

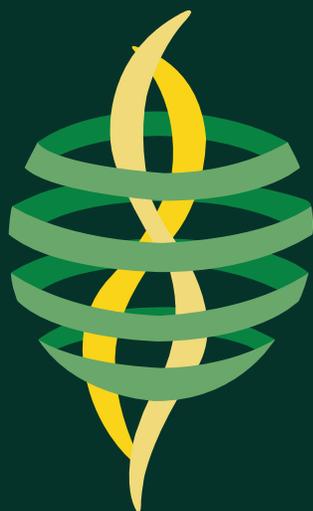
RESERVA DE DERECHOS AL USO EXCLUSIVO DE TITULO No. 04-2018-070614032000-203

VIGENCIA 06/07/2019 A 06/07/2020

ACTUALIZACIÓN 20/06/2020

ISSN 2594-1925

a cargo de la FCITEC



# RECIT

## REVISTA DE CIENCIAS TECNOLÓGICAS

VOLUMEN 2 CAPÍTULO 3

ISSN: 2594-1925



**FCITEC**  
Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología  
Unidad Valle de las Palmas

# 2019

Julio-Septiembre

RESERVA DE DERECHOS AL USO EXCLUSIVO DE TÍTULO No. 04-2018-010814022000-203  
PUBLICADA 06/07/2019 A 06/07/2020  
ACTIVADA EN LA PLATAFORMA  
ISSN 2594-1925  
a cargo de la FCITEC



REVISTA DE CIENCIAS TECNOLÓGICAS  
VOL. 02 NÚM. 03  
ISSN: 2594-1925



VOL. 2, NÚM. 3 (2019)

## TABLA DE CONTENIDOS

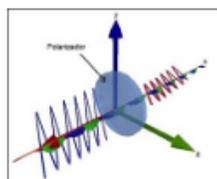
### ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN



#### Pirocatálisis de Biomasa a Hidrógeno

Daniela López Zumaya, Luis Antonio Flores Sánchez, María Guadalupe Moreno Armenta, Juan Manuel Quintana Melgoza

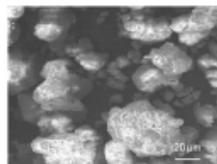
PDF HTML  
92-97



#### Caracterización de un nuevo diseño de sensor de temperatura basado en el efecto de resonancia de plasmones

Miguel Ángel Ponce Camacho, Mayra Alejandra Heredia Aguilar, Josué Aarón López Leyva, Casemiro Oliveira Leiva

PDF HTML  
98-105



#### Transformación de Plomo Potencialmente Tóxico a $Pb(NO_3)_2$ Cristalino

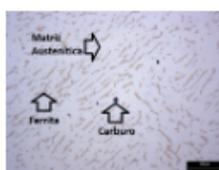
Ulises Alejandro Villalón López, María Guadalupe Moreno Armenta, Arturo Barrera Rodríguez, Eduardo Rogel Hernández, Juan Manuel Quintana Melgoza

PDF HTML  
106-112

RESERVA DE DERECHOS AL USO EXCLUSIVO DE TÍTULO No. 04-2018-0-10014022000-2014  
VIGENCIA 06/07/2019 A 06/07/2020  
ARTÍCULO 17 (ARTÍCULO 20) DE LA CONSTITUCIÓN  
ISSN 2594-1925  
a cargo de la FCITEC.



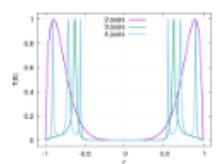
REVISTA DE CIENCIAS TECNOLÓGICAS  
VOL. XIV N.º 2 (ARTÍCULO 3)  
ISSN 2594-1925



**Reducción de la fase de ferrita en aceros inoxidables austeníticos mediante el control del contenido de equivalentes de Cr-Ni**

Juan Antonio Ruiz Ochoa, Mitzuo Osvaldo Ramos Azpeitia, Iván Erick Castañeda Robles, José Luis Hernández Rivera, Juan Antonio Paz González

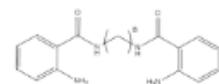
PDF HTML  
113-117



**Transporte electrónico a través de cadenas de ADN renormalizadas**

Daniel García Flores, Priscilla Elizabeth Iglesias Vázquez, Rubén César Villarreal Sánchez

PDF HTML (ENGLISH)  
118-123

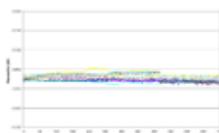


**Abstract Figure:** Estructura de un compuesto de tipo bis-fluorofórico.

**Estudio de propiedades fotofísicas de sensores del tipo bis-fluorofóricos y su aplicación en la detección de iones metálicos**

Xiomara Elizabeth Aguilar-Martínez, Marisela Martínez-Quiroz, Mercedes Teresita Oropeza-Guzmán

PDF HTML  
124-136



**Método Weibull para la reducción de tiempo de prueba ambiental para divisor óptico**

Jesús Manuel Barraza-Contreras, Manuel Román Piña-Monarrez, Manuel Iván Rodríguez Borbón

PDF HTML  
137-143

ISSN: 2594-1925



# Pirocatálisis de biomasa a hidrógeno

## *Biomass to hydrogen pyrocatalysis*

López Zumaya Daniela<sup>1</sup>, Flores Sánchez Luis Antonio<sup>1</sup> , Moreno Armenta María Guadalupe<sup>2</sup> , Quintana Melgoza Juan Manuel<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418 Parque Industrial, CP. 22390 Tijuana, Baja California, México

<sup>2</sup>Centro de Nanociencias y Nanotecnología CNYN-UNAM, Carretera Tijuana-Ensenada km 107, Playitas, CP. 22860 Ensenada, Baja California, México.

**Autor de correspondencia:** Juan Manuel Quintana Melgoza, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Campus Tijuana, Baja California, México, E-mail: quintana@uabc.edu.mx, clave ORCID: 0000-0002-3738-0612.

**Recibido:** 1 de Junio del 2019    **Aceptado:** 1 de Septiembre del 2019    **Publicado:** 13 de Septiembre del 2019

**Resumen.** - *En este trabajo de investigación experimental se realiza la descomposición por pirólisis catalítica de la cáscara de nuez nogal (*Juglans regia* L.) en un intervalo de 400 °C a 800 °C sobre óxido de zinc para la obtención de hidrógeno. El óxido de zinc se sintetiza a partir de nitrato de zinc hexahidratado a 500 °C en flujo de aire durante 1 hora. La reacción catalítica produce un volumen total de gases de 790 mL y el hidrógeno se cuantifica por cromatografía de gases. Las condiciones óptimas para la conversión de biomasa a hidrógeno son 15 % p/ p de catalizador con 125 mg de biomasa a 800 °C; obteniéndose una producción de hidrógeno de 66.3 %, otros gases 19.7 % y carbono residual 14 %.*

**Palabras clave:** Hidrógeno; Pirólisis; ZnO; Cáscara de nuez nogal.

**Abstract.** – *In this experimental research work, is studied the decomposition by pyrolysis of walnut shell (*Juglans regia* L.) in a range from 400 °C to 800 °C over zinc oxide to obtain hydrogen. The catalyst zinc oxide is synthesized from zinc nitrate hexahydrate at 500 °C in air flow during one hour. The catalytic reaction produced a total gas volume of 790 mL and the hydrogen in mixture is quantified by gas chromatography. The optimum conditions for the conversion of biomass to hydrogen are 15 % w/ w of catalyst with 125 mg of biomass at 800 °C; obtaining a hydrogen production of 66.3 %, other gases 19.7 % and residual carbon 14 %.*

**Key words:** Hydrogen; Pyrolysis; ZnO; Walnut shell nogal.



## 1. Introducción

La acumulación de residuos agropecuarios (RA) representa un problema de contaminación ambiental; su producción mundial es de 996 millones de toneladas por año [1-3]. Sin embargo, la cáscara de nuez nogal es un residuo agropecuario abundante, producido por el fruto del árbol *Juglans regia L.* Se estimó su producción en 850,500 toneladas (2016-2017) por la Dried Fruit Council Foundation [4]. La demanda de la nuez está asociada a su consumo como un alimento y además contiene propiedades anticancerígenas, antiaterogénicas, así mismo es una fuente rica de vitamina E [5, 6]. La preocupación mundial por contaminación ambiental y el aumento de la demanda energética han motivado a la búsqueda de nuevas estrategias enfocadas en la producción de energías alternativas, entre ellas se encuentra la utilización de residuos agropecuarios. Las principales fuentes de energía renovable son: eólica, solar, mareomotriz, hidráulica, geotérmica y biomasa. Una de las mejores metodologías para obtención de energía renovable a partir de biomasa es la pirólisis catalítica [7]. Por ello, el consejo mundial de energía reportó en el año 2016 que la biomasa suministra 14 % del consumo de energía mundialmente. Sin embargo, se estimó que para el año 2035 la biomasa puede contribuir con el suministro de energía en un 38 % a 45 % del consumo energético mundial [8], causando impacto en la tecnología. Por otra parte, los recursos de biomasa pueden incentivar la calidad de vida rural, creando más opciones de trabajo afectando el entorno social y favoreciendo el mantenimiento de la biodiversidad dentro de un equilibrio ecológico. El hidrógeno actualmente es una fuente de energía renovable de alto contenido energético, además es un combustible limpio debido a

que su combustión solamente produce vapor de agua [9, 10], disminuyendo las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera terrestre. El objetivo principal de este trabajo es realizar la descomposición catalítica de la cáscara de nuez nogal para la obtención de hidrógeno utilizando óxido de zinc ZnO como catalizador. El material (ZnO) se analiza por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía por dispersión de energía y la cuantificación de hidrógeno se analiza por cromatografía de gases.

## 2. Metodología

### 2.1. Síntesis de óxido de zinc

Se pesan 10.0 g (0.0336 moles) de nitrato de zinc hexahidratado  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (CAS 10196-18-6 Sigma-Aldrich) en balanza analítica marca A&D Weighing. Esta masa se adiciona a un matraz Erlenmeyer (250 mL), y se agrega agua desionizada hasta su disolución, enseguida a esta disolución se adiciona gota a gota y con agitación manual continua hidróxido de amonio  $NH_4OH$  35 % (CAS 1336-21-6 Sigma-Aldrich) hasta lograr la precipitación de un sólido. El sólido se separa por filtración, se seca a 110 °C durante 1 hora, se pesa, pulveriza y envasa, el mismo que se somete a un tratamiento térmico a 500 °C en un horno eléctrico en posición horizontal marca Thermo Scientific Lindberg TF55035C-1 Blue M Mini-Mite Tube Furnace con flujo de aire a 120 mL/min durante una hora para obtener el producto.

### 2.2 Actividad catalítica

La cáscara de nuez nogal se pulveriza a un tamaño promedio de partícula de 0.27 mm ( $\sigma \pm 0.06$ ) en una trituradora marca NutriBullet a 25000 rpm durante 2.05 min. Se



pesan 0.125 g de la cáscara de nuez y se mezcla en relación 15 % p/ p (peso /peso) de ZnO. La mezcla se deposita en una canoa de porcelana y se introduce en un tubo de cuarzo; ambos se colocan dentro de un horno eléctrico en posición horizontal. La temperatura del sistema se varía cada 100 °C en un intervalo desde 400 °C hasta 800 °C con flujo de helio a 20 mL/min durante 10 min en cada experimento. El volumen total de gases de la reacción catalítica se determina por desplazamiento de fluidos, utilizando una columna graduada a 1 L, aplicando un sistema de vacío conectada a una tubería de plástico con diámetro interno de 4 mm y a una bolsa recolectora de gases de 10 L. Finalmente, la cuantificación de hidrógeno se realiza por inyección al cromatógrafo de 1 mL del total de gases de reacción.

### 2.3 Técnicas de identificación

La técnica de difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés), se utiliza para identificar la fase cristalográfica de ZnO, así como para medir el tamaño promedio de los cristales en base al ancho medio del pico más intenso (101) usando el análisis de Scherrer [11, 12]. Para este trabajo se utilizó un difractómetro Philips con radiación  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 30 mA) con  $\lambda = 0.15405$  nm,

La composición elemental de las partículas se estudió por espectroscopía por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) con un detector marca Sapphire SUTW a 10 kV y la estructura morfológica de las partículas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) en un microscopio marca JEOL 5300.

Las reacciones catalíticas se realizan utilizando un flujo de helio a 20 mL/min cromatógrafo a 99.99 % INFRA como gas

portador del producto de reacción. La cuantificación del hidrógeno se realiza en un cromatógrafo de gases marca SRI8610C, en flujo de helio a 20 mL/min utilizando una bolsa recolectora de gas de 10 L marca Tedlar PLV, Supelco. El error experimental para la producción catalítica de hidrógeno a partir de cáscara de nuez se estima en 625 ppm equivalente al 1 %.

### 3. Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra el difractograma obtenido experimentalmente del catalizador ZnO utilizado en este trabajo y el patrón de referencia correspondiente a la fase cristalográfica del ZnO. El material sintetizado presenta señales de difracción que corresponden al conjunto de señales reportadas en la base de datos cristalográficos JCPDS-ICDD con número de tarjeta 361451 [13]. Se confirma la síntesis de la fase cristalina ZnO a 500 °C y presenta un tamaño promedio de cristal de 86 nm.

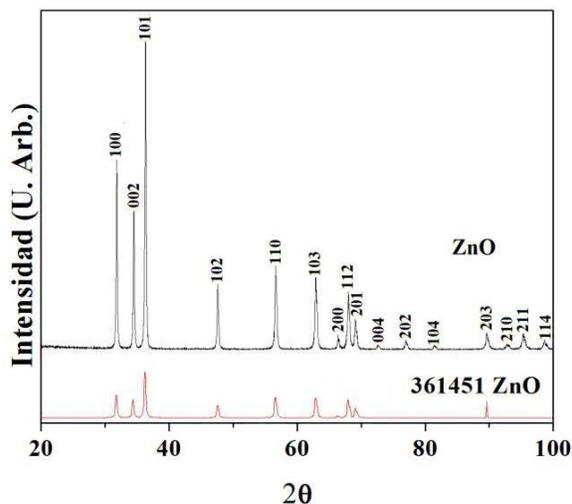
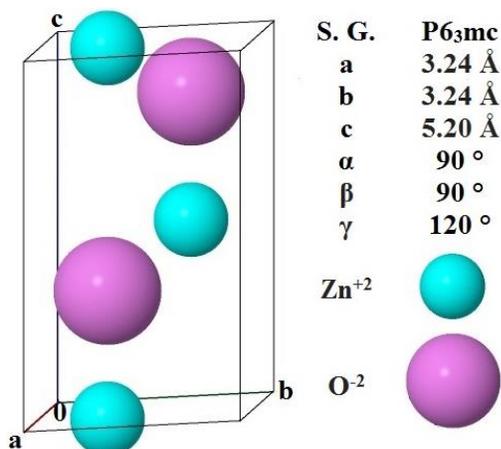


Figura 1. Patrones de difracción por rayos-X del ZnO obtenido y de referencia por la base de datos cristalográficos.

La Figura 2 muestra la celda unitaria tipo hexagonal de la estructura cristalina de óxido de zinc. La celda unitaria es simulada

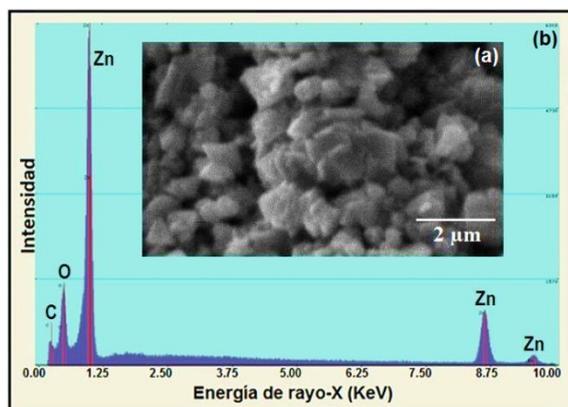


utilizando el programa en línea American Mineralogist Crystal Structure Database [14].



**Figura 2.** Sistema cristalino hexagonal del óxido de zinc con grupo espacial S.G.  $P6_3mc$  (186), [2 átomos  $Zn^{+2}$ , 2 átomos de  $O^{-2}$ ].

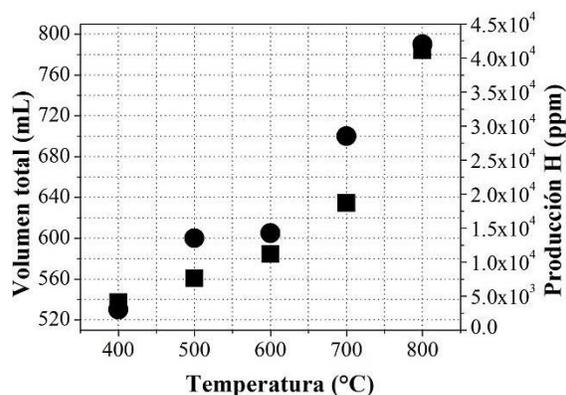
En la Figura 3a se presenta la imagen de superficie obtenida por SEM correspondiente al material ZnO utilizado como catalizador para la descomposición de la biomasa. Las partículas se observan con forma semiesférica y contienen un tamaño promedio de  $2.14 \times 1.58 \mu m$  con desviación estándar de  $\pm 0.70$  y  $\pm 0.50 \mu m$ , en ese orden.



**Figura 3.** Patrón por EDS (b), se indican las señales de zinc (Zn), oxígeno (O), carbono (C) y micrografía por SEM (a) del catalizador sintetizado a 500 °C.

La Figura 3b presenta el patrón por EDS del ZnO preparado a 500 °C. En esta se observa las señales de zinc a 1.0 KeV, 8.6 KeV y 9.5 KeV, y las señales de oxígeno a 0.5 KeV. Estas señales están en acuerdo con los valores reportados en la literatura por J. A. Bearden [15]. Además, aparece la señal de carbono a 0.25 KeV correspondiente a la cinta de carbono utilizada para montar la muestra.

Se varió la masa catalítica de 10 % a 45 % con respecto a la biomasa (0.125 g) para evaluar la producción de hidrógeno y medir el volumen total de gases producidos en cada reacción catalítica. La actividad de ZnO en forma decreciente resulto: 15 % > 20 % > 30 % > 40 % > 10 % > 45 %, obteniendo el óptimo de masa catalítica activa (ZnO) a un 15 % p/p con la producción de hidrógeno en 7580 ppm, ver la Tabla 2. En la Figura 4 se muestra la variación de la temperatura cada 100 °C en un intervalo desde 400 °C hasta 800 °C con respecto a la producción de hidrógeno (●) y con respecto al volumen total de gases producidos en cada una de las reacciones (■). La producción óptima de hidrógeno resultó a la temperatura de 800 °C con 41122 ppm de hidrógeno (66.3 %).



**Figura 4.** Producción catalítica de hidrógeno (●, lado derecho de eje Y) y volumen total de gases producidos durante la reacción (■, lado izquierdo de eje Y) en función de la variación de temperatura de reacción.



La descomposición catalítica de la cáscara de nuez nogal (*Juglans regia L.*) produjo un volumen total de gases en el intervalo de 530 a 790 mL en la temperatura de 400 a 800 °C, respectivamente, ver la Tabla 2. La composición química de los elementos contenidos en la cáscara de nuez nogal (*Juglans regia L.*) ha sido reportada en la literatura especializada por Vassilev S. y Demirbas A. [16, 17], ver la Tabla 1.

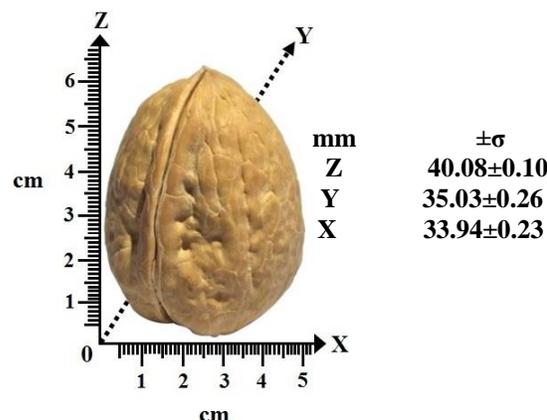
**Tabla 1.** Composición química por carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre correspondiente a la cáscara de nuez nogal (*Juglans regia L.*) expresada en gramos y moles [16, 17].

Elemento	g x10 <sup>-3</sup>	mol x10 <sup>-3</sup>
C	62.3750	5.1932
O	53.625	3.3516
H	7.7500	7.6892
N	1.7500	0.1294
S	0.1125	0.0035

**Tabla 2.** Actividad catalítica del óxido de zinc variando su composición porcentual a 500 °C (T<sub>R</sub>), producción total de gases en cada reacción (V<sub>TG</sub>), generación de carbono residual (RC) y rendimiento de reacción experimental (RR) en la producción de hidrógeno a partir de la cáscara de nuez nogal.

T <sub>R</sub> °C	ZnO %	H ppm	V <sub>TG</sub> mL	RC %	RR %
500	10	6931	530	34	11.1
500	15	7580	600	31	12.2
500	20	7024	580	31	11.3
500	30	7000	590	33	11.3
500	40	6954	630	28	11.2
500	45	858	590	29	1.38
400	15	4080	530	32	6.58
600	15	11150	605	26	18.0
700	15	18660	700	18	30.0
800	15	41122	790	14	66.3

La Figura 5 presenta las dimensiones promedio de la nuez nogal (*Juglans regia L.*) utilizada como biomasa en este trabajo en un total de 12 muestras, obteniéndose: peso de nuez nogal 13 g ( $\sigma \pm 1.04$ ), cáscara 52.36 % p/p y almendra 47.64 % p/p.



**Figura 5.** Dimensiones de la cáscara nuez nogal. Donde Z: longitud, Y: ancho de apertura, X: ancho de cierre y ( $\sigma$ ) desviación estándar.

#### 4. Conclusiones

Se confirma la producción catalítica de hidrógeno por cromatografía de gases a partir de la cáscara de nuez nogal (*Juglans regia L.*) con un rendimiento experimental de 66.3 % (41122 ppm). Por la eficiencia del método, se recomienda este proceso para la producción de hidrógeno con potencial aplicación como energía alternativa. Como trabajo a futuro se pretende realizar la pirólisis catalítica de nuez nogal probando otros catalizadores como: CuO, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; así como realizar la pirólisis catalítica a hidrógeno probando otras fuentes de biomasa: Piñon (*Pinus Pinea*) y Cáscara de pistache.



## 5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a través de la beca compensación UABC a LZD. y la financiación de esta investigación con los proyectos 300/1377, 300/1474 y 300/6/N/84/19 de las convocatorias internas UABC. Del mismo modo también se agradece a UABC y CNYN por proporcionar soporte de laboratorio en síntesis y caracterización del material preparado en este trabajo. Estamos muy agradecidos con M.C. E. Aparicio y M.C. I. Gradilla por asistencia técnica.

## Referencias

[1] F. Obi, B. Ugwuish, and J. Nwakaire, "Agricultural waste concept, generation, utilization and management," *Nigerian Journal of Technology (NIJOTECH)*, vol. 35, no.4, pp. 957-964, 2016. <https://doi.org/10.4314/njt.v35i4.34>.

[2] Z. Chen, M. Wang, E. Jiang, D. Wang, K. Zhang, Y. Ren, and Y. Jiang, "Pyrolysis of Torrefied Biomass," *Cell Press Reviews*, vol. 36, no.12, pp. 1287-1298, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.07.005>.

[3] A. Tenório, F. Ferreira, G. Lima, J. Palma, and R. Silva, "Urban solid waste challenges in the BRICS countries: a systematic literature review," *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Scienc.*, vol.13, no.2, pp. 2-19, 2018. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2157>.

[4] International Nut & Dried Frut INC. National Nutrient Database for Standard Reference Legacy Release, 2017. [En línea] Disponible en: <https://www.nutfruit.org/industry/statistics>. [Accedido: 05-junio-2019]

[5] I. Lopes, N. Toscano, R. Maciel, and R. Wolf, "Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 94, pp. 998-1023, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.042>.

[6] A. Rabadán, J. Pardo, A. Pardo, and M. Álvarez, "Effect of genotype and crop year on the nutritional value of walnut virgin oil and defatted flour," *Science*

of the Total Environment., vol. 634, no. 1, pp. 1092-1099, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.090>.

[7] B. Patel, and B. Gami, "Biomass characterization and its use as solid fuel for combustion," *Iranica Journal of Energy & Environment*, vol. 3, no. 2, pp. 123-128, 2012. <https://doi.org/10.5829/idosi.ijee.2012.03.02.0071>.

[8] Schiffer H. World Energy Council, World Energy Resources: Bioenergy, 2016. [En línea] Disponible en: [https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-EnergyResources\\_SummaryReport\\_2016.pdf](https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-EnergyResources_SummaryReport_2016.pdf). [Accedido: 05-Junio-2019]

[9] M. Abdalla, S. Hossain, O. Nisfindy, A. Azad, M. Dawood and A. Azad, "Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review," *Energy Conversion and Management*, vol. 165, no. 1, pp. 602-627, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>.

[10] A. Lopez, M. Melendez, and V. Collins, "Hydrogen production research in Mexico: A review," *International journal of hydrogen energy*, vol. 41, no. 48, pp. 23363-23379, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.004>.

[11] M. Freeda, and G Suresh, "Structural and Luminescent properties of Eu-doped CaAl2O4 Nanophosphor by sol-gel method," *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, no. 2, pp. 4260-4265, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.129>.

[12] I. Stabrawa, A. Kubala-Kukus, D. Banas, G. Pepponi, J. Braziewicz, M. Pajek, and M. Teodorczyk, "Characterization of the morphology of titanium and titanium (IV) oxide nanolayers deposited on different substrates by application of grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectometry techniques," *Thin Solid Films*, vol 671, no. 1, pp. 103-110, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.034>.

[13] T. Hahn, *International Tables for Crystallography*. USA, Editorial: Springer, 2005. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000100>.

[14] R. Downs, and M. Hall-Wallace, "The American Mineralogist Crystal structure database," *American Mineralogist*, vol. 88, pp. 247-250, 2003. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article->



[abstract/88/1/247/43886/The-American-Mineralogist-crystal-structure?redirectedFrom=fulltext](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.39.78).

[15] J. A. Bearden, "X-Ray Wavelengths. " Review of Modern Physics., vol. 39, no. 1, pp. 78-124, 1967. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.39.78>.

[16] S. Vassilev, D. Baxter, L. Andersen, and C. Vassileva, "An overview of the chemical composition of biomass, " Fuel., vol. 89, no. 5, pp. 913- 933, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.

[17] A. Demirbas, "Combustion characteristics of different biomass fuels, " Progress in Energy and Combustion Science., vol. 30, no. 2, pp. 219-230, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.10.004>.



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

*Usted es libre para Compartir—copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento—remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:*

*Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.*

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)



# Caracterización de un nuevo diseño de sensor de temperatura basado en el efecto de resonancia de plasmones

## *Characterization of a new design of temperature sensor based on plasmon resonance effect*

Ponce Camacho Miguel Ángel<sup>1</sup> , Heredia Aguilar Mayra Alejandra<sup>1</sup>, López Leyva Josué Aarón<sup>1</sup> , Oliveira Leiva Casemiro<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>CETYS Universidad, Calzada CETYS s/n, Col. Rivera, C. P. 21259 Mexicali, Baja California, México

<sup>2</sup>Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Brazil

**Autor de correspondencia:** Ponce Camacho, Miguel Ángel, CETYS Universidad, Calzada CETYS s/n, Col. Rivera, C. P. 21259 Mexicali, Baja California, México, e-mail: [miguel.ponce@cetys.mx](mailto:miguel.ponce@cetys.mx), clave ORCID 0000-0002-3320-1277.

**Recibido:** 30 de Agosto del 2019 **Aceptado:** 15 de Septiembre del 2019 **Publicado:** 20 de Septiembre del 2019

**Resumen.** - En este trabajo se propone un estudio del efecto de la temperatura sobre la superficie del plasmón polaritón (SPP). En una escala macroscópica, como consecuencia de la variación de temperatura, los materiales muestran dilatación o contracción. Por lo tanto, basado en el efecto SPP, utilizando la configuración de resonancia de plasmón de la superficie de rejilla dorada, se caracteriza un nuevo diseño de sensor de temperatura.

**Palabras clave:** Sensor de temperatura; Superficie de rejilla de oro resonancia de plasmón; Escala macroscópica

**Abstract.** - In this work a study of the effect from temperature on surface plasmon polariton (SPP) is proposed. On a macroscopic scale, as a consequence in the variation of temperature, materials show dilation or contraction. Thus, based on SPP effect, using the gold grating surface plasmon resonance configuration, a novel temperature sensor design is characterized.

**Keywords:** Temperature sensor; Gold grating surface plasmon resonance; Macroscopic scale.

## 1. Introducción

En años recientes el estudio de la nanotecnología ha experimentado un creciente interés debido a las innumerables aplicaciones que ésta tiene en diferentes transmisiones

óptica a través de aperturas ondulares y alta resolución óptica por debajo del límite de difracción [1].

Los plasmones superficiales también han sido empleados en un amplio espectro de estudios que van desde electroquímica [2] y biosensores [3-5] hasta la microscopía de túnel [6], crecimiento de nanopartículas [7-8], microscopía de plasmones

ramas. Entre ellas destaca su utilidad en la guía óptica y manipulación a nanoescala, biodetección a nivel molecular,

superficiales [9-10] y tecnología de resonancia de plasmones-superficiales [11-17]. Un nuevo interés en los plasmones superficiales se ha originado por los recientes avances en la investigación de propiedades electromagnéticas de materiales nanoestructurados [18-19].



Estos descubrimientos han conducido a la noción de plasmónica como la ciencia y tecnología de la óptica basada en metales y nanofotónica. Varios retos tecnológicos actuales podrían solucionarse mediante el empleo de las propiedades únicas de los plasmones superficiales [1].

Los plasmones polaritones de superficie representan la base para la construcción de circuitos fotónicos a nanoescala capaces de transmitir tanto señales ópticas como corrientes eléctricas. [20-21]. De acuerdo con los nuevos avances registrados en el área, los sensores basados en el fenómeno de resonancia de plasmones superficiales se caracterizan por su alta sensibilidad, precisión, repetibilidad y su bajo límite de detección [22].

El objetivo del presente trabajo es el estudio del efecto de la temperatura en la curva característica del fenómeno de resonancia de plasmones superficiales, la cual ha sido descrita en experimentos previos. El alcance del proyecto es la caracterización mediante una variación de la temperatura de la rejilla de oro con la finalidad de emplear la información resultante en futuros trabajos encaminados al diseño de un sensor de temperatura que se distinga por su alta sensibilidad y precisión.

Con tal fin, iniciaremos con la revisión teórica del fenómeno de resonancia de plasmones. Los plasmones de superficie son oscilaciones de carga eléctrica que se producen en la interface entre un material conductor y un material dieléctrico [1].

La excitación de las cargas superficiales se produce de la siguiente manera. Se considera una onda polarizada con un ángulo incidente ( $\theta_1$ ). La onda incidente tiene un momento fotónico definido por  $\hbar k_d$  (donde  $k_d = \frac{2\pi n_d}{\lambda}$ ) en el dieléctrico con un índice de refracción  $n_d$ . Cuando la señal de luz llega a la interface, la onda reflejada se propaga a lo largo de la dirección con un ángulo equivalente al incidente y el momento fotónico se conserva. La onda en el metal se propaga en una nueva dirección con un ángulo de refracción  $\theta_2$ . El momento fotónico es  $\hbar k_m$  (donde  $k_m = \frac{2\pi n_m}{\lambda}$ ,  $n_m$  es el índice de refracción del metal y la componente del momento a lo largo de la dirección en x se conserva ie.

$k_{dx}=k_{mx}$ , donde  $k_{dx}=\text{sen}\theta_1$  y  $k_{mx}=k_m\text{sen}\theta_2$  por lo tanto tenemos:

$$n_d \text{sen}\theta_1 = n_m \text{sen}\theta_2 \quad (1)$$

A esta relación se le conoce como la ley de Snell. En general, el índice de refracción del dieléctrico  $n_d$  es mayor que el del metal  $n_m$  (especialmente en los metales nuevos) en el campo visible. Para el oro  $n_m=0.608$  a 516.6 nm,  $n_m=0.306$  a 563.6 nm.

Por tanto, si  $n_d > n_m$  para estas longitudes de onda, el valor máximo para  $\theta_2$  es de  $90^\circ$  y el ángulo incidente se ve limitado. Más allá del ángulo limitante, la onda no puede propagarse en el metal, en este caso, el ángulo incidente limitante es conocido como ángulo crítico  $\theta_c$  el cual está dado por:

$$\text{sen}\theta_c = \frac{n_m}{n_d} \quad (2)$$

Una onda con un ángulo de incidencia mayor a la limitante tiene mayor momento a lo largo de la superficie que pueda ser soportado por el metal. Para la onda polarizada incidente en la interface, el campo eléctrico oscilante causará cargas superficiales en la interface entre el metal y el dieléctrico y las cargas superficiales bajo una oscilación colectiva. A pesar de que la onda es totalmente reflejada en la interface, habrá cargas que tienen campos de radiación asociados que penetran en el metal. Éstas se encuentran en decaída espacialmente (campos evanescentes) en dirección de la normal de la interface. En el ángulo crítico la longitud de decremento es infinita, pero ésta cae rápidamente en el orden en que la longitud de onda de la luz cuando el ángulo de incidencia crece. En estos casos, los campos evanescentes para la onda incidente bajo el ángulo crítico son útiles para radiación de acoplamiento de SPPs [23].

Partiendo de las ecuaciones de campo electromagnético de Maxwell la relación de la dispersión de SPP puede expresarse como:

$$k_{spp} = k \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (3)$$

La curva de dispersión para el SPP no exhibe un comportamiento lineal. El momento  $\hbar k_{pps}$  de la onda



SPP es mayor que la de la luz en un fotón en espacio libre ( $\hbar k$ ) para la misma frecuencia, lo que resulta en un desajuste de momento entre la luz y el PPS. Dicha diferencia deberá superarse mediante el acoplamiento de los modos de luz y SPP en la interface cuando:

$$\varepsilon_d + \varepsilon_m = 0 \quad (4)$$

Las cargas superficiales pueden generar oscilación colectiva y los PPSs pueden excitarse. Como alcance del presente proyecto se pretende establecer una relación entre una variación de temperatura y su

subsecuente repercusión en el fenómeno de resonancia plasmónica. Para el logro de lo anterior se propone como método de estudio una investigación experimental en donde la variable de tratamiento será la temperatura.

Como hipótesis se plantea que una variación de temperatura en el fenómeno de resonancia plasmónica conlleva un cambio en el ángulo de resonancia resultante. De comprobarse lo anteriormente citado el fenómeno en estudio abrirá la pauta para el desarrollo de sensores de temperatura con características prometedoras basados en nanotecnología.

## 2. Metodología

En décadas recientes ha habido un interés creciente en la fabricación de sensores compactos basados en resonancia de plasmones. Debido a su alta sensibilidad a pequeños cambios en el índice de refracción y propiedades de materiales, estos dispositivos tienen un gran potencial en diversas áreas de la ingeniería, particularmente en arreglos llamados “lab-on-a-chip”. En el presente trabajo se utiliza una configuración basada en el método de la rejilla metálica de difracción que muestra el efecto de resonancia de plasmones para ángulos de difracción mayores a  $90^\circ$ , configuración muy práctica y conveniente para la realización de las mediciones de los cambios en la intensidad de la señal luminosa. Con una ventaja adicional, al fijar el ángulo de resonancia y variar el ángulo de polarización en un arreglo de montura cónica, el dispositivo ofrece un mayor control, y es aún más compacto que la configuración basada en la variación azimutal del ángulo de resonancia.

El método consiste en una rejilla de difracción de oro como inductor de plasmones polaritones superficiales,

la cual se encuentra encapsulada por una capa de vidrio como material dieléctrico.

El curso de la investigación ha resultado en el diseño de un experimento basado en la resonancia de plasmones con una señal de luz con polarización **p**. El prototipo para mediciones incorpora un sistema de polarizadores lineales que permite la variación del ángulo entre sus ejes de transmisión óptica. De tal forma que, en esta fase experimental, se mide la señal de luz en el orden de difracción  $+1$  fijando el ángulo de incidencia en el valor del ángulo resonante. Se mide la señal difractada. Al variar el ángulo de posicionamiento del polarizador la luz del diodo láser cambia su intensidad, obteniéndose un máximo y mínimo de señal. Por tanto, el experimento consistió en realizar un barrido del ángulo de posición del polarizador tomándose lecturas de los haces difractados por la rejilla, los cuales fueron detectados por un fotorresistor.

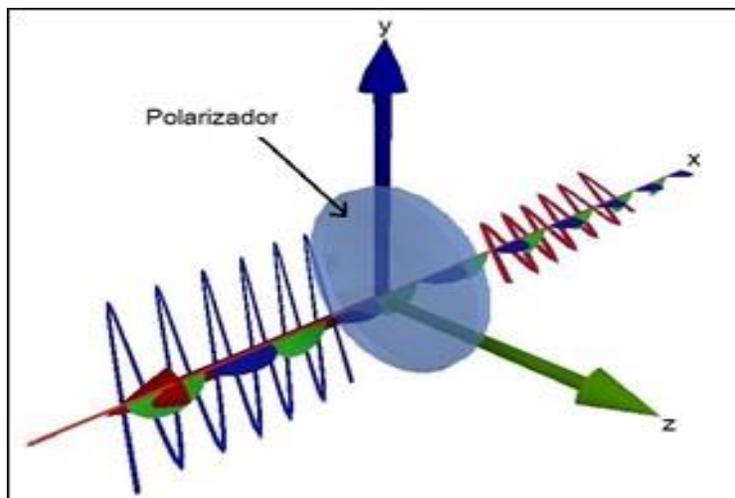


Figura 1. Esquema de trabajo del polarizador lineal.

### 3. Resultados

De acuerdo con el objetivo planteado se presentaron limitaciones para realizar el estudio del efecto de la temperatura sobre la rejilla de oro. Por tanto, fue necesario replantear el experimento enfocado en la variación del sistema de polarizadores lineales.

con base a un barrido del ángulo de posicionamiento entre los ejes de transmisión del sistema de polarizadores lineales. En la figura 2 se muestran los valores de la intensidad del haz difractado obtenidos del experimento.

En el experimento practicado se realizó una serie de mediciones del haz difractado por la rejilla metálica

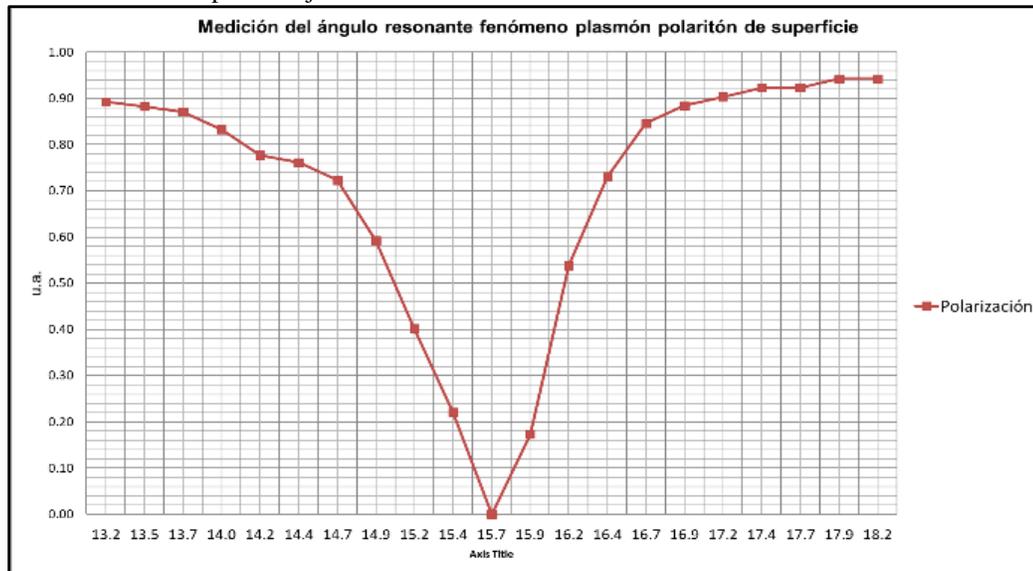


Figura 2. Gráfica de los valores de intensidad empleando una variación en posición del polarizador. Los datos obtenidos se encuentran normalizados.

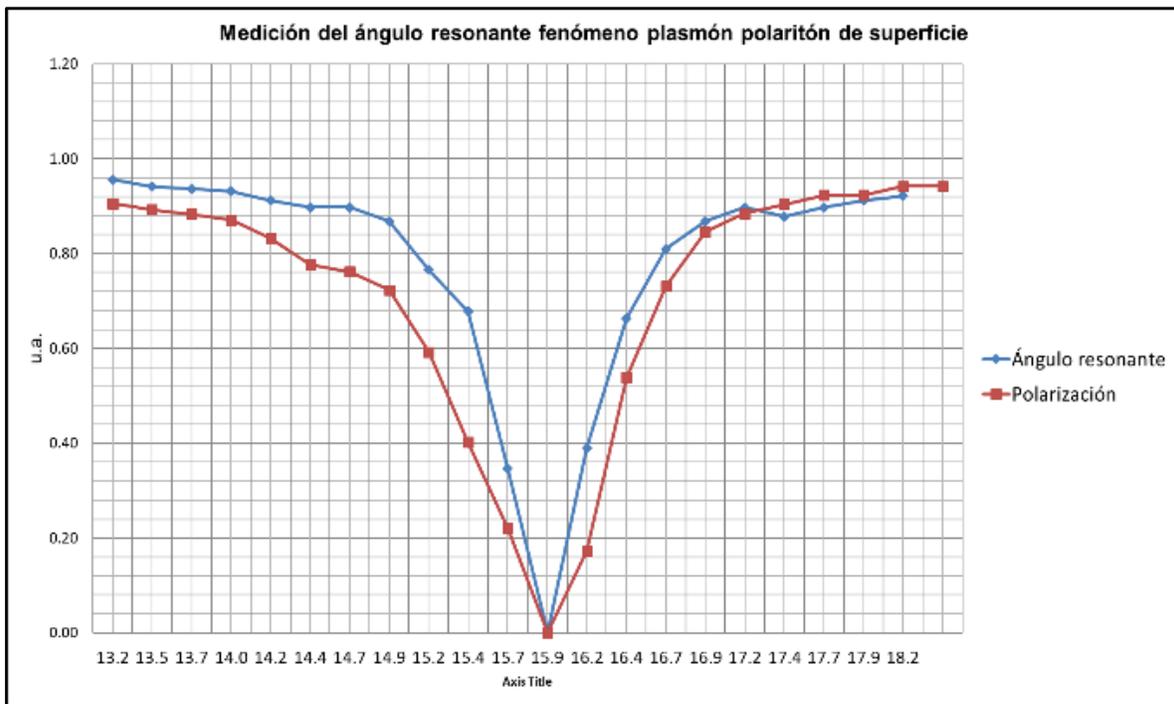


De acuerdo con los resultados normalizados obtenidos en la figura 2, se observa que la curva en color rojo presenta un mínimo de intensidad, el cual fue ajustado a un ángulo fijo equivalente a  $15.75^\circ$ , el cual se obtuvo como resultado en anteriores experimentos. La gráfica muestra una buena aproximación de la curva característica del fenómeno de resonancia de

plasmones. Lo cual conduce a concluir que es posible caracterizar el fenómeno de resonancia plasmónica mediante una variación de los ejes de transmisión de los polarizadores lineales del prototipo, empleando el método de acoplamiento de la rejilla de difracción.

En la figura 3 se observa la comparativa entre el método propuesto en el presente trabajo, con relación a los resultados en los que se buscó el ángulo resonante

mediante una variación del ángulo de incidencia en la rejilla.



**Figura 3.** Gráfica comparativa del fenómeno de resonancia con variación del ángulo incidente en color azul y en rojo la curva de valores de intensidad de luz para el experimento donde se fija el ángulo resonante y se modula el ángulo entre los ejes de transmisión del sistema de polarizadores lineales.

En la figura 3 se realiza una comparativa de los dos experimentos llevados a cabo en donde, la curva en color azul representa el ángulo resonante al variar el ángulo incidente del haz de luz del diodo láser, cuyo valor experimental se encontró cercano a los  $15.75^\circ$ .

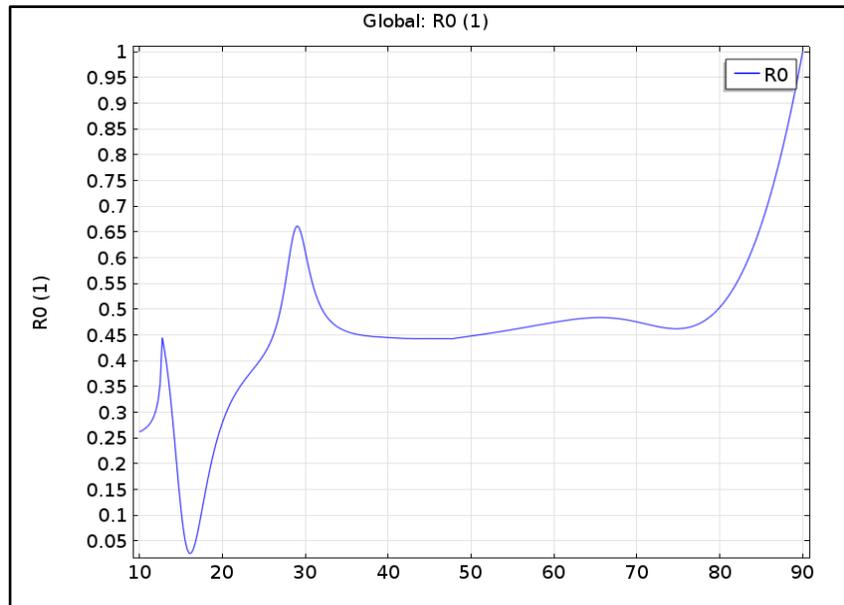
polarizadores. En la figura 3, se distingue que las curvas obtenidas muestran claramente el fenómeno de resonancia plasmónica, asimismo que la correspondencia entre ambas curvas es muestra similitudes entre sí.

En el segundo experimento, representado por la curva en color rojo, se trabajó con la variación del ángulo formado entre los ejes de transmisión del sistema de

Se llevó a cabo una simulación del efecto de resonancia de plasmón polaritón, en el cual se puede



apreciar un ángulo resonante igual a  $16^\circ$  lo cual se puede constatar en la figura 4.



**Figura 4.** Gráfica obtenida de simulación del fenómeno de plasmón polaritón de superficie por Leiva Casemiro Oliveira.

La simulación realizada considera un amplio rango de ángulo incidente que va desde los  $10$  a  $90^\circ$ . En la gráfica de la figura 4 se puede reconocer el patrón que sigue la curva simulada y el cual se asemeja a los resultados obtenidos mostrados en las figuras 2-3 para el rango entre  $13.2^\circ$  a  $18.2^\circ$ . El resultado procedente del experimento efectuado data de un ángulo resonante equivalente a  $15.75^\circ$  existiendo una variación de  $0.25^\circ$

#### 4. Conclusiones

Como se pudo comprobar en el experimento es posible observar el fenómeno de resonancia del plasmón polaritón de superficie fijando el ángulo de incidencia  $\theta_i$ , y midiendo la variación de la intensidad del haz difractado controlando el ángulo entre los ejes de transmisión del sistema de polarizadores lineales. Con el fin de efectuar lo anterior, fue necesario cambiar la metodología basando la medición del ángulo formado entre dos polarizadores lineales a diferencia del ángulo azimutal formado en la rejilla de

con respecto a la simulación. Lo anterior, indica que la metodología implementada en el presente trabajo, así como aquella empleada en anteriores experimentos permite caracterizar el fenómeno de resonancia de plasmones superficiales.

oro. Se efectuó dicho cambio, debido a las limitaciones encontradas para observar el efecto de la variación de la rejilla directamente dado a que no fue posible apreciarlo.

La aportación desarrollada del presente trabajo consiste en la variante de la metodología, la cual emplea un sistema de polarizadores lineales sobre los cuales se ejerce un cambio del ángulo entre sí, dando como resultado la curva característica del fenómeno de resonancia de plasmones superficiales obtenida en



anteriores estudios haciendo uso de una técnica diferente a la propuesta.

Los resultados derivados de los experimentos efectuados representan un avance en la metodología para el desarrollo de un sensor de temperatura con alta sensibilidad y precisión.

Se plantea como hipótesis para futuros trabajos el diseño de experimentos destinados a medir el efecto que tiene la variación de la temperatura en el sistema de polarizadores lineales, en la intensidad de luz de la señal difractada y con ello ver su aplicabilidad para el diseño de un nuevo sensor de temperatura.

## 5. Referencias

- [1] M. L. Brongersma and P. G. Kik, *Surface Plasmon Nanophotonics*, 1st ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4333-8>.
- [2] W. Knoll, "Interfaces and Thin Films as Seen by Bound Electromagnetic Waves," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 49, no. 1, pp. 569-638, Oct. 1998. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.49.1.569>.
- [3] M. Malmqvist, "Biospecific interaction analysis using biosensor technology," *Nature*, vol. 361, no. 6408, pp. 186-187, 1993. <https://doi.org/10.1038/361186a0>.
- [4] R. Narayanaswamy and O. S. Wolfbeis, *Optical Sensors: Industrial Environmental and Diagnostic Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. [https://books.google.com.mx/books/about/Optical\\_Sensors.html?id=IHTfoQEACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.mx/books/about/Optical_Sensors.html?id=IHTfoQEACAAJ&redir_esc=y).
- [5] F.-C. Chien and S.-J. Chen, "A sensitivity comparison of optical biosensors based on four different surface plasmon resonance modes," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 20, no. 3, pp. 633-642, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.03.014>.
- [6] R. Berndt, J. K. Gimzewski, and P. Johansson, "Inelastic tunneling excitation of tip-induced plasmon modes on noble-metal surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, no. 27, pp. 3796-3799, Dec. 1991. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.3796>.
- [7] R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and J. G. Zheng, "Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms," *Science (80)*, vol. 294, no. 5548, pp. 1901 LP - 1903, Nov. 2001. <https://doi.org/10.1126/science.1066541>.
- [8] R. Jin, Y. Charles Cao, E. Hao, G. S. Métraux, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, "Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation," *Nature*, vol. 425, no. 6957, pp. 487-490, 2003. <https://doi.org/10.1038/nature02020>.
- [9] B. Rothenhäusler and W. Knoll, "Surface-plasmon microscopy," *Nature*, vol. 332, no. 6165, pp. 615-617, 1988. <https://doi.org/10.1038/332615a0>.
- [10] G. Flätgen, K. Krischer, B. Pettinger, K. Doblhofer, H. Junkes, and G. Ertl, "Two-Dimensional Imaging of Potential Waves in Electrochemical Systems by Surface Plasmon Microscopy," *Science (80)*, vol. 269, no. 5224, pp. 668 LP - 671, Aug. 1995. <https://doi.org/10.1126/science.269.5224.668>.
- [11] J. G. Gordon and S. Ernst, "Surface plasmons as a probe of the electrochemical interface," *Surf. Sci.*, vol. 101, no. 1, pp. 499-506, 1980. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90644-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90644-5).
- [12] B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lunström, "Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing," *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 299-304, 1983. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(83\)85036-7](https://doi.org/10.1016/0250-6874(83)85036-7).
- [13] S. C. Schuster, R. V Swanson, L. A. Alex, R. B. Bourret, and M. I. Simon, "Assembly and function of a quaternary signal transduction complex monitored by surface plasmon resonance," *Nature*, vol. 365, no. 6444, pp. 343-347, 1993. <https://doi.org/10.1038/365343a0>.
- [14] P. Schuck, "Reliable determination of binding affinity and kinetics using surface plasmon resonance biosensors," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 498-502, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(97\)80074-2](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(97)80074-2).



- [15] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 54, no. 1, pp. 3-15, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00321-9).
- [16] A. R. Mendelsohn and R. Brent, "Protein Interaction Methods-Toward an Endgame," *Science* (80-), vol. 284, no. 5422, pp. 1948 LP - 1950, Jun. 1999. <https://doi.org/10.1126/science.284.5422.1948>.
- [17] R. J. Green, R. A. Frazier, K. M. Shakesheff, M. C. Davies, C. J. Roberts, and S. J. B. Tendler, "Surface plasmon resonance analysis of dynamic biological interactions with biomaterials," *Biomaterials*, vol. 21, no. 18, pp. 1823-1835, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00077-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00077-6).
- [18] J. Pendry, "Playing Tricks with Light," *Science* (80- ), vol. 285, no. 5434, pp. 1687 LP - 1688, Sep. 1999. <https://doi.org/10.1126/science.285.5434.1687>.
- [19] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, "A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures," *Science* (80- ), vol. 302, no. 5644, pp. 419 LP - 422, Oct. 2003. <https://doi.org/10.1126/science.1089171>.
- [20] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *Nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 824-830, 2003. <https://doi.org/10.1038/nature01937>.
- [21] W. Nomura, M. Ohtsu, and T. Yatsui, "Nanodot coupler with a surface plasmon polariton condenser for optical far/near-field conversion," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 18, p. 181108, Apr. 2005. <https://doi.org/10.1063/1.1920419>.
- [22] J. Homola, "Present and future of surface plasmon resonance biosensors," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 377, no. 3, pp. 528-539, 2003. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2101-0>.
- [23] J. Zhang, L. Zhang, and W. Xu, "Surface plasmon polaritons: physics and applications," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 11, p. 113001, 2012. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/11/113001>.
- [24] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, and D. J. Norris, "Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes," *ACS Photonics* 2, 326-333, 2015. <https://doi.org/10.1021/ph5004237>.
- [25] S. Babar and J. H. Weaver, "Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited," *Appl. Opt.* 54, 477-481, 2015. <https://doi.org/10.1364/AO.54.000477>.
- [26] F. Lemarchand, private communications (2013). Index determination is performed using method explained in: L. Gao, F. Lemarchand, and M. Lequime. Comparison of different dispersion models for single layer optical thin film index determination, *Thin Solid Films* 520, 501-509 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.028>.
- [27] R. L. Olmon, B. Slovick, T. W. Johnson, D. Shelton, S.-H. Oh, G. D. Boreman, and M. B. Raschke, "Optical dielectric function of gold," *Phys Rev. B* 86, 235147, 2012. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.235147>.
- [28] W. S. M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl, "Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals," *J. Phys Chem Ref. Data* 38, 1013-1092, 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3243762>.



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

*Usted es libre para Compartir—copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:*

*Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.*

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)



# Transformación de plomo potencialmente tóxico a $Pb(NO_3)_2$ cristalino

## *Transformation of potentially toxic lead to crystalline $Pb(NO_3)_2$*

Villalón López Ulises Alejandro <sup>1</sup>, Moreno Armenta María Guadalupe <sup>2</sup>, Barrera Rodríguez Arturo <sup>3</sup>, Rogel Hernández Eduardo <sup>1</sup>, Quintana Melgoza Juan Manuel <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC. Calzada Universidad, 14418, Parque Industrial Internacional Tijuana, 22390, Tijuana, Baja California, México.

<sup>2</sup>Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM. Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, CP 22800, Ensenada, Baja California, México.

<sup>3</sup>Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de la Ciénega, Av. Universidad, Número 1115, Col. Linda Vista, Apdo. Postal 106, Ocotlán Jalisco, México.

**Autor de correspondencia:** Juan Manuel Quintana Melgoza, Profesor-Investigador de tiempo completo definitivo en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, [quintana@uabc.edu.mx](mailto:quintana@uabc.edu.mx). ORCID: 0000-0002-3738-0612.

**Recibido:** 07 de Mayo del 2019 **Aceptado:** 12 de Septiembre del 2019 **Publicado:** 25 de Septiembre del 2019

**Resumen.** - *La acumulación de plomo en el ambiente es una causa de problemas de salud en humanos. La dosis letal media reportada en mg/kg para Pb,  $Pb(NO_3)_2$  y PbO es de 400, 2250 y 2000, respectivamente. Debido a la alta toxicidad del plomo metálico con respecto al nitrato de plomo se ha desarrollado una metodología para transformar el plomo residual a nitrato de plomo, cuya toxicidad es cinco veces menor que el plomo metálico. Por otra parte, el nitrato de plomo puede ser precursor para la síntesis de materiales con potencial aplicación industrial. La síntesis del  $Pb(NO_3)_2$  se realiza mezclando el plomo metálico residual y ácido nítrico 15.7 molar en una proporción de reactivos [1:4]. Posteriormente, la mezcla se somete a agitación magnética hasta disolver el plomo y formar un precipitado blanco, se seca a 110 °C durante 1 h obteniendo un rendimiento experimental del 99 %. El material sintetizado se caracteriza por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia por dispersión de energía. Así mismo, esta metodología tiene un impacto favorable en los ecosistemas, ya que la contaminación por plomo se verá disminuida.*

**Palabras clave:** Plomo residual tóxico; Síntesis química; Producto nitrato de plomo.

**Abstract.** - *The accumulation of lead in the environment is a cause of health problems in humans. The mean lethal dose reported in mg/kg for Pb,  $Pb(NO_3)_2$  and PbO is 400, 2250 and 2000, respectively. Due to the high toxicity of metallic lead with respect to lead nitrate, a methodology has been developed to transform residual lead into lead nitrate, whose toxicity is five times lower than metallic lead. On the other hand, lead nitrate can be a precursor for the synthesis of materials with potential industrial application. The synthesis of  $Pb(NO_3)_2$  is carried out by mixing the residual metallic lead and 15.7 molar nitric acid in a proportion of reagents [1:4]. Subsequently, the mixture is subjected to magnetic stirring to dissolve the lead and form a white precipitate, dried at 110 °C for 1 h obtaining an experimental yield of 99 %. The synthesized material is characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersion spectroscopy. Likewise, this methodology has a favorable impact on ecosystems, since lead contamination will be diminished.*

**Keywords:** Toxic residual lead; Chemical synthesis; Lead nitrate product.



## 1. Introducción

El plomo tiene muchas aplicaciones industriales [1] debido a sus propiedades como alta densidad ( $11.34 \text{ g cm}^{-3}$ ), bajo punto de fusión ( $327.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ), alto punto de ebullición ( $1740 \text{ }^\circ\text{C}$ ), alta maleabilidad, ductibilidad, solubilidad, resistente a la corrosión y reactividad química. Los compuestos de plomo son de interés en pinturas, pigmentos y fabricación de vidrio óptico, su uso principal es en baterías de almacenamiento de energía, mezclado con antimonio del 9.0 al 12 % [2]. La producción mundial de Pb es de  $4.7 \times 10^6 \text{ t/año}$ , donde el 90 % está contenido en las baterías ácidas de plomo [3]. La acumulación de plomo en el medio ambiente es una causa de problemas de salud debido a su alta toxicidad [4], las fuentes principales son la combustión de gasolina [5], industria minera [6], pinturas y grifos de agua [7]. Generalmente el plomo suele acumularse en alimentos, agua, aire y suelo [8]. Sus efectos tóxicos en los humanos son devastadores; alterando la salud de los neonatos y niños [9] y [10], problemas cardiovasculares [11], saturnismo [12], anemia [13], disminución de la capacidad cognitiva [14], daño al sistema renal y nervioso [15, 16]. Además, se ha reportado que pudo haber sido una de las posibles causas del declive del Imperio Romano debido a su ingesta [17]. Por su alta toxicidad algunas agencias federales de Estados Unidos como la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA), Agencia de Protección Ambiental (EPA), Centros para el Control y Prevención de Enfermedades (CDC) y Comisión de Seguridad del Producto para el Consumidor (CPSP) han emitido estándares [18] para establecer valores estándar en diferentes fuentes (ver tabla 1). La dosis letal ( $LD_{50}$ ) expresada en mg/kg reportados para Pb,  $Pb(NO_3)_2$  y PbO es de 400, 2250 y 2000,

respectivamente [19], [20] y [21]. El plomo metálico es cinco veces más tóxico que el nitrato de plomo, es por eso que en este trabajo se propone una metodología sencilla y viable para la obtención de  $Pb(NO_3)_2$ . El objetivo principal de este trabajo es sintetizar  $Pb(NO_3)_2$  a partir de Pb residual, asimismo, analizar el material por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

**Tabla 1.** Valores estándares establecidos para el plomo por algunas organizaciones en los Estados Unidos de América.

Agencia	Fuente	Valor
OSHA [18]	Aire libre	30 a 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
EPA [18]	Aire en habitación	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
CDC [18, 1]	Sangre	5 $\mu\text{g}/\text{dL}$
CPSP [18]	Pinturas	90 ppm
EPA [18, 22]	Piso residencial	400 ppm
EPA [18, 1]	Agua potable	15 $\mu\text{g}/\text{dL}$
FDA [18, 22]	Comida	0.5 $\mu\text{g}/\text{dL}$

## 2. Metodología

### 2.1 Síntesis del nitrato de plomo

El nitrato de plomo se obtuvo a partir de plomo residual y ácido nítrico 15.7 M (Aldrich 225711) en una proporción [1:4] de los reactivos, en ese orden. La mezcla de reactivos se añadió a un matraz Erlenmeyer con agitación magnética hasta que se disolvió



el plomo y precipitó un sólido blanco. El producto se secó a 110 ° C durante 1 h.

## 2.2 Caracterización del material

El patrón por XRD de los materiales se obtuvo en un difractómetro de rayos-X para polvos Phillips, modelo X'pert MPD, con una fuente de radiación de la línea CuK $\alpha$  de  $\lambda = 0.15406$  nm. El voltaje y la corriente de operación a 40 kV y 40 mA. La muestra en polvo se dispersó en un soporte de SiO<sub>2</sub> insertado en el difractómetro manteniendo una posición fija, mientras que el detector y la fuente de rayos-X se movieron desde de 10° a 80°, con una velocidad de 0.03 °/s. La composición elemental y la estructura morfológica del material se analizó en un microscopio electrónico JEOL modelo JSM-5300. La muestra se montó en una cinta de carbón en un soporte de muestra cilíndrico de 10 mm de diámetro y 10 mm de altura. El soporte de la muestra y su contenido se introdujeron en la cámara de vacío donde se llevó a cabo el análisis.

Por otra parte, el tamaño promedio de cristal de los materiales sintetizados fue calculado usando la ecuación de Scherrer [23] y [24]:

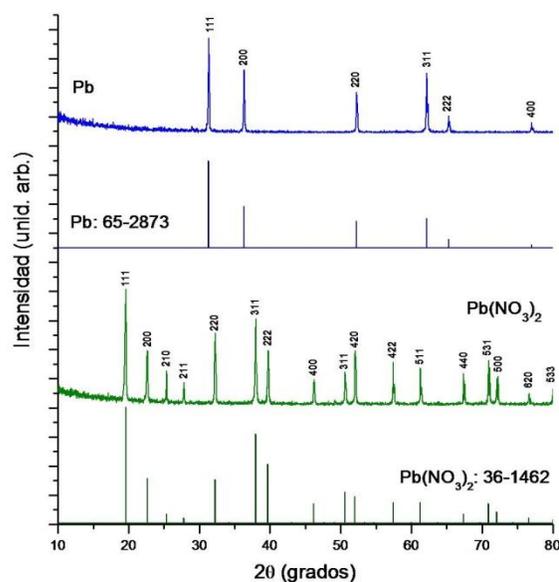
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

donde D es el tamaño promedio de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de la línea Cu K $\alpha$  (1.5406 Å),  $\beta$  es el ancho medio de la intensidad máxima (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg (en radianes). En la Tabla 2 se muestra el tamaño de cristal y el tamaño de partícula de los materiales sintetizados.

## 3. Resultados

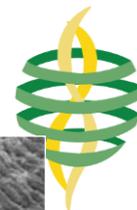
### 3.1. Análisis por difracción de rayos-X

En la Fig. 1 se observa los patrones de difracción que corresponden al plomo residual utilizado como precursor y al nitrato de plomo sintetizado en este trabajo, así como sus respectivas referencias JCPDS No. 65-2873 y 36-1462 [25].



**Figura 1.** Patrones de XRD del plomo metálico usado como precursor en la síntesis y del nitrato de plomo sintetizado, ambos con sus tarjetas de referencia JCPDS No. 65-2873 y JCPDS No 36-1462 respectivamente.

Los picos localizados en los grados de  $2\theta$  a 31.33, 36.31, 52.24, 62.17, 65.33 y 76.98 son asignados a los planos (111), (200), (210), (211), (220), (311) y (222) de plomo por su semejanza con la referencia JCPDS No.65-2873 [25]. Por su parte, el patrón de difracción que corresponde al nitrato de plomo sintetizado presenta señales en  $2\theta$  a (19.56, 22.64, 25.35, 27.84, 32.23, 37.95, 39.79, 46.22, 50.61, 52.06, 57.44, 61.24, 67.35, 70.90, 72.28, 76.67 y 79.96)° que, por



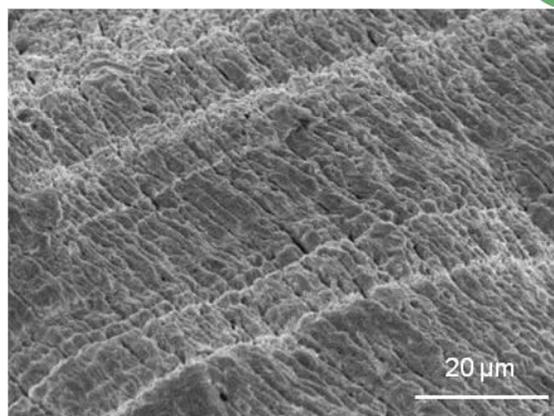
su semejanza con la referencia JCPDS No.36-1462 [25], se pueden atribuir a los planos (111), (200), (210), (211), (220), (311), (222), (400), (311), (420), (422), (511), (440), (531), (500), (620) y (533) de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  cristalino. El tamaño de cristal de los materiales se calculó a partir de la señal en el plano (111) en los patrones por XRD, utilizando la ecuación de Scherrer [23] y [24].

**Tabla 2.** Tamaños de cristal (D) y de partícula (P) del Pb utilizado como precursor y nitrato de plomo sintetizado en la reacción. Donde T: temperatura de reacción,  $\sigma$ : desviación estándar, L: largo y W: ancho.

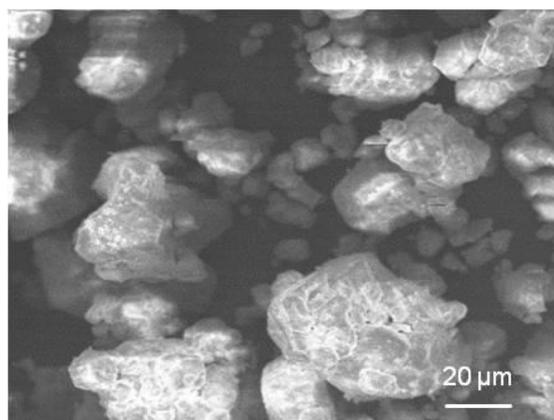
Fase	T °C	D nm	P ( $\mu\text{m}$ )	
			L ( $\pm \sigma$ )	W ( $\pm \sigma$ )
Pb	25	112.5	Superficie laminar	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	100	70.2	30 (2.8)	29 (3.4)

### 3.2. Micrografías por SEM

En las Fig. 2 y 3 se muestran las micrografías por SEM del material utilizado como precursor y del material sintetizado en la parte experimental. En la Fig. 2 se observa una superficie rugosa laminar que corresponde al plomo metálico que se utilizó para la síntesis química del nitrato de plomo. En la Fig. 3 se observan partículas semiesféricas con un tamaño promedio de  $35 \mu\text{m}$  de largo  $\times$   $29 \mu\text{m}$  de ancho.



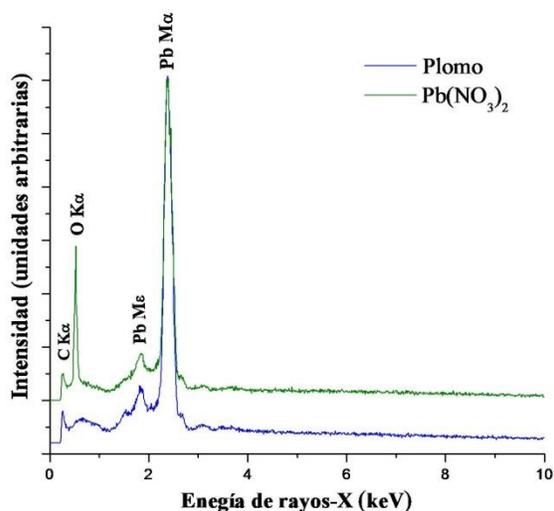
**Figura 2.** Micrografía por SEM de Pb metálico utilizado como precursor en la síntesis



**Figura 3.** Micrografía por SEM del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  sintetizado a partir del plomo metálico.

### 3.3. Análisis por EDS

En la Fig.4 se presentan los espectros por EDS del plomo utilizado como precursor y de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  sintetizado. En el espectro que corresponde a Pb, únicamente se aprecian las señales reportadas [26] para las transiciones en la línea M de plomo (Pb);  $M_\xi$  a 1.85 keV y  $M_\alpha$  a 2.37 keV. En el espectro de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  además de observarse las señales correspondientes a Pb, también se observa la señal a 0.52 keV de la transición  $M_\alpha$  del oxígeno (O).



**Figura 4.** Espectros por EDS del plomo metálico utilizado como precursor y el nitrato de plomo sintetizado.

#### 4. Conclusiones

Se confirmó por XRD la síntesis del nitrato de plomo utilizando plomo residual como material de partida. Este método se recomienda para la síntesis  $PbNO_3$  porque es un proceso barato, fácil de realizar, producto de alta pureza y un rendimiento del 99 %.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al apoyo de beca de CONACYT al estudiante U.A.V.L., al programa de posgrado MYDCI y a la FCQI-UABC. Al proyecto 300/6/N/84/19. Estamos muy agradecidos con E. Aparicio e I. Gradilla, por su asistencia técnica.



## Referencias

- [1] S. Tiwari, I. P. Tripathi, and H. L. Tiwari. "Effects of lead on Environment." International Journal of Emerging Research in Management & Technology vol. 2 no. 6, pp 1-5, 2013. <http://scholar.google.com/citations?user=oNsCI8QAAAAJ&hl=en>
- [2] D. Pavlov, Lead-Acid Batteries: Science and Technology, Great Britain, Elsevier, pp. 643, 2011. <https://www.elsevier.com/books/lead-acid-batteries-science-and-technology/pavlov/978-0-444-59552-2>
- [3] U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey, 2016. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>
- [4] R. Zhang, V. L. Wilson, A. Hou and G. Meng, "Source of lead pollution, its influence on public health and the countermeasures", Int. J. of Health, Animal science and Food safety, vol. 2, no. 1, 18-31, 2015. <https://doi.org/10.13130/2283-3927/4785>
- [5] Q. Li, H. Cheng, T. Zhou, C. Lin and S. Guo, "The estimated atmospheric lead emissions in China, 1990-2009", Atmospheric Environment, vol. 60, pp. 1-8, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.025>
- [6] S. Lin, X. Wang, I. T. S Yu, W. Tang, J. Miao, J. Li, S. Wu and X. Lin, "Environmental Lead Pollution and Elevated Blood Lead Levels Among Children in a Rural Area of China", Am J Public Health, vol. 101 no. 5, pp. 834-841, 2011. <https://doi.org/10.2105/AJPH.2010.193656>
- [7] J.-P. Lucas, B. L. Bot, P. Gloennec, A. Etchevers, P. Bretine, F. Douay, V. Sébille, L. Bellanger, C. Mandin, "Lead contamination in French children's homes and environment", Environmental Research, vol. 116, pp. 58-65, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.04.005>
- [8] S. Chao, J. LiQin and Z. WenJun. "A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques", Environmental Skeptics and Critics, vol. 3, no. 2, pp. 24-35, 2014. <http://www.iaees.org/publications/journals/environs/c/articles/2014-3%282%29/a-review-on-heavy-metal-contamination-in-the-soil-worldwide.pdf>
- [9] K. Neeti and T. Prakash, "Effects of heavy metal poisoning during pregnancy." Int Res J Environment Sci, vol. 2 no. 1, pp. 88-92, 2013. <https://www.karunaflame.com/karunaflame/wp-content/uploads/2016/11/Effects-of-Heavy-Metal-Poisoning-during-Pregnancy.pdf>
- [10] H. Dapul and D. Laraque, "Lead poisoning in children." Advances in pediatrics, vol 61, no. 1, pp. 313-333, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.yapd.2014.04.004>
- [11] M. P. Iqbal, "Lead pollution-a risk factor for cardiovascular disease in Asian developing countries." Pakistan journal of pharmaceutical sciences, vol. 25, no. 1, pp. 289-294, 2012. <https://pdfs.semanticscholar.org/bfbe/e3af44f7be9cee8941612a356d4fc9c1d7d6.pdf>
- [12] Wani, Ab Latif, Anjum Ara, and Jawed Ahmad Usmani. "Lead toxicity: a review." Interdisciplinary toxicology 8.2 (2015): 55-64 <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>
- [13] A.A. Hegazy, M.M. Zaher, M.A. Abd El-Hafez, A.A. Morsy, R.A. Saleh, "Relation between anemia and blood levels of lead, copper, zinc and iron among children", BMC Res. Notes, vol. 3, pp. 133-141, 2010 <https://doi.org/10.1186/1756-0500-3-133>
- [14] A. Reuben, A. Caspi, D. W. Belsky, J. Broadbent, H. Harrington, K. Sugden and T. E. Moffitt, "Association of childhood blood lead levels with cognitive function and socioeconomic status at age 38 years and with IQ change and socioeconomic mobility between childhood and adulthood." Jama, vol. 317, no.12, pp. 1244-1251, 2017. <https://doi.org/10.1001/jama.2017.1712>
- [15] N. H. Kim, Y. Y. Hyun, K. B. Lee, Y. Chang, S. Rhu, K Oh and C. Ahn. "Environmental heavy metal exposure and chronic kidney disease in the general population." Journal of Korean medical science, vol. 30, no. 3, pp. 272-277, 2015. <https://doi.org/10.3346/jkms.2015.30.3.272>



- [16] J. P. Harp, and D. Y. Han. "Pb neurotoxicity: neuropsychological effects of lead toxicity." *BioMed research international*, vol. 2014, pp. 1-8, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/840547>
- [17] H. Delile, J. Blichert-Toft, J. P. Goiran, S. Keay and F. Albarède, "Lead in ancient Rome's city waters." *Proceedings of the National Academy of Sciences* vol. 111, no. 18, pp. 6594-6599, 2014. <https://doi.org/10.1073/pnas.1400097111>
- [18] O. Tarragó, M. J. Brown. "Case Studies in Environmental Medicine: Lead Toxicity". Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Course: WB2832. CE Original Date: June 12, (2017). CE Expiration Date: June 2019. pp. 185, 2017. [https://www.atsdr.cdc.gov/csem/lead/docs/CSEM-Lead\\_toxicity\\_508.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/csem/lead/docs/CSEM-Lead_toxicity_508.pdf)
- [19] O. C. Eneh, P. A. Akah. "Acute toxicity assessment of crude lead-extract from electronic waste materials in Nigeria" *Afr. J. Biotechnol.*, vol. 11, no. 88, pp. 15430-15437, 2012. <https://doi.org/10.5897/AJB12.2476>
- [20] F. K. Apaydin, S. Kalender, H. Bas, F. Demir and Y. Kalender, "Lead Nitrate Induced Testicular Toxicity in Diabetic and Non-Diabetic Rats: Protective Role of Sodium Selenite", *Yusuf. Braz. Arch. Biol. Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 68-74, 2015. <https://doi.org/10.1590/S1516-8913201400025>
- [21] Oxido de plomo, Efectos sobre la salud humana. Red de datos toxicológicos de la Biblioteca Nacional de Medicina de EE. UU., sitio: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+638> consultada en junio de 2019.
- [22] Y. Oulhote, A. Le Tertre, A. Etchevers, B. Le Bot, J. P. Lucas, C. Mandin and P. Gloennec, "Implications of different residential lead standards on children's blood lead levels in France: predictions based on a national cross-sectional survey." *International journal of hygiene and environmental health*, vol. 216, no. 6, pp. 743-750, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2013.02.007>
- [23] P. Scherrer. "Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen", *Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 2, pp. 98-100, 1918. [https://www.scirp.org/\(S\(i43dyn45teexjx455qlt3d2q\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1547275](https://www.scirp.org/(S(i43dyn45teexjx455qlt3d2q))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1547275)
- [24] A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Physical Review*, vol. 56, pp. 978-982, 1939. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- [25] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS®)-International Centre for Diffraction Data (ICDD®). Powder Diffraction File TM No.: 65-2873 (Pb), 36-1462 (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 05-0561 (α-PbO), 88-1589 (β-PbO) and 19-0697 (Pb<sub>12</sub>O<sub>19</sub>). Newtown Square, PA, USA. (2018). <https://www.icdd.com/pdfsearch/>
- [26] G. Zschornack, *Handbook of X-Ray Data*, Springer Berlin Heidelberg New York, pp. 969, 2007. [https://www.springer.com/productFlyer\\_978-3-540-28618-9.pdf?SGWID=0-0-1297-72038922-0](https://www.springer.com/productFlyer_978-3-540-28618-9.pdf?SGWID=0-0-1297-72038922-0)



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

*Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:*

*Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.*

[Resumen de licencia - Texto completo de la licencia](#)



# Reducción de la fase de ferrita en aceros inoxidable austeníticos mediante el control del contenido de equivalentes de Cr-Ni

## *Reduction of ferrite phase in austenitic stainless steels by controlling content of Cr-Ni equivalent*

Ruiz Ochoa Juan Antonio <sup>1</sup>, Ramos Azpeitia Mitzuo Osvaldo<sup>2</sup>, Castañeda Robles Iván Erick <sup>3</sup>,  
Hernández Rivera José Luis <sup>4</sup>, Paz González Juan Antonio <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Baja California. Blvd Universitario 1000, Unidad Valle de las Palmas, 22260 Tijuana, Baja California, México

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Av. Dr. Manuel Nava No.8 Edificio P, Zona Universitaria, 78290, San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

<sup>3</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México

<sup>4</sup>CONACYT-Instituto de Metalurgia-Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Sierra Leona 550, Lomas 2da Sección. 78210. San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

**Autor de correspondencia:** Dr. Juan Antonio Ruiz Ochoa, Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Baja California. Blvd Universitario 1000, Unidad Valle de las Palmas, 22260 Tijuana, Baja California, México. E-mail: [ruizj99@uabc.edu.mx](mailto:ruizj99@uabc.edu.mx). ORCID: 0000-0003-0826-3799.

**Recibido:** 26 de Junio del 2019 **Aceptado:** 19 de Septiembre del 2019 **Publicado:** 30 de Septiembre del 2019

**Resumen.** - *Los aceros inoxidable austeníticos AISI 316L son muy comunes en la industria. Grandes cantidades de este material se desechan como chatarra y pueden utilizarse posteriormente como material reciclado para la colada. En ambientes marinos (altamente corrosivos), este tipo de acero presenta corrosión intragranular, específicamente en una de sus fases, en la ferrita, por lo que se prefiere mantenerla en la menor proporción posible (<1%), pero normalmente se encuentra alrededor del 12%. Si se requiere que una pieza de fundición de acero AISI 316L transporte un fluido presurizado, debe realizarse de acuerdo con las consideraciones descritas en la norma ASTM A351. En este trabajo, se encontró que el acero CF3M tiene mayor solicitud en términos de proporciones químicas elementales de sus componentes. Por lo tanto, se utilizaron los diagramas de Schaeffler y Schoefer para reducir el contenido de "ferrita equivalente" en al menos el 90%, haciendo ajustes en la fundición modificando los porcentajes de Ni y Cr.*

**Palabras clave:** Aceros Inoxidable Austeníticos; Ferrita; Diagrama de Schaeffer; Diagrama de Schoefer.

**Abstract.** - *AISI 316L austenitic stainless steels are very common in the industry. Large amounts of this material are discarded as a chisel and can subsequently be used as recycled material for casting. In marine environments (highly corrosive), this type of steel presents intragranular corrosion, specifically in one of its phases, in the ferrite, so it is preferred to keep it at the lowest possible proportion (<1%), but usually it is found around the 12% of it. If a casting is required to transport a pressurized fluid from AISI 316L steel, it should be performed according to considerations described in ASTM A351 Standard. We find that CF3M steel is the most similar in terms of elemental chemical proportions of its components. Therefore, the Schaeffler and Schoefer diagrams were used to reduce the content of "equivalent ferrite" by at least 90%, making adjustments in the casting by modifying the Ni and Cr percentages.*

**Keywords:** Austenitic Stainless Steels; Ferrite; Schaeffler Diagram; Schoefer Diagram.



## 1. Introducción

Cuando es necesario proveer de buena protección a la corrosión intragranular, con un buen comportamiento mecánico en piezas de aceros inoxidable austeníticos sujetas a ambientes altamente corrosivos, como lo es el marino, se requiere tener especial cuidado de la composición química, así como de la tasa de enfriamiento durante la solidificación [1], por lo que podemos obtener aceros austeníticos con baja presencia de la fase delta ferrita, en el orden de 1 % o menor, lo cual representa un valor muy bajo, considerando que estas aleaciones contienen alrededor del 10 % de esta fase dañina [2]. Esto es posible en una aleación de acero inoxidable austenítico procesado 316L [3-4] o en su similar de fundición, el acero CF3M [5] teniendo cuidado, como se mencionó antes, en la tasa de enfriamiento y controlando la relación entre el cromo y el níquel equivalente, los cuales promueven la formación de la fase ferrítica. Utilizando los Diagramas de Schaeffler [6] y Schoefer [7], podemos correlacionar esta interacción para predecir la formación de la fase delta ferrita. Adicionalmente, se compara los valores de ferrita calculados con los que se proponen en una aleación, que, finalmente, se obtiene físicamente para corroborar tanto la fase ferrita obtenida como las propiedades mecánicas que determinarán el comportamiento para su aplicación en específico.

## 2. Metodología

Se realizó una investigación documental sobre el acero inoxidable austenítico 316L, y sobre la aleación CF3M, que es la aleación de fundición equivalente al 316L. Tomando en cuenta la composición de ambas aleaciones, según sus respectivas normas, se estimó el contenido de ferrita, de acuerdo a la metodología en su obtención mediante los Diagramas de Schaeffler y Schoefer. Se calcularon los valores teóricos de propiedades mecánicas en aleaciones hipotéticas y se obtuvieron los valores reales de una muestra

propuesta. Se corroboraron los datos obtenidos mediante Espectrometría de Chispa y Microscopía Óptica.

### 2.1. Estimación del contenido de Ferrita Equivalente de acuerdo a Schaeffler.

Para la estimación de la Ferrita Equivalente, se obtienen los valores de Cr equivalente ( $Cr_{eq}$ ) y de Ni equivalente ( $Ni_{eq}$ ), mediante las siguientes ecuaciones:

$$Ni_{eq} = \% Ni + 30 (\% C) + 0.5 (\% Mn) \quad (1)$$

$$Cr_{eq} = \% Cr + \% Mo + 1.5 (\% Si) + 0.5 (\% Nb) \quad (2)$$

Nótese que los valores obtenidos dependerán de las concentraciones de otros elementos químicos, tales como el C y/o el Mo.

Una vez estimados ambos valores, se ubican en el “diagrama de Schaeffler” y se observa en qué recta diagonal se localiza el punto de intersección, el cual representa la predicción del % aproximado de la(s) Fase(s) en la aleación.

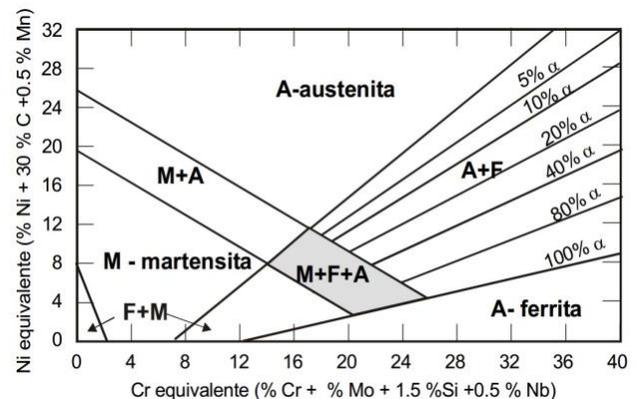
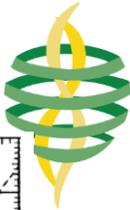


Figura 1. Diagrama Schaeffler empírico de predicción de fases en el acero de acuerdo a las concentraciones de Cr, Mo, Si, Nb, Ni, C y Mn.

La importancia de dicho diagrama reside en el hecho de que podemos ubicar la Ferrita  $\alpha$ .



**2.2. Estimación del contenido de Ferrita Equivalente de acuerdo a Schoefer.**

Schoefer propone una manera similar a la metodología llevada a cabo en la estimación de la Ferrita Equivalente propuesta por Schaeffler, en este caso, el factor  $C_{req}/N_{ieq}$  se obtiene mediante las siguientes ecuaciones:

$$N_{ieq} = \%Ni + 30 (\%C) + 0.5 (\%Mn) + 26 (\%N-0.02) + 2.77 \quad (3)$$

$$C_{req} = \%Cr + 1.4 (\%Mo) + 1.5 (\%Si) + \%Cb - 4.99 \quad (4)$$

Una vez estimados ambos valores, se realiza la operación aritmética para obtener el factor  $C_{req}/N_{ieq}$ , el cual se ubica directamente en el “diagrama de Schoefer” y se observa horizontalmente el punto donde corta la curva, la cual representa específicamente la predicción del % aproximado de la fase Ferrita (volumen de ferrita).

**2.3. Estimación del contenido de Ferrita Equivalente de los aceros CF3M y 316L.**

En la Tabla 1 se muestra tanto los porcentajes elementales como el cálculo de los % de Ferrita de los aceros austeníticos CF3M y 316L, de acuerdo a los rangos porcentuales de los elementos químicos que pueden variarse.

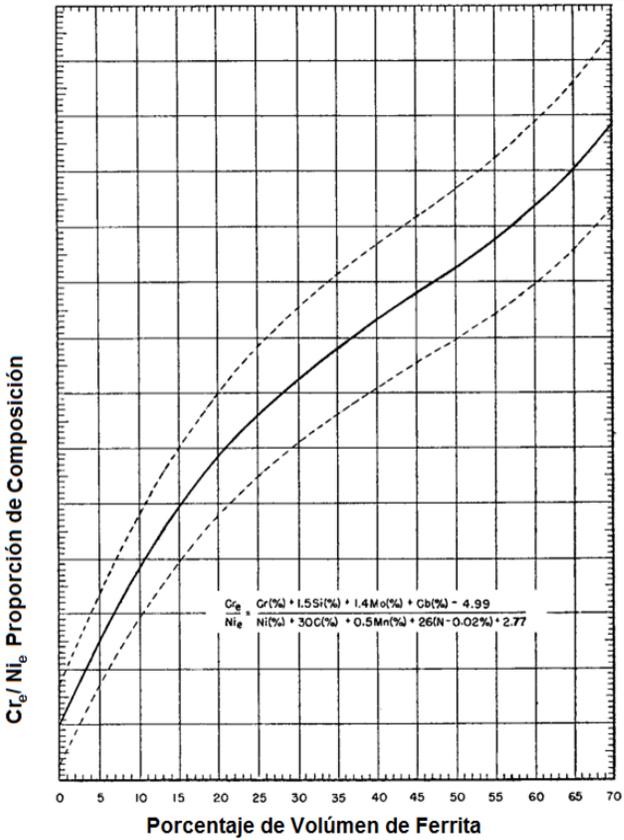


Figura 2. Diagrama Schoefer empírico de predicción de fases en el acero de acuerdo a las concentraciones de Cr, Mo, Si, Nb, Ni, C, Mn y N.

En ella se observa que los valores son mayores para los aceros CF3M que en los del acero 316L. Con base al diagrama de Schoefer se estimó que para obtener los valores de ferrita inferiores al 0.6 %, la relación  $C_{req}/N_{ieq}$  debe de ser preferentemente igual o menor a 0.9. Considerando un valor promedio en los elementos químicos del CF3M que pueden variarse, la relación  $C_{req}/N_{ieq}$  es del orden de 1.208, lo cual representa un 11 % Ferrita. Para disminuir la relación  $C_{req}/N_{ieq}$  es necesario disminuir los contenidos de los elementos Cr, Mo y Si y aumentar los contenidos de los elementos C, Ni y Mn.

Como parte de la estrategia de mantener los porcentajes de Ferrita bajos, se predice que las



propiedades mecánicas de dichas aleaciones deben de mejorarse, por lo tanto, en la literatura existen diversas ecuaciones para predecir las propiedades mecánicas en función de la composición, entre ellas se encuentran las siguientes:

$$\sigma_{ced} (0.2\%) = 120 + 2Mn + 2Cr + 14Mo + (6.15 - (0.054\% Ferrita)) \% Ferrita. \quad (5)$$

$$\sigma_{m\acute{a}x} = 470 + 14Mo + 1.5\% Ferrita \quad (6)$$

$$\sigma_{ced} = 15.4 (4.4 + 23C + 1.3Si + 0.24Cr + 0.94Mo + 0.16\% Ferrita) \quad (7)$$

$$\sigma_{m\acute{a}x} = 15.4 (29 + 35C + 2.4Si + 0.11Ni + 1.2Mo + 0.14\% Ferrita) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{ced} &= \text{Esfuerzo cedencia} \\ \sigma_{m\acute{a}x} &= \text{Esfuerzo m\acute{a}ximo} \end{aligned}$$

Tomando en cuenta las ecuaciones anteriores y los datos de las composiciones químicas de la Tabla 1 junto con la composición química de la propuesta hecha, se realizó el cálculo del esfuerzo máximo y el esfuerzo de cedencia de las aleaciones CF3M, 316L. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Se procedió a realizar una fundición con la composición propuesta para corroborar los datos mediante ensayos en una Máquina Universal de Ensayos de Tensión Shimadzu AG-X 100 kN.

Se realizó la caracterización microestructural de la aleación propuesta, y se comparó con una muestra de un acero comercial CF3M. Las muestras de ambas piezas fueron preparadas metalográficamente con etapas de desbaste con lijas de SiC y pulido con pastas de diamante de 3 y 1 mm. Posteriormente fueron atacadas con el reactivo Murakami (10g  $K_3Fe(CN)_6$ , 7 g de NaOH, 100 ml agua destilada) durante 3 minutos y se obtuvieron sus respectivas metalografías en un microscopio óptico Nikon Eclipse MA-100.

### 3. Resultados

Se propuso la siguiente composición para la aleación de acero austenítico: C=0.03, Si=0.6, Mn=1.5, Cr=17, Ni=13 y Mo=2.0. Con esta composición la relación  $C_{req}/N_{req}$  calculada es de 0.90, con lo cual se obtiene de 1.0-2.0 % aproximado de ferrita según el diagrama de Schoefer. Considerando que generalmente las cuantificaciones de ferrita son menores a los valores predichos por los diagramas de Shaeffler y Schoefer, se pensó que esta propuesta sería la adecuada.

Respecto a las propiedades mecánicas, de la Tabla 2 se observa que en la aleación propuesta presenta valores de  $\sigma_{ced}$  (calculados por las ecuaciones) menores a los que deben obtenerse, de acuerdo a la norma, sin embargo, el  $\sigma_{m\acute{a}x}$  calculado por ambas ecuaciones es mayor al especificado por la norma.

Se procedió a la obtención de la muestra mediante el proceso de fundición en un horno de inducción, buscando obtener los porcentajes antes mencionados. La Tabla 3 presenta la composición final obtenida en una probeta, los porcentajes se obtuvieron del análisis en un Espectrómetro de chispa Spectrolab. Posteriormente, se calcularon sus propiedades mecánicas, las cuales también se incorporan en la Tabla 2.

Las micrografías obtenidas a 100X en las Figura 3 y 4, muestran que la microestructura está formada por una matriz de austenita (área blanca) con islas de ferrita (fases color café) y carburos finos dispersos homogéneamente en la matriz (puntos negros). La cantidad de ferrita fue mucho menor en el acero modificado en comparación con el acero CF3M convencional, como se puede observar ambas imágenes.

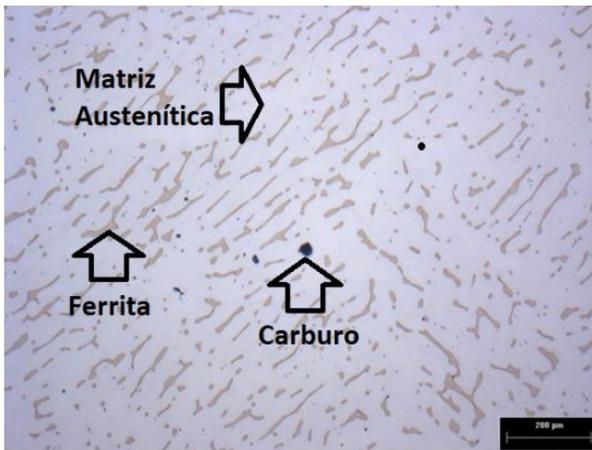


Figura 3. Micrografía de muestra de acero comercial CF3M.

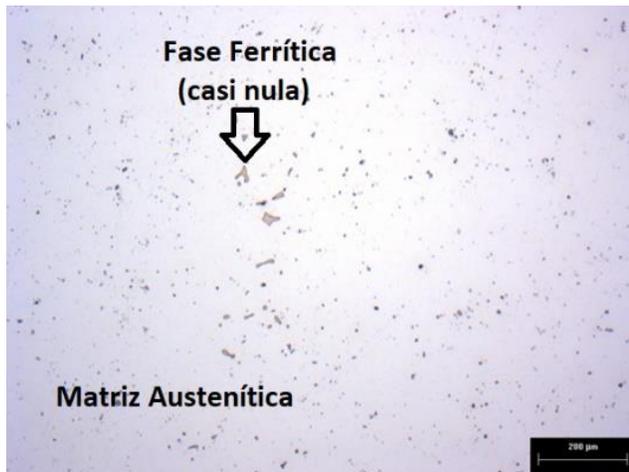


Figura 4. Micrografía de Acero Propuesto con menor contenido de Fase Ferrita.

Se realizó una cuantificación del contenido de ferrita en ambas microestructuras utilizando el método descrito en la norma ASTM E562-08. Se utilizó una malla cuadrículada con 100 puntos. El arreglo utilizado fue de 10 campos por línea y se usaron 3 líneas (30 campos). El espaciamiento fue de 2mm en la dirección horizontal y de 5mm en la dirección vertical. Una vez obtenidos los datos se procedió a realizar la cuantificación de la cantidad de ferrita utilizando las ecuaciones descritas en dicha norma. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

### 3.1. Tablas

Tabla 1. Composición química y cálculo de ferrita para el acero 316L y su equivalente CF3M.

% Elemental	316L (ASTM A213)	CF3M (ASTM)
% C	0.035	0.03
% Si	1.0	1.5
% Mn	2.0	1.5
% Cr	16–18.5	17–21
% Ni	10–14	9–13
% Mo	2–3	2–3
% S	0.03	0.04
% P	0.045	0.04
% Ferrita (Shaeffler)	5–8	12–18
% Ferrita (Shoefer)	6–7	10–16

Tabla 2. Esfuerzos de cedencia y máximo en función de la composición química para el acero 316L y su equivalente CF3M.

Aleación	$\sigma_{ced}$ (ec. 5) [MPa]	$\sigma_{ced}$ (ec. 7) [MPa]	$\sigma_{máx}$ (ec. 6) [MPa]	$\sigma_{máx}$ (ec. 8) [MPa]
316L	Mayor a 205		Mayor a 485	
CF3M	Mayor a 205		Mayor a 485	
Aleación PROPUESTA (Empírico)	194.1	185.9	500.25	547.16
Aleación PROPUESTA (Real)		318.5		531

Tabla 3. Porcentajes de Elementos Químicos en Fundición de Aleación Propuesta

Elemento Químico	%
C	0.0198
Si	0.568
Mn	1.4
Cr	17.42
Mo	2.01
Ni	12.67
P	0.015
S	0.0019
Creq/Nieq	0.96
%Ferrita Estimada	3

Tabla 4. Resultados de la cuantificación de ferrita para la aleación CF3M con composición convencional y la aleación propuesta

Aleación	Volumen de ferrita estimado (intervalo de confianza 95%)	% de precisión relativa
CF3MConvencional	12.783 ± 0.948	7.412
Aleación Propuesta	0.317 ± 0.218	68.774



#### 4. Conclusiones

La modificación de la composición química propuesta para el acero CF3M (C=0.03, Si=0.6, Mn=1.5, Cr=17, Ni=13 y Mo=2.0), cumple con los requerimientos de la norma ASTM para este tipo de acero y permite obtener microestructuras con un contenido de ferrita menor a 0.5%. La modificación de la composición propuesta permite obtener propiedades mecánicas iguales o superiores a las especificadas por la norma ASTM correspondiente a piezas de fundición.

#### Referencias

- [1] A.F. Padilha, and P.R. Rios, "Decomposition of austenite in austenitic stainless steels", ISIJ International Vol. 42, pp. 325 - 337, 2002. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.42.325>
- [2] ASTM A800/A800M-10, Standard practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof, American Society for Testing and Material, International, West Conshohocken, PA, 2014, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [3] ASTM A240 / A240M-16a, Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [4] ASTM A666-15, Standard Specification for Annealed or Cold-Worked Austenitic Stainless Steel Sheet, Strip, Plate, and Flat Bar, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [5] ASTM A351 / A351M-16, Standard Specification for Castings, Austenitic, for Pressure-Containing Parts, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [6] C.J. Long, and W.T. DeLong, "The Ferrite Content of Austenitic Stainless Steel Weld Metal", Welding Research, AWS and WRC, pp. 281-291, 1973. [https://app.aws.org/wj/supplement/WJ\\_1973\\_07\\_s281.pdf](https://app.aws.org/wj/supplement/WJ_1973_07_s281.pdf)
- [7] D.L. Olson, "Prediction of austenitic weld metal microstructure and properties", Weld Journal, Miami, Vol. 64:10, 281-295, 1984. [http://files.aws.org/wj/supplement/WJ\\_1985\\_10\\_s281.pdf](http://files.aws.org/wj/supplement/WJ_1985_10_s281.pdf)



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

*Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:*

*Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.*

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)



# Electronic transport through renormalized DNA chains

## *Transporte electrónico a través de cadenas de ADN renormalizadas*

García Flores Daniel<sup>1</sup>, Iglesias Vázquez Priscilla Elizabeth<sup>1</sup>, Villarreal Sánchez Rubén César<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Baja California. Carretera Tijuana-Ensenada Km 106, 22800 Ensenada, Baja California, México

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Autónoma de Baja California. Carretera Tijuana-Ensenada Km 106, 22800 Ensenada, Baja California, México

**Autor de correspondencia:** Daniel García Flores, Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño Universidad Autónoma de Baja California. Carretera Tijuana-Ensenada Km 106, 22800 Ensenada, Baja California, México, [daniel.garcia.flores@uabc.edu.mx](mailto:daniel.garcia.flores@uabc.edu.mx)

**Recibido:** 26 de Junio del 2019    **Aceptado:** 19 de Septiembre del 2019    **Publicado:** 30 de Septiembre del 2019

**Resumen.** - *El ADN ha presentado a través de experimentos una gran variabilidad en términos de sus características electrónicas. Han demostrado que puede adquirir el comportamiento de un conductor, semiconductor o aislante, lo que lo convierte en un buen candidato para replicar en dispositivos electrónicos a escala mesoscópica. En el presente trabajo, el coeficiente de transmisión cuántica se calcula para cadenas de ADN de varias longitudes con el uso del procedimiento de diezmado y renormalización, dentro de la aproximación de unión estrecha y la teoría de dispersión de Lippmann-Schwinger. Se obtuvieron perfiles de transmisión de energía, lo que ayudó a inferir las propiedades de transporte electrónico del sistema. Además, también se calculó la relación corriente-voltaje para una cadena de 30 pares, y se comparó con los resultados experimentales de Porath et al. Los resultados muestran las características de los semiconductores de la molécula, y un parecido con el trabajo de Porath, mostrando la calidad del procedimiento y el modelo utilizado.*

**Palabras clave:** ADN; Transporte electrónico; Corriente eléctrica; Transmitancia.

**Abstract.** - *DNA have presented through experiments great variability in terms of its electronic characteristics. They have shown that it can acquire the behavior of a conductor, semiconductor or insulator, making it a good candidate for replicating at the mesoscopic scale electronic devices. In the present work, the quantum transmission coefficient is calculated for DNA chains of various lengths with the use of the decimation and renormalization procedure, within the tight binding approximation and the Lippmann-Schwinger scattering theory. Transmission-Energy profiles were obtained, which helped to infer electronic transport properties of the system. Additionally, the current-voltage relation for a 30-pairs chain was calculated as well, and compared with the experimental results of Porath et al. Results show the semiconductor characteristics of the molecule, and a resemblance with the work of Porath, showing the quality of the procedure and the model utilized.*

**Keywords:** DNA; Electronic transport; Electrical current; Transmittance.



## 1. Introducción

Deoxyribonucleic acid (DNA) is well known for being the molecule where life is codified. Advances in nanotechnology have opened opportunities to study more about the molecule in another context: as an electric component. Recent experiments have shown that DNA can emulate electronic components (conductor, semiconductor, insulator, etc.) at the mesoscopic scale, depending on the conditions the experiment and environment [1]; taking into account that the transport occurs in a monomodal way at the central chain of nitrogenous pair bases [2], making it a great candidate for molecular electronics.

DNA also provides complexity in its structure. To calculate electronic transport, we have simplified the problem by describing the system through effective parameters by the means of the Green Function technique [3] for the renormalization of it, with a model that will carry its electronic characteristics. We focus on finding the relation between the transmittance  $T$ —*i.e.*, the amount of ingoing charge versus the outgoing, and the induced energy  $E$ , to obtain  $T(E)$  profiles. These profiles will help us to infer the electronic properties of the system. Additionally, we have calculated deformations in the system given an external factor, with the purpose of locating optimal energy intervals where transmittance keeps its maximum value, if the system is strained.

To see the effectiveness of the theoretical analysis, we also calculated the  $I$ - $V$  curve and compared it with the experimental results of Porath *et al* [4], where they measured electrical current through DNA wires.

## 2. Methodology

For the purpose of simplifying the molecule and to obtain an analytical result—based on [3], we made use of the decimation and renormalization procedure within the tight binding approximation,

on a model that could interpret the behavior of the transport in the intern and outer column (of nitrogenous base pairs and sugar phosphates, respectively). The *fishbone* model (Figure 1), previously utilized [5], was chosen for this.

Here  $\alpha_{1,4,7}$  represents the base pair atomic sites of the intern column, meanwhile  $\alpha_{2, 3, \dots, 9}$  the sugar atomic energy sites of the outer. On the other hand,  $\beta_{ij}$  is the bond energy from the site  $i$  to the site  $j$ , taking into account the tight binding approximation to first neighbors. Terminals 1 and 2 are molecular, widely used in experiments [6]. From this the renormalization equations of the system can be obtained, with aid of the Lippmann-Schwinger equation transmittance  $T$  is calculated, that will yield  $T(E)$  profiles, where electronic properties of the system can be identified, and later used to calculate current through it and compare with the experiment of Porath [4]. Porath *et al* measured current through a 10.4nm long, double-stranded poly(G)-poly(C) DNA molecule, which is about 30 base pairs; specific base pairs were not taken into account, just atomic energy sites.

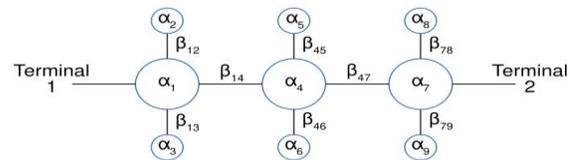


Figure 1. DNA's fishbone model

### 2.1. Renormalization procedure

We start with the Greenian matrix ( $G_{mn}$ ) version of the discretized Schrödinger equation, which takes the form:

$$(E - \alpha_m)G_{mn} = \delta_{mn} + \sum_k \beta_{mk}G_{kn} \quad (1)$$

where  $E$  is the energy,  $\alpha_m(\beta_{mk})$  are the atomic energy site  $m$  (bond energy from site  $m$  to site  $k$ ),  $\delta_{mn}$  is the Kronecker delta, and  $G_{kn}$  the Green function given the points  $k, n$ . The problem is



solved in parts; first the particular equation for a base pair and its respective sugars, and then the junction of renormalized sites to form effective dimers. The proposed model for the particular case of a base pair can be seen in Figure 2, where the superscripts  $z$  and  $b$  tag whether it is a sugar or a base, respectively. Expanding (1) for the 1, 2 and 3 considered molecule sites, we obtain:

$$\alpha = \alpha + \beta^{(z)2} \quad (2)$$

where  $\alpha$  represents the renormalized energy site. We got rid of the bond energy  $\beta$  subscripts, which we have tagged with a superscripts  $z$  since it is pair-sugar bond energy (and later  $b$  for pair-pair bond energy), and we indistinguish the site energies, as we assume, they have the same magnitude.

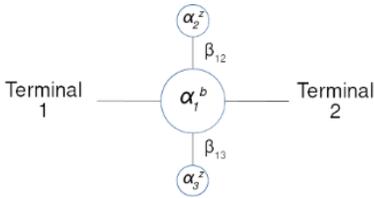


Figure 2. A base pair with its respective sugars connected to molecular terminals

The process is illustrated in Figure 3.

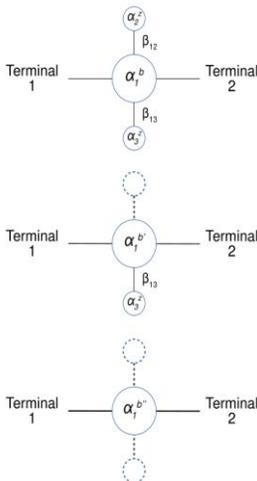


Figure 3. Renormalization procedure of a DNA base pair

Once obtained the renormalization equation, we may acquire the equations for an effective dimer that contains information of any numbers of base pairs; equations for a trimer and a dimer shall be

obtained, as seen in Figure 4.

Here,  $\alpha_j$  are the respective energies given by (2) and  $\chi_{ij} = \kappa_n \beta_{ij}^b$ , with  $\kappa_n$  defined as a deformation coefficient. The latter will help us to parameterize changes in specific bonds that will later represent deformation in the system.

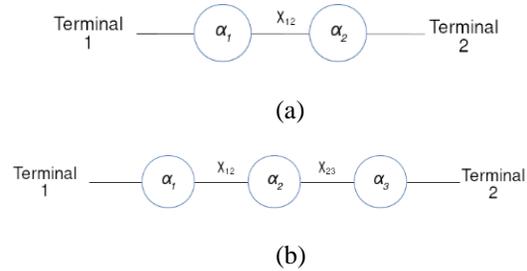


Figure 4. Wires of (a) two and (b) three base pairs, each site of the dimer (trimer) represents a base pair dimer *per se*.

Expanding (1) for the dimer we obtain:

$$\alpha_1 = \alpha_1 + \beta X_1^{-1} \quad (3)$$

$$\alpha_2 = \alpha_2 + \beta^2 \zeta_1^{-1} \quad (4)$$

$$\beta_{12} = \beta^b \kappa_1 \quad (5)$$

and for the trimer:

$$\alpha_1 = \alpha_1 + \beta^b \eta_1^2 X_1^{-1} (1 + \kappa_1^2 \zeta_3 X_1^{-1} \Gamma^{-1}) \quad (6)$$

$$\alpha_6 = \alpha_3 + \beta^b \eta_3^2 X_3^{-1} (1 + \kappa_2^2 \zeta_1 X_3^{-1} \Gamma^{-1}) \quad (7)$$

$$\beta_{16} = \beta \eta_1 \eta_2 \eta_3 (\kappa_1 \kappa_2) X_1^{-1} X_2^{-1} \Gamma^{-1} \quad (8)$$

where  $X_n = (E - \alpha_n) / \beta$  is the dimensionless reduced energy [3],  $\zeta_1 = X_2 - \kappa_1^2 / X_1$ ,  $\zeta_3 = X_2 - \kappa_2^2 / X_3$  and  $\eta_n = \beta_n / \beta$ , but since we don't have different inter-base-base bond energies, then  $\eta_n = 1$ . It is clear to see that, if  $\kappa_n = 1$ , the results of [3] are recovered. With these equations we may build a cable constituted of any number of base pairs, substituting the sites and bond energies on themselves recursively.

## 2.2 Transmission coefficient



For calculating the transmission coefficient of the system, we used the Lippmann-Schwinger equation in its discrete form:

$$\psi(x) = \psi^0(x) + \sum_{l,m} G^0(n,l)V(l,m)\psi_m(x) \quad (9)$$

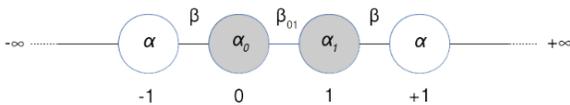
here,  $\psi(x)$  and  $\psi^0(x)$  are the perturbed and free wave function, respectively,  $G^0(n,l)$  is the unperturbed Green function of the system, which for an atomic wire is [7]:

$$G^0(n,l) = \langle n|G^0|l \rangle = \frac{ie^{i|n-l|x}}{2\beta\sin(x)} \quad (10)$$

and  $V$  is the potential, which is the scattering potential for an electron propagating through the atomic wire with a dimer impurity (see Figure 5), that is:

$$V = 2\beta \gamma(|0\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle 0|) \quad (11)$$

whence,  $\beta$  is the bond energy,  $z_{0,1} = (\alpha_{0,1} - \alpha)/2\beta$  and  $\gamma = (\beta_{01} - \beta)/2\beta$  are the reduced site and bond energy, respectively, and  $|0\rangle, |1\rangle$  are the wave function states on those sites, as illustrated in figure 5.



**Figure 5.** Scattering potential for an electron propagating through the atomic wire

For a free particle entering the system, equation (9) can be rewritten as:

$$\tau e^{ikx} = e^{ikx} + \sum_{l,m} \frac{ie^{i|n-l|x}}{2\beta\sin(x)} V(l,m)\psi_m(x) \quad (12)$$

with  $\tau$  being the transmission coefficient. Solving (12) for the transmittance  $T = |\tau|^2$  yields:

$$T = \frac{(1+2\gamma)^2(4-X^2)}{(1-2Q)^2(4-X^2)+4(P-QX)^2} \quad (13)$$

where

$$P = z_0 + z_1 \quad (14)$$

$$Q = z_0z_1 - \gamma - \gamma^2 \quad (15)$$

With (13) we can obtain the  $T(E)$  profiles. For that, we may set the particular dimensionless values for the atomic sites of  $\alpha_b = \alpha_z = 0$ , the bond energies  $\beta = -0.25$  and  $\beta^{(z)} = 2\beta = -0.5$ , this being noted in experiments: base-sugar bond energy doubles base-base bond energy [4], and a bandwidth of  $E = [-4\beta, 4\beta]$ .

### 2.3 Current through the system

The current  $I$  can be calculated with [8]:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E)[f_L(E) - f_R(E)]dE \quad (16)$$

Here,  $T(E)$  is the Transmission-Energy profile for a 30-base pair DNA wire,  $f_{L/R}(E) = \{exp$  is the Fermi function,  $h$  and  $e$  are the Planck constant and the electron charge, respectively. The room temperature is set  $k_B T = 26meV$  to make resemblance with the experiment [4].  $\mu_L$  and  $\mu_R$  are the electrochemical potentials of the electrodes, given by [8]  $\mu_L = E_f + (1+k)eV$  and  $\mu_R = E_f - keV$ , where  $E_f$  and  $V$  are the equilibrium Fermi energy and the applied voltage, respectively. The parameter  $k$  describes how the applied voltage is divided across the electrodes and the molecule. We then set the parameters of the system to real experimental values [5]:  $\beta = -0.37eV$ ,  $\beta^{(z)} = -0.74eV$ ,  $\alpha_b = \alpha_z = 0$ , a fixed Fermi energy  $E_f = 2.12eV$ , and  $k = 2/5$  instead of  $1/2$  or  $1/3$  of other works [1].

### 3. Results

In figure 6 and 7 are presented the  $T(E)$  profiles of 2,3,4 and 10 base pair chains.

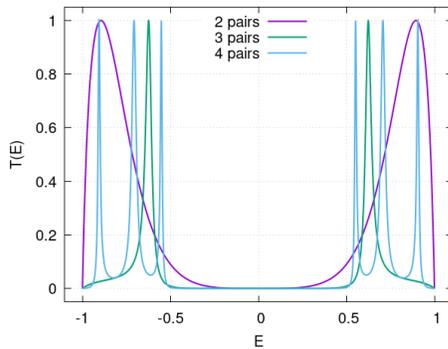


Figure 6. Transmission through 2, 3 and 4 base pairs

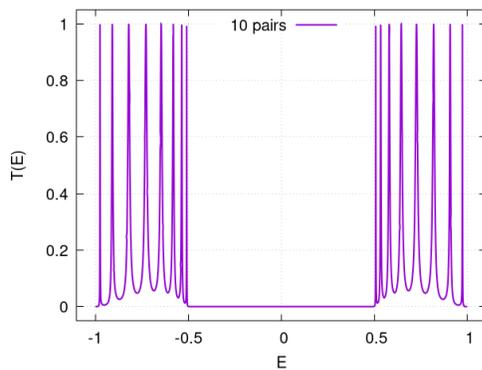
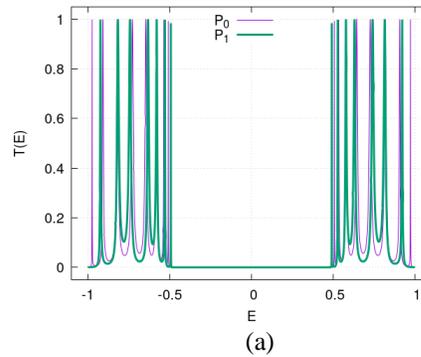
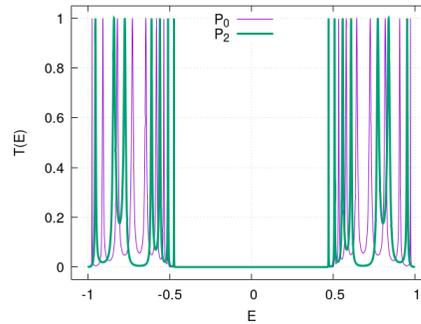


Figure 7. Transmission through 10 base pairs

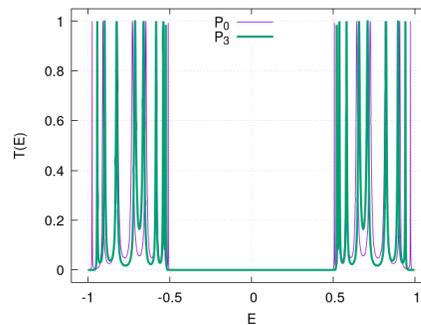
We see from the former a well-defined gap for energies between  $-0.5$  and  $0.5$  where transport does not occur, and resonances ( $T = 1$ ) depending on the number of base pairs in the chain. This is important since it can be interpreted as a semiconductor, where a minimum of energy shall be applied for conduction to take place. Figure 8 shows different 10 base pairs  $T(E)$  plots where deformation profiles are applied, being:  $P_0$  is unperturbed,  $P_1: \kappa_1 = 1, \kappa_2 = 1.25, \kappa_3 = 1.25, \kappa_4 = 1$ , and  $P_2: \kappa_1 = 1.25, \kappa_2 = 1.5, \kappa_3 = 1.5, \kappa_4 = 1.25$ , representing an increment on the central part of the wire;  $P_3: \kappa_1 = 1, \kappa_2 = 0.75, \kappa_3 = 0.75, \kappa_4 = 1$  and  $P_4: \kappa_1 = 0.75, \kappa_2 = 0.5, \kappa_3 = 0.5, \kappa_4 = 0.75$ , representing a decrement on the central part of the wire. We see that gaps are generated between resonances, at low energies for the profiles  $P_1$  and  $P_2$ , and at higher for  $P_3$  and  $P_4$ .



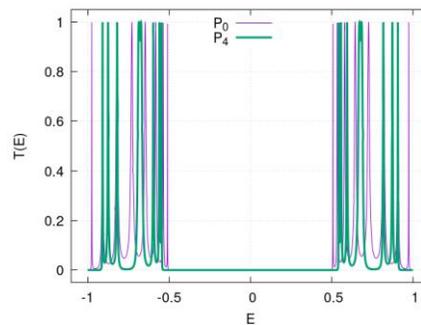
(a)



(b)



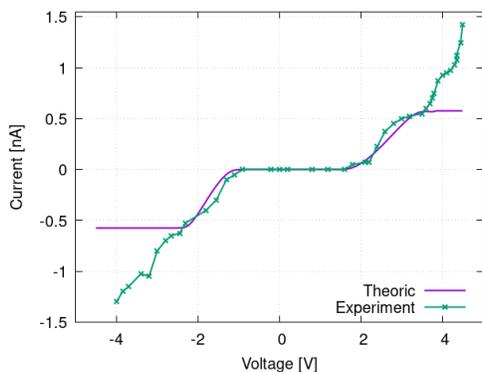
(c)



(d)

Figure 8. Transmission onto the deformation profile (a)  $P_1$ , (b)  $P_2$ , (c)  $P_3$ , (d)  $P_4$  in comparison with  $P_0$ .

Figure 9 shows the  $I - V$  curve for the theoretical result of (16) in comparison with the experimental data of Porath *et al* [4].



**Figure 9.** Current through a 30-base pair wire

The proposed model makes a well approximation within the gap interval, and then it saturates at high voltages. Saturation might be given by the short bandwidth utilized for first neighbors.

#### 4. Conclusions

We see that, for each added base pair resonances appear, and the gap is more defined. These results allow us to infer that, given a deformation on the system, there will be intervals where transmittance keeps its maximum value. These intervals are optimal for building molecular wires that, although deformed, can transport a desirable amount of charge. Also, where a gap will be generated, whose application may be as molecular sensors that can detect a resonance shift. The  $I - V$  curve makes a good resemblance with the experimental data. This shows the effectiveness of the model besides the simplification taken. Future work involves sequence engineering for building wires with different nitrogenous bases, exploring decoherence within the system and tight binding

for second neighbors.

#### Referencias

- [1] X. Li and Y. Yan, "Electrical transport through individual DNA molecules", *Applied Physics Letters*, vol 79, no. 14, pp. 2190-2192, 2001. <https://doi.org/10.1063/1.1407860>
- [2] S. Roche, "Sequence dependent DNA mediated conduction", *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 10, pp. 108101-108104, 2003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.108101>
- [3] K. Sulston and S. Davison, "Transmission of renormalized benzene circuits", 2015. arxiv: 1505.03808v1. <http://doi.org/10.4204/EPTCS.151.11>
- [4] D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries, and C. Dekker, "Direct measurement of electrical transport through DNA molecules", *Nature*, vol. 403, pp. 635-638, 2000. <https://doi.org/10.1038/35001029>
- [5] D. Klotsa, R. Römer, and M. Turner, "Electronic transport in DNA", *Biophysical Journal*, vol. 89, no. 4, pp. 2187-2198, 2005. <https://doi.org/10.1529/biophysj.105.064014>
- [6] X. Xiao, B. Xu, and N. Tao, "Measurement of single molecule conductance: Benzenedithiol and benzenedimethanethiol", *Nano Letters*, vol. 4, no. 2, pp. 267-271, 2003. <https://doi.org/10.1021/nl035000m>
- [7] S. Davison and M. Steslicka, *Basic Theory of Surface States*. Clarendon Press, 1992. <https://global.oup.com/academic/product/basic-theory-of-surface-states-9780198518969?cc=mx&lang=en&>
- [8] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1997. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805776>



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

*Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:*

*Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.*

[Resumen de licencia - Texto completo de la licencia](#)



# Estudio de propiedades fotofísicas de sensores del tipo bis-fluorofóricos y su aplicación en la detección de iones metálicos

## *Study of photophysical properties of bis-fluorophoreic type sensors and their application in the detection of metal ions*

Aguilar-Martínez Xiomara Elizabeth <sup>1</sup>, Martínez-Quiroz Marisela <sup>1-2</sup>, Oropeza-Guzmán Mercedes Teresita <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, CP 22500, Tijuana, Baja California, México

<sup>2</sup>CETYS Universidad, Centro de Innovación y Diseño, Escuela de Ingeniería Av. CETYS Universidad No. 4 Fracc. El Lago, CP 22210, Tijuana, Baja California, México.

**Autor de correspondencia:** Xiomara Elizabeth Aguilar-Martínez, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, CP 22500, Tijuana, Baja California, México. E-mail: [xiomaraeam@gmail.com](mailto:xiomaraeam@gmail.com). ORCID: 0000-0001-5238-9351.

**Recibido:** 12 de Abril del 2019    **Aceptado:** 25 de Septiembre del 2019    **Publicado:** 30 de Septiembre del 2019

**Resumen.** - Las ciudades industrializadas como Tijuana desechan gran cantidad de agua con contenido de elementos metálico, resultado de los subproductos, que representan un riesgo para la salud. Una alternativa propuesta es el uso de sensores químicos basados en diferentes mecanismos. El enfoque de este proyecto es el estudio de macromoléculas bis-o-aminobenzamida, como sensores selectores de iones metálicos con aplicación en el tratamiento de aguas residuales. Se estudió una serie de cinco compuestos bis-o-aminobenzamidas como sensores químicos capaces de seleccionar y coordinar con metales disueltos en el agua, además de poder remover estos metales en presencia del coagulante natural Pectina la cual fue extraída de la penca del nopal. Para ello se preparó distintas concentraciones de los cinco compuestos, se seleccionó la más adecuada para los análisis y se puso en contacto con soluciones de distintos iones. Los compuestos y su coordinación fueron evaluados por espectroscopias de fluorescencia, UV-Visible y potencial Zeta. Además, se obtuvo micrografías SEM a la remoción obtenida. Los cinco sensores evaluados presentan distintas intensidades de fluorescencia, al estar en contacto con algunos iones metálicos se formaba una coordinación que abate la emisión de fluorescencia. Se estudiaron las propiedades fluorescentes en solución variando la concentración de ligando y se realizó el estudio de su interacción con diferentes metales de interés ambiental. Se determinó la influencia de la naturaleza de la cadena central de interconexión en las propiedades fluorescentes de la biblioteca estudiada. Estos ligandos presentan características fluorescentes interesantes, lo que les confiere un valor potencial como sensores para metales, presentando una sensibilidad para el ion  $\text{Cu}^{+2}$  en todos los casos.

**Palabras clave:** Sensor; Fluorofórico; Iones; Metales; Agua.

**Abstract.** - Industrialized cities like Tijuana dispose of a large amount of water with metallic elements content, as a result of by-products, which represent a health risk. A proposed alternative is the use of chemical sensors based on different mechanisms. The focus of this project is the study of bis-o-aminobenzamide macromolecules, as metal ion selector sensors with application in wastewater treatment. A series of five bis-o-aminobenzamide compounds were studied as chemical sensors capable of selecting and coordinating with metals dissolved in water, in addition to being able to remove these metals in the presence of the natural coagulant Pectin, which was extracted from the penca of the nopal. For this, different concentrations of the five compounds were prepared, the most suitable for the analyzes was selected and it was contacted with solutions of different ions. The compounds and their coordination were evaluated by fluorescence, UV-Visible and Zeta potential spectroscopies. In addition, SEM micrographs were obtained upon removal obtained. The five sensors evaluated have different fluorescence intensities. When in contact with some metal ions, a coordination was formed that reduces the emission of fluorescence. Fluorescent properties in solution were studied by varying the concentration of ligand and the study of its interaction with different metals of environmental interest was carried out. The influence of the nature of the central chain of interconnection on the fluorescent properties of the studied library was determined. These ligands have interesting fluorescent characteristics, which gives them a potential value as sensors for metals, presenting a sensitivity for the  $\text{Cu}^{+2}$  ion in all cases.

**Keywords:** Sensor; Fluorophore; Ions; Metals; Water.



## 1. Introducción

El mundo en que habitamos ha sufrido diversos cambios con el paso de los años de su existencia, pero sin duda el cambio más notable y peligroso en los últimos años es el deterioro de los recursos naturales debido a la contaminación. Se le conoce como contaminación a la agregación de agentes externos a un medio, causando daños o poniendo en peligro el bienestar de los seres vivos del entorno. [1] La mayoría de la contaminación ya sea orgánica o inorgánica del medio ambiente tiene como destino final cuerpos de agua. Las principales fuentes de contaminación en las grandes ciudades son derivadas de la actividad industrial, las cuales añaden al agua residual subproductos de los procesos necesarios para la elaboración de sus productos o servicios. [2]

La contaminación del agua es un problema grave en la ciudad de Tijuana, además que se le suma la escasez del recurso hídrico debido a la sobrepoblación que va en constante aumento por el flujo migratorio del sur de la República Mexicana y del sur del continente. Lamentablemente la ciudad cuenta con un uso restringido de agua la cual es abastecida por la presa Abelardo Rodríguez. Una alternativa latente es el agua de reúso, la cual ya está implementada en la ciudad, con poca aceptación por parte de la población. El proyecto más conocido en la ciudad es el de Agua Morada, el cual recibe este nombre debido al color de la tubería de descarga de color Morado. [3] El agua de reúso del proyecto Morado cumple con la NOM-003-SEMARNAT-1997 la cual regula la calidad del agua de reúso en las formas de contacto directo e indirecto con el ser humano; sin embargo, el alcance de esta agua es solo para su uso industrial, en la construcción o para irrigación. En Tijuana del 100% del agua tratada solo el 21.3% cumple con las características del proyecto Morado, del cual sólo el 30% se rehúsa. [4]

Sin duda, la importancia y aceptación del agua de reúso es muy pobre. Por lo que en los últimos años surge un interés por encontrar nuevas alternativas para el tratamiento de agua que mejore la calidad de la misma, ampliando su aplicación. Además de que sea una alternativa económica y amigable con el ambiente. Debido al gran número de industrias en la ciudad una buena alternativa es aplicar un tratamiento eficiente en la eliminación de metales pesados en los desechos hídricos de las mismas antes de su liberación al alcantarillado, esto aseguraría un aligeramiento considerable de carga inorgánica al agua residual, la cual será tratada posteriormente. Para la industria es de suma importancia este aspecto, puesto que el agua que drenan en los alcantarillados debe tener ciertas características según la NOM-001-ECOL-1996, para ello se puede aprovechar este tratamiento previo para eliminar el contenido metálico. [4]

En la literatura se encuentra reportado el estudio de nuevos materiales que eliminan selectivamente contenido metálico. Los sensores químicos son capaces de detectar y eliminar metales pesados presentes en el agua. De forma general, haciendo referencia al significado del término “sensor”, se puede decir que un sensor para especies químicas es un dispositivo de transducción de la magnitud de un fenómeno químico que está ocurriendo en su entorno en una señal física medible, proporcionando de forma directa, continua y reversible, información química de su entorno. En particular, un sensor químico está formado de dos partes, un elemento de reconocimiento molecular que interactúa selectivamente con un determinado componente de la muestra y un elemento instrumental formado por un transductor el cual transforma la señal producida cuando reconoce la molécula en una propiedad observable. El transductor convierte las señales primarias de reconocimiento en señales secundarias de campo eléctrico. [5] [6]



La investigación y desarrollo de los sensores químicos están dirigidos a la obtención de receptores cada vez más selectivos de iones y moléculas, sobresaliendo los sistemas fotosensibles para los sensores a tratar. Uno de los mecanismos de la síntesis de quimio-sensores es la transferencia electrónica “PET” (por sus siglas en inglés “Photoinduced electron transfer”) para compuestos iónicos y no iónicos que contienen grupos fluoróforos [7]. Se encuentran reportes sobre el estudio de las propiedades fluorescentes de derivados de bis-*o*-aminobenzamida, Qin-chao Xu y colaboradores realizaron un estudio sobre la formación de complejos de coordinación con iones  $Zn^{+2}$ . Sintetizaron un compuesto utilizando 2-aminobenzamida, *N,N*-bis (2-piridilmetil) etilendiamina (BPEA), amida en forma de quelato y carbazol como un fluoróforo (Figura 1); se basaron en el interruptor molecular “ON-OFF-ON”. Se realizaron estudios con metales de transición obteniendo mejores resultados para  $Zn^{+2}$ . La molécula 4 o 5-isoACBA presenta una alta intensidad de fluorescencia y al coordinarse

con  $Zn^{+2}$  la intensidad disminuye, sin embargo, al entrar en contacto con PPI ( $P_2O_7^{4-}$ ) la fluorescencia de nuevo aumenta como se muestra en el Esquema 1.

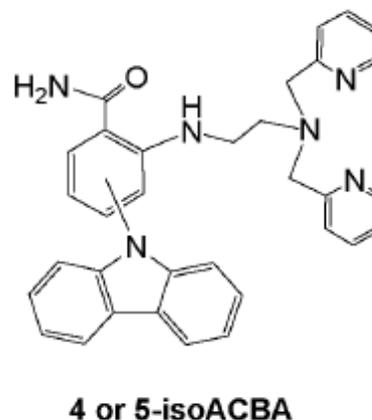
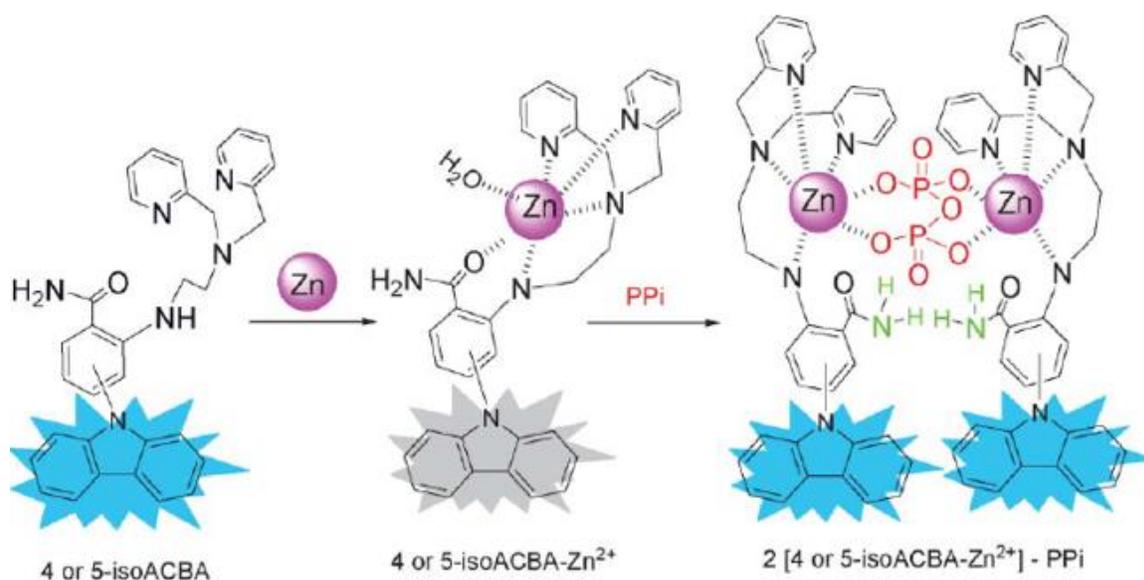


Figura 1. Compuesto sintetizado derivado de 2-aminobenzamida [7].



Esquema 1. Representación sistemática de interruptor “ON-OFF-ON” [7].



Los compuestos fueron caracterizados por espectroscopia de fluorescencia y UV-visible, se realizaron titulaciones de 0 a 1.5 equivalentes con el metal de interés. El ion  $Zn^{+2}$  presentó mayor respuesta en contacto con las moléculas estudiadas y se demostró que la intensidad de fluorescencia está relacionada con la concentración de  $Zn^{+2}$  presente en la muestra cómo se puede observar en la gráfica presentada en la Figura 2.

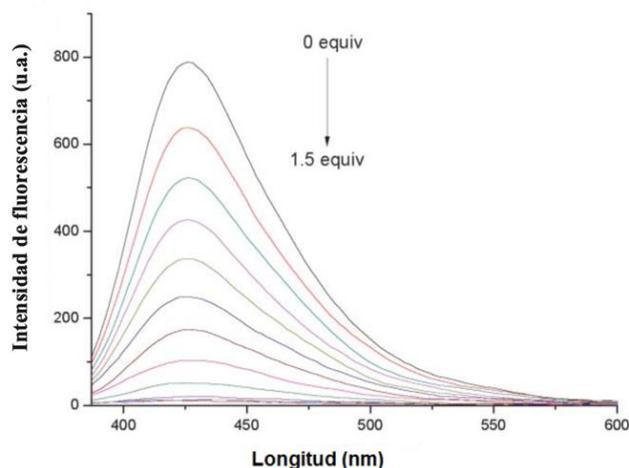


Figura 2. Titulación de 4 o 5-isoACBA con  $Zn^{+2}$  [7].

El compuesto 4 o 5-isoACBA resultó sensible para otros metales los cuales serán motivo de estudios posteriores (Figura 3). [8]

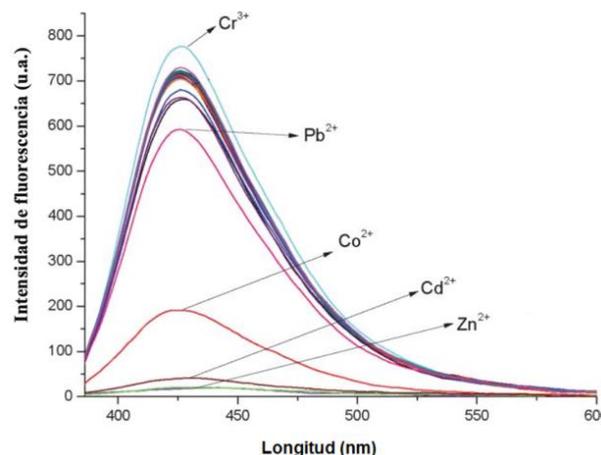


Figura 3. Comparación de disminución de intensidad con distintos metales [7].

Ribero y colaboradores sintetizaron cuatro compuestos *N*-alquil-bis-*o*-aminobenzamida con longitud distinta en la cadena alquílica central ( $N = 1, 2, 4, 6$ ) dichos compuestos fueron soportados en una resina de Merrifield y se realizaron estudios con los iones  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$  y  $Mg^{+2}$ . Los compuestos *N*-alquil-bis-*o*-aminobenzamida presentan alta intensidad de fluorescencia (Figura 4).

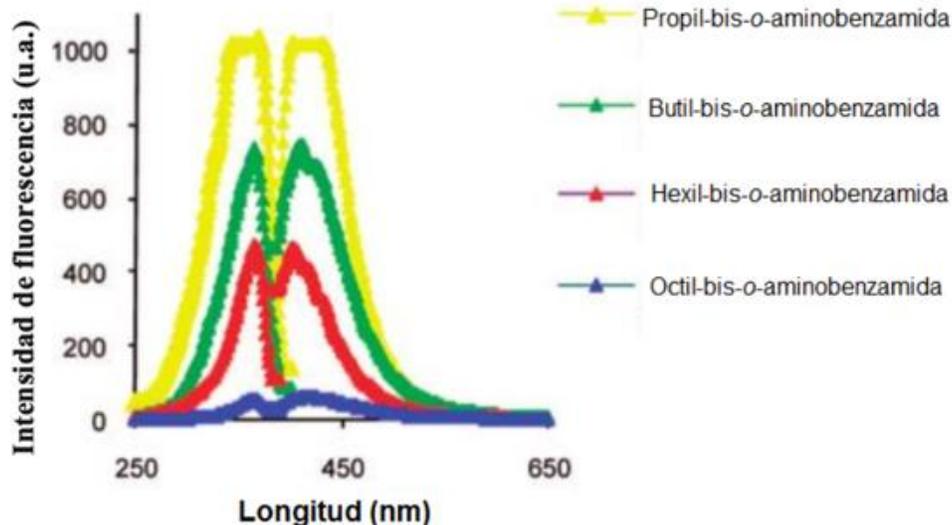
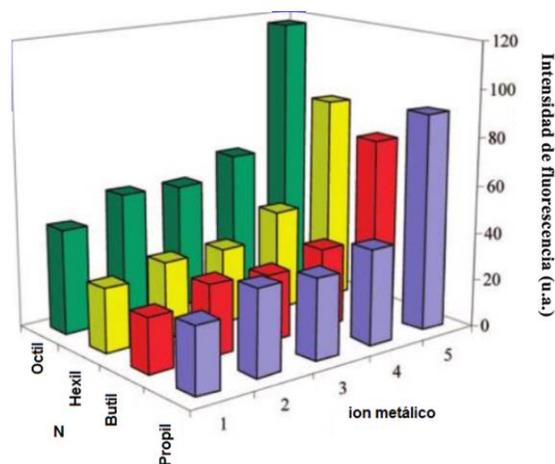


Figura 4. Intensidad de fluorescencia de los compuestos *N*-alquil-bis-*o*-aminobenzamida [9].

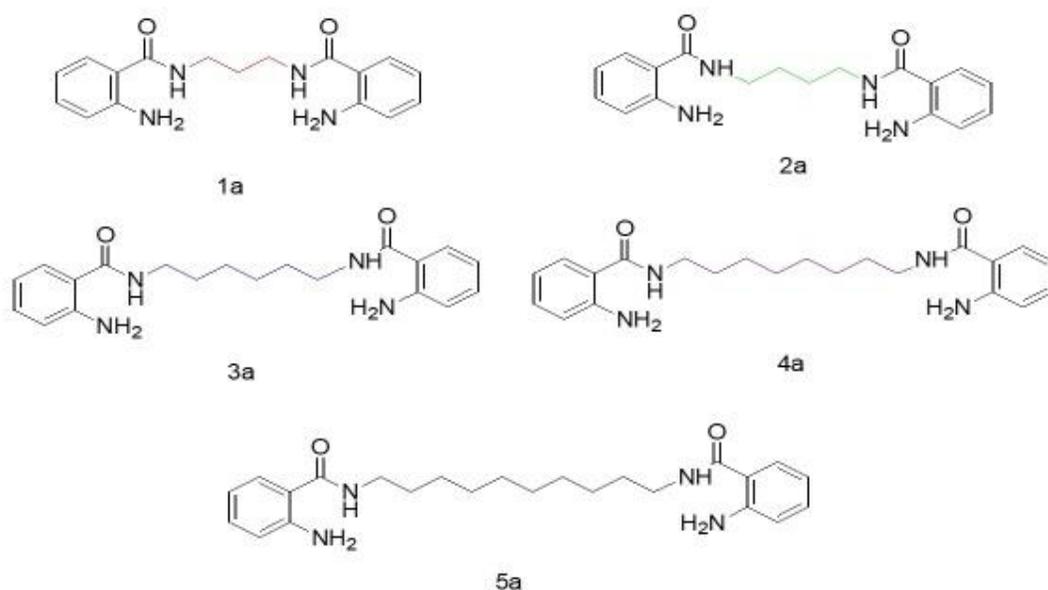


Por medio de titulación con 125  $\mu\text{L}$  de los iones metálicos se determinó que se formaban complejos disminuyendo la intensidad de emisión de fluorescencia de los compuestos estudiados. En la Figura 5 se muestra la disminución de intensidad de los compuestos con diferentes iones metálicos. [9]



**Figura 5** Intensidad de fluorescencