup>1</sup> y Rajendran<sup>6</sup> proponen la aplicación del modelo ADM-1 en el simulador ASPEN-PLUS v8, obteniendo como resultado principal la relación de la composición del sustrato con respecto a la producción de biogás. El empleo de la simulación permite la integración de otros elementos o modelos y la interacción entre ellos. Como consecuencia, es posible evaluar propuestas de simulación de plantas complejas que consideren la composición del sustrato y la posibilidad de mezclas de los mismos en forma de co-digestión, además de incluir procesos de aprovechamiento del biogás o el reformado mediante tecnologías de limpieza como algunos de los ejemplos que pueden resultar interesantes en estos modelos complejos. Precisamente, partiendo de las consideraciones y resultados obtenidos por Suárez-Chernov V. D<sup>1</sup> de la aplicación de este modelo cinético ADM-1, es que se propone el esquema del proceso con la selección de los equipos tecnológicos para la producción de biogás.

## 2.3 SELECCIÓN DEL PROCESO TECNOLÓGICO.

Los biodigestores industriales empleados para sustratos procedente de animales con bajo contenido de sólidos son conocidos como reactores de tanque agitado continuo, o por sus términos en inglés CSTR (Contiuos Stirred Tank Reactor). En los digestores continuos al no existir paradas de carga y descarga, el rendimiento es mayor, y es el que más se ha estudiado en los últimos años, perfeccionando sus tecnologías continuamente.<sup>24</sup>

Una alternativa para el residual húmedo sin alta concentración de sólidos es el empleo de sistemas por contacto anaeróbico, tal y como se muestra en la figura 1. En este, el tiempo de residencia se reduce, al existir una separación y recirculación gracias a la presencia de un decantador.

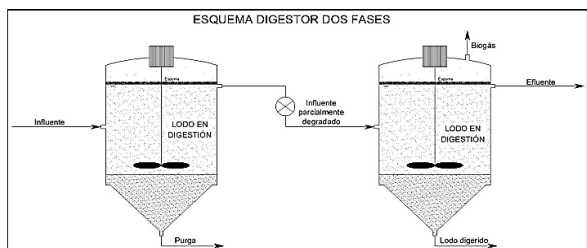


**Figura 1.** Sistema de Biodigestor por contacto<sup>16</sup>



Además, provoca que aumente la concentración de biomasa en el digester y que el tiempo de residencia del sólido sea superior al tiempo de retención hidráulico (TRH), lo que aumenta la eficacia del proceso. En este sistema, las cantidades de gas generado son más altas, y se pueden emplear para residuos de industrias agroalimentarias.

Otra técnica empleada con éxito en este tipo de plantas para la generación de biogás, son los sistemas de biodigestores en dos etapas (Figura 2).



**Figura 2.** Sistema de Biodigestor de dos fases <sup>16</sup>

La configuración de los sistemas de digestión anaeróbica de por etapas consta de uno o varios digestores que operan en serie. En el primer digester se llevan a cabo las etapas de hidrólisis y acidificación, mientras que en el segundo tiene lugar la etapa de metanogénesis. Con esta configuración las condiciones de operación de ambos digestores se optimizan para cada etapa. En este sentido, los sistemas formados por dos etapas presentan ventajas importantes en el tratamiento de los residuos sólidos, ya que permiten obtener una degradación mejor y más rápida de la materia orgánica.

Asimismo, la digestión anaeróbica puede llevarse a cabo a temperaturas de operación mesofílicas (35-40°C) o termofílicas (50-55°C). No obstante, el número de sistemas de temperatura termofílica ha aumentado significativamente en producciones a gran escala en los últimos años <sup>25</sup>.

El desarrollo tecnológico de las últimas décadas permite la concepción de plantas generadoras de biogás con mayores índices de producción y aprovechamiento en general. Técnicas como el pretratamiento de hidrólisis, los biodigestores de varias etapas y la recirculación

por contacto son elementos empleados en una producción industrial a gran escala. <sup>26, 27</sup>

Basado en estos elementos, se seleccionan los dos tipos de biodigestores para la propuesta de estudio, utilizando el sistema de dos fases para la primera etapa y el sistema de biodigestor por contacto utilizando recirculación para la segunda etapa.

## 2.4 ESQUEMA DEL PROCESO

El diseño de la planta requiere un tratamiento del residual con una producción de biogás de alto contenido en metano, la cual está condicionada por el tiempo de fermentación y la tecnología a emplear. El contenido de metano determina el valor energético del biogás, y por consiguiente su aplicación como combustible alternativo.

El proceso tecnológico seleccionado para el diseño considera un sistema de biodigestión de dos etapas, y un decantador secundario con recirculación para favorecer la producción de biogás con un adecuado valor energético.

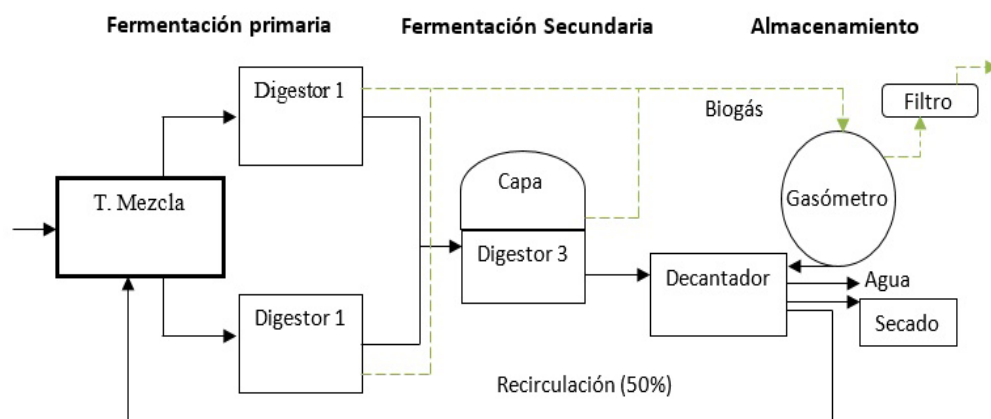
Como se observa en la figura 3, la planta está dividida en 3 etapas fundamentales, la Fermentación Primaria, la Secundaria y el Almacenamiento y Post-proceso.

El proceso comienza en el homogenizador o tanque de mezcla, donde el sustrato es almacenado conservando su fluidez y consistencia.

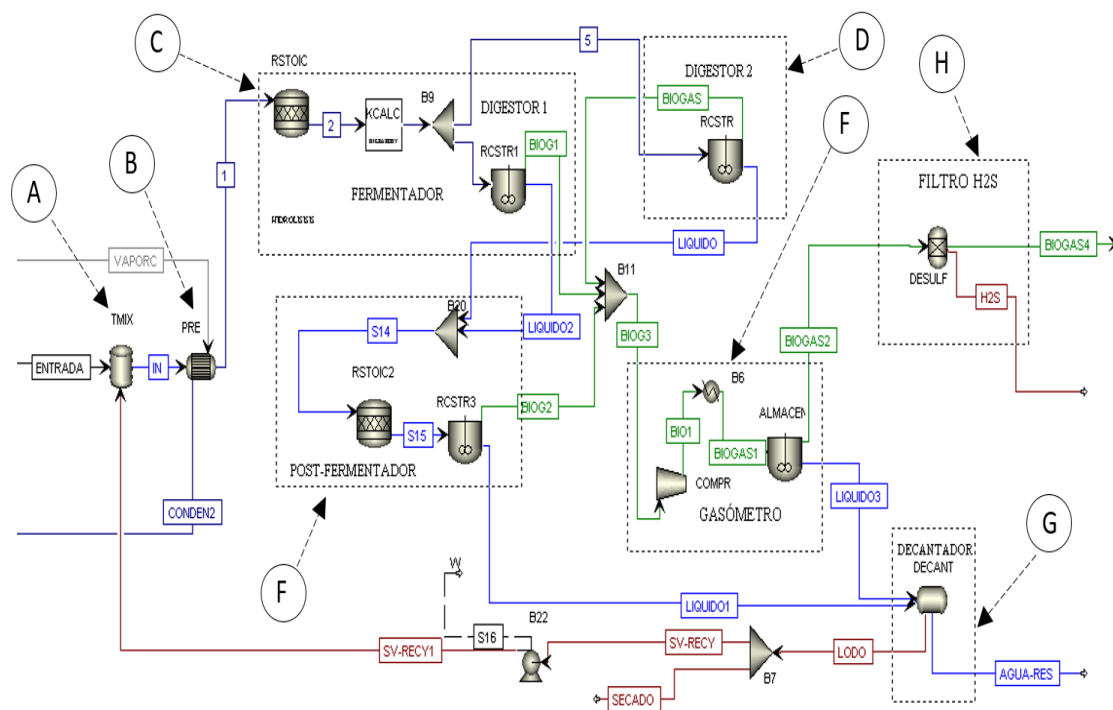
El volumen de esta instalación permite la variación de la demanda de sustrato la cual podría ocurrir en distintas etapas del año. Seguido se transfiere el sustrato hacia los digestores primarios 1 y 2 conectados en paralelo.

A continuación, se dispone de un tercer Digester compuesto de un volumen para el biogás y para el residuo líquido, con un decantador como proceso terciario para la recolección del residual líquido.

En esta etapa se divide el componente líquido del sólido recirculándose, el 50 % de este último, hacia el tanque de mezclado. Esto favorece la fermentación en general, dado a la integración bacteriológica que este compuesto atribuye a la mezcla limpia. La otra porción restante se traslada hacia lechos de secado para su deshidratación final.



**Figura 3.** Esquema general de la planta de biogás.



**Leyenda:**

*Homogenizador - Pretratamiento térmico - Digestor Primario 1 - Digestor Primario 2 - Digestor Secundario  
Gasómetro - Decantador - Desulfurizador*

**Figura 4.** Esquema general del proceso en la planta

Posteriormente se dispone de un sistema de almacenamiento presurizado para las operaciones restantes. Esto permite reducir en una tercera parte el volumen de almacenamiento, y favorece los procesos de purificación al desprenderse una cantidad de vapor de agua contenido en el biogás por el cambio de fase.

Finalmente, el biogás contenido en el recipiente a presión, comúnmente nombrado Gasómetro es purificado parcialmente a través de un desulfurizador. Estas partículas contenidas en el biogás limitan en gran medida los procesos posteriores de aprovechamiento energético por lo que se requiere de un tratamiento previo.

**2.4 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIOGÁS.**

El modelo general del proceso se describe, a partir de los bloques de solución que integran la planta, a partir del uso del software de simulación ASPEN PLUS. En la figura 4 se muestra el esquema de simulación de la planta de biogás.

Inicialmente el caudal del efluente a la entrada se dirige hacia el homogenizador (A), y luego a un pretratamiento térmico a partir de un intercambiador de calor (B).

Se emplean los modelos termodinámicos recomendados por Wooley<sup>28</sup> para determinar los parámetros geométricos y termoenergéticos requeridos para calentar el sustrato hasta 55°C.

Para simular la fermentación se emplea el modelo general para un biodigestor desarrollado y obtenido

por Suárez-Chernov V. D<sup>1</sup>. La etapa de fermentación primaria se representa por un bloque de biodigestor (C) compuesto por un modelo inicial (RSTOIC) que describe la hidrólisis a partir de las reacciones estequiometrias, y un modelo (RCSTR1) que desarrolla la cinética de las reacciones de fermentación. En este modelo intervienen los aspectos geométricos requeridos que determinan la instalación. A continuación, se representa un segundo bloque de biodigestor primario (D) que integra la etapa de hidrólisis.

Posteriormente se continua con la etapa de fermentación secundaria, partiendo de un bloque de Post-Fermentador o Fermentación secundaria (E), considerando los elementos propuestos<sup>1</sup>. Además, se representa el reservorio de biogás conocido también por Gasómetro según el bloque (F) a una sobrepresión de 5 atm. El motivo del empleo de un recipiente presurizado es la reducción del volumen de almacenamiento ya que convenientemente se elimina el contenido de agua por su decantación en el cambio de fase. En esta etapa se dispone de un resultado inicial para el proceso iterativo que plantea la recirculación que se realiza a partir del decantador (G).

La posibilidad de la retroalimentación de resultados justifica el empleo de estos modelos de simulación de procesos. Una vez obtenido la convergencia en este ciclo se representa un sistema simple de purificación a partir de un modelo de separador. El modelo permite la separación del H<sub>2</sub>S a partir de un porcentaje de re-

ducción que determina sus fabricantes. Finalmente se puede describir en términos generales la operación y diseño de la planta de producción de biogás.

## 2.5 ALGORITMO PARA EL DISEÑO DE LA PLANTA DE BIOGÁS

La metodología propuesta se desarrolla con vistas a definir los criterios de diseño para las instalaciones del proceso, tal y como se describe en la Figura 5.

Primeramente, se define el caudal de efluente (1) correspondiente al residual porcino de diseño, con una concentración de sólidos totales a un 7%. Dicho caudal se almacena en el homogenizador (2) durante 5 días como tiempo de retención hidráulica (TRH) definiéndose su volumen para dicha operación, según Jain, Jain <sup>29</sup>.

Seguido se pasa al pretratamiento térmico (3) antes de la fermentación con la definición de los parámetros geométricos requeridos para satisfacer la demanda de calor de 55 °C. Posteriormente se procede a la etapa de fermentación primaria (4), considerándose para el modelo de cálculo un TRH inicial de 10 días.

El criterio de diseño se refiere al indicador de producción específica de biogás (PEB) que sobrepase el valor de 0,35 m<sup>3</sup>/kg<sub>SV</sub> valor típico, según Thomas Mitschke <sup>30</sup> para una planta producción de biogás. En el caso de no cumplir, se debe incrementar un día más el TRH. La (PEB) referida representa una operación factible para una planta industrial de biogás y se recomienda dividir dicho volumen en dos reactores primarios.

Consecutivamente se define la etapa de fermentación secundaria (6) condicionada por la cantidad de metano presente en el biogás la cual debe ser mayor o igual del 60%.

En el caso de no cumplir, se debe incrementar un día más el TRH. Dicho criterio de diseño eleva el valor energético del biogás favoreciendo a la rentabilidad de la instalación.

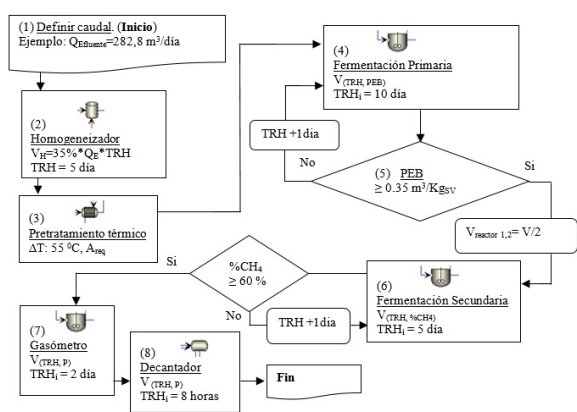


Figura 5. Algoritmo para el diseño de las instalaciones

Posteriormente se calcula el volumen de almacenamiento de biogás en el bloque del Gasómetro (7). En este modelo se calcula el volumen requerido para una presión de 5 atm y un TRH de 2 días. Por último, se determina el volumen del decantador (8) con criterio de diseño a partir de la sedimentación secundaria.

La metodología propuesta recomienda valores de operación propios de una producción industrial, sin embargo, es necesario considerar los aspectos técnicos en particular para cada elemento con vistas a evaluar el desempeño en general.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 DIMENSIONAMIENTO DE INSTALACIONES

A partir de la simulación fue posible evaluar el comportamiento del proceso y estimar las dimensiones y los parámetros operacionales de cada una de las instalaciones, considerando el algoritmo propuesto

Para el caso de estudio analizado, con una población de 35 000 cerdos y un caudal de efluente de 282,8 m<sup>3</sup>/día, se muestra en la tabla 3 un resumen de los resultados de las condiciones de operación en la planta. Es importante aclarar que, internamente en el modelo de simulación se dispone de una gran cantidad de resultados.

Tabla 3. Resumen de los parámetros de operación en la planta

Parámetros	U.M	Fermentación	
		Primaria	Fermentación Secundaria (acum.)
		Entrada	Salida
Sólidos Totales (ST)	kg/h	962,5	509,45
Sólidos Volátiles (SV)	kg/h	734,7	54,45
Concentración de (SV) - Digestor	kg <sub>SV</sub> /m <sup>3</sup>	46	3,4
Eficiencia	%	89	92,25
Producción (Biodigestores)		Salida	
Producción específica de metano	m <sup>3</sup> /kg <sub>SV</sub>	0,193	0,264
Producción específica de Biogás	m <sup>3</sup> / kg <sub>SV</sub>	0,351	0,441
Producción de Biogás	m <sup>3</sup> /h	129 x 2	324
Producción de metano	m <sup>3</sup> /h	71 x 2	178
Composición biogás (Gasómetro)		Salida (semi-limpieza)	
CH <sub>4</sub>	%	60	
CO <sub>2</sub>	%	37	
Producción de Biogás	m <sup>3</sup> /h	306	
Producción de metano	m <sup>3</sup> /h	183,6	

Al relacionar los resultados de la operación con la metodología de diseño propuesta se evaluaron los elementos o criterios que se plantearon durante el proceso.

Durante la fermentación primaria se obtuvo una producción específica de biogás equivalente a 0,351 m<sup>3</sup>/kg<sub>SV</sub>, valor típico según Thomas Mitschke <sup>30</sup> para una planta producción de biogás. Sin embargo, el contenido de metano aún es deficiente, motivo por el cual se realiza una fermentación secundaria. Durante esta etapa se obtuvo una producción específica de biogás en el orden de 0,441 m<sup>3</sup>/kg<sub>SV</sub> con una concentración de metano significativa.

Durante el proceso de almacenamiento a partir del aumento de la presión se produce una semi-limpieza del biogás producto de la condensación del vapor de agua alcanzando una concentración de metano hasta un 60%. Estos valores finales de operación según Piccinini S <sup>27</sup> son propios de una planta de producción de biogás con fines energéticos.

Por otro lado, los modelos matemáticos empleados involucran las variables geométricas de los principales equipos requeridos para la planta. De esta forma se estiman los valores aproximados para un pre-dimensionamiento general de los equipos, como se observa en la tabla 4. Los materiales referidos en la tabla 4

corresponden a una recomendación técnica para las instalaciones.

**Tabla 4.** Pre-dimensionamiento de las instalaciones del proceso.

Etapa	Unidad Operativa	TRH (días)	Presión (atm)	Vol. (m <sup>3</sup> )	Geometría	Tipología	Material
Homogenizador	T. Mezcla	5	1	500	Rectangular	Cisterna	Hormigón
Fermentación Primaria	Digestor 1	15	1,15	2600	Cilíndrico	CSTR	Hormigón
	Digestor 2	15	1,15	2600	Cilíndrico	CSTR	Hormigón
Fermentación Secundaria	Digestor 3	10	1,15	3500	Cilíndrico	CSTR	Hormigón
				2500	Semiesférico		C. de PVC
Almacenaje	Gasómetro	2	5	800	Esférico	Recipiente a Presión	Acero Inoxidable
Trat. Digestato	Decantador	0,33	1	100	Cilíndrico	Cisterna	Hormigón
	L. Secado	5	1	500	Rectangular	Canales	Hormigón

Para el Homogenizador o tanque de mezcla se recomienda una geometría rectangular compuesta por hormigón armado fundamentalmente. Por otra parte, los digestores correspondientes a la fermentación primaria se componen por un volumen con la capacidad de retener la fase líquida solamente. Esta consideración representa una estructura de hormigón cerrada para el proceso de fermentación con un sistema de extracción de gases incluido.

A partir de la etapa de fermentación secundaria se define un biodigestor con un volumen compuesto por dos formas geométricas. La región cilíndrica compuesta por hormigón retiene la fase líquida del sustrato, mientras que la forma semiesférica contiene la fase gaseosa compuesta por geomembrana de PVC. Esta característica es comúnmente empleada en los biodigestores industriales con capa para la retención y almacenamiento de gases.

Posteriormente se recomienda un sistema de almacenamiento presurizado para contener la producción de biogás. Dicho volumen corresponde a una geometría esférica compuesta de acero inoxidable.

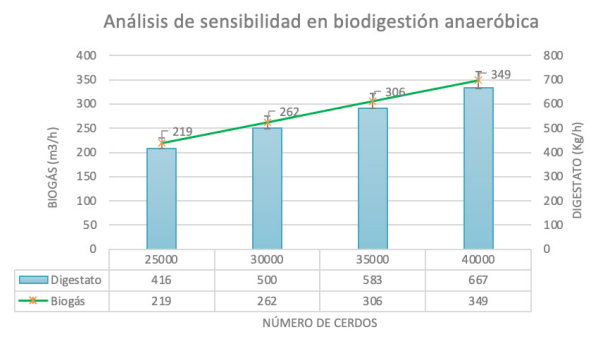
Por otra parte, se define una etapa para el tratamiento y operación del digestato a partir de un decantador y lechos de secado para lodos. Las dimensiones propuestas representan un pre-dimensionamiento de la instalación como recomendación inicial de diseño, no obstante, se requiere de los aspectos constructivos y de operación para definir el diseño final. A partir de la simulación, se obtienen los parámetros de operación para cada una de las etapas de la instalación en general.

### 3.2 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

El análisis de sensibilidad se realiza sobre la base de la variabilidad en la materia prima, la cual se encuentra directamente relacionada con la densidad de la población porcina. El residual proveniente de las granjas varía naturalmente durante todo el año, así como los planes de crecimiento que produce el mercado interno del producto. Por tal razón se evaluó el comportamiento de la planta en general ante una variación de la materia prima (Figura 6)

A partir del diseño de la instalación general, y con una capacidad de procesamiento para 35 000 cerdos se evaluó el rendimiento para diversos escenarios posibles en su operación.

El análisis mostró un comportamiento prácticamente lineal ante la variación de la población porcina. De esta forma, ante una disminución de cerdos de 30 000 y 25 000 se obtuvo un decrecimiento de la producción de un 25 y 30%, respectivamente.



**Figura 6.** Análisis de sensibilidad para distintas poblaciones porcinas.

La disminución hasta 219 m<sup>3</sup>/h de biogás representa el límite inferior para la instalación, a partir del cual se recomiendan modificaciones en la operación de las instalaciones como, por ejemplo, el empleo de un solo digestor primario y la reducción de TRH.

Por otro lado, el aumento de la capacidad de procesamiento también tiene una influencia directa en la operación. Es importante destacar que para las dimensiones de diseño de la instalación el aumento de la capacidad de procesamiento da lugar a parámetros de operación no deseados como es la concentración de metano en el biogás, entre otros aspectos. Por tal motivo se consideran alternativas que flexibilizan hasta cierto punto el aumento de la capacidad de procesamiento, como puede ser el aumento de la recirculación y el aumento de los estantes de almacenamiento entre otros.

Sin lugar a dudas, en la medida que se continúe perfeccionando y evaluando cada uno de los modelos cinéticos que describen la digestión y co-digestión anaerobia, partiendo de mayor cantidad de experimentos, con variaciones en las materias primas y sus composiciones, se logrará un modelo integrador mucho más exacto para el diseño de una planta de biogás a partir del residual porcino.

### CONCLUSIONES

1. A partir de las herramientas de simulación de procesos es posible predecir y evaluar un algoritmo basado en un modelo teórico integrador para la determinación de los criterios de diseño de una planta de producción de biogás a partir del residual porcino.
2. Con la evaluación del modelo teórico integrador se obtuvieron los parámetros operacionales y geométricos de los equipos principales de la planta de producción de biogás, obteniendo para una población de 35 000 cerdos una producción de 306 m<sup>3</sup>/h de biogás con una concentración del 60% de metano.



- Del análisis de sensibilidad de la materia prima se demuestra que, para el diseño propuesto, existe una la influencia directa en la operación y la capacidad de producción.

## CONFLICTO DE INTERÉS

No se declara ningún conflicto de interés.

## CONTRIBUCIONES DE LOS AUTORES

Ms.C. Vitaliy D. Suarez Chernov. Realizó la corrida de los datos en el Software *Aspen Plus* V.8., análisis y escritura del artículo.

Dr.C. Marlen Morales Zamora. Realizó análisis y escritura del artículo.

Dr.C. Michael Álvarez Gonzales. Realizó correcciones técnicas y de referencias bibliograficas del artículo.

Dr.C. Iosvani Díz López. Realizó correcciones técnicas y análisis de resultados.

## REFERENCIAS

- Suárez-Chernov V. D, I.L.-D., Michael Álvarez-González, *ESTIMACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIOGÁS A PARTIR DE UN MODELO DE SIMULACIÓN DE PROCESOS*. Centro Azúcar, 2019. **46**(1): p. 73-85.
- Budzianowski, W.M., *A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **54**: p. 1148-1171.
- Hashimoto & Chen, Y.R., *Sustrate utilization kinetic model for biological treatment process*. Biotechnology and Bioengineering, 1980. **10**(22): p. 2081.2095.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A. Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A, *The IWA Anaerobic Digestion Model No 1(ADM 1)*. Water Sci. Technol., 2002. **10**(45): p. 65–73.
- Serrano, R.P., *Biogas process simulation using Aspen Plus*. Chemical Engineering, 2011: p. 86.
- Rajendran, K., Kankanala, H.R., Lundin, M., Taherzadeh, M.J., *A Novel Process Simulation Model for Anaerobic Digestion Using Aspen Plus*. Bioresource Technology, 2013.
- White, C.W., *ASPEN Plus Simulation of CO2 Recovery Process*. 2002, EG&G Technical Services, Inc.
- Blesgen, A., Hass, V.C., *Efficient biogas production through process simulation*. Energy Fuels, 2010. **9**(24): p. 4721–4727.
- Lingelem, H.U., *Process Optimization of Biogas Upgrading with AMP Using Pilot Plant Data and Simulations with Aspen Plus*, in *Institutt for kjemisk prosesssteknologi*. 2016, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet.
- Andreadakis, A.D., *Anaerobic digestion of piggery wastes*. Sci. Tech. 25. 1: 9-16, 1992.
- Díaz, Y.M., *Influencia de la adición de residuos de matadero procesados a dietas porcinas en la producción y calidad del biogás y los biofertilizantes en biodigestores de cúpula fija La Habana*. Tesis de Maestría en Ciencias Técnicas Agropecuarias. Universidad Agraria de La Habana., 2012.
- Flachowsky, G., *Animal Nutrition- Ecology versus Economics*. Animj. Res. Develop. 32: 7-23, 1997.
- A.Hennig, G.F., *Composition and digestibility of untreated and chemical treated animal excreta for ruminants*. Review. Biol. Wasfes.31: 17-36, 1992.
- ASAE, A.S.o.A.E.S., *Manure production and characteristics*. D-384. Amer. Soc. Agric. Engineers. St. Joseph, Michigan. pp.463-465, 1990.
- INTA; FAO, I.N.d.T.A., *Manual de Buenas Prácticas Pecuarias (BPP) para la producción y comercialización porcina familiar*. 2012.
- Varnero, M.Ty.A., J., *Manual de Reciclaje Orgánico y Biogás*. Ministerio de Agricultura (FIA), 1991: p. 48.
- A. Normak, J.S., K. Orupöld, E. Jögi, E. Kokin, *Simulation of anaerobic digestion of cattle manure*. Agronomy Research Biosystem Engineering Special Issue, 2012(1): p. 167-174.
- A.O. Adebayo, S.O.J., N. A. Ahmed, *KINETIC STUDY OF THERMOPHILIC ANAEROBIC DIGESTION OF CATTLE MANURE IN A CONTINUOUSLY STIRRED TANK REACTOR UNDER VARYING ORGANIC LOADING RATE*. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 2018. **13**(9).
- Yazan, D.M., et al., *Cooperation in manure-based biogas production networks: An agent-based modeling approach*. Applied Energy, 2018. **212**: p. 820-833.
- Escobar, E.J.G., Hariklia N.; Skiadas, Ioannis, *ADM1-based modeling of anaerobic digestion of swine manure fibers pretreated with aqueous ammonia soaking*, in *Proceedings of the 4th International Symposium on Energy from biomass and Waste, San Servolo, Venice (Italy), November 12-15*. 2012: Aalborg Universitet.
- Christensen, D.R., McCarty, P.L., *Multi-process biological treatment model*. Water Pollut. Control Fed, 1975: p. 2652–2664.
- Lawrence, A.W., McCarty, P.L., *Kinetics of methane fermentation in anaerobic treatment*. Water Pollut. Control Fed, 1969: p. 1–17.
- Liew, P.Y., et al., *Total Site Heat Integration planning and design for industrial, urban and renewable systems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **68**: p. 964-985.
- FAO, O.d.l.N.U.p.l.A.y.l.A., *Manual del Biogás*. Editado por: Proyecto CHI/00/G32. 2011.
- Fernández, J.C.S.F.M.S.G.V.C.S.V., *Informe de Vigilancia Tecnológica madri+d “Situación actual de la producción de biogás y de su aprovechamiento”*.
- Nijaguna, B.T., *New Age International*. Biogas Technology, 2006.

27. Piccinini S, F.C., Soldano M., *OPERATIONAL RESULTS OF THREE BIOGAS PLANT IN ITALY*. Research Centre on Animal Production (CRPA), 2010.
28. Wooley, R.J., Putsche, V., *Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components*. National Renewable Energy Laboratory, 1996.
29. Jain, S., et al., *A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **52**: p. 142-154.
30. Thomas Mitschke, C.L., Daniel Nau, Horacio Pinasco, Javier Ramoska, *ANÁLISIS DE TECNOLOGÍAS DE PURIFICACIÓN DEL BIOMETANO Y ASPECTOS PRINCIPALES PARA PEQUEÑAS Y MEDIANAS PLANTAS DE BIOGÁS*. 2016, AD Solutions UG.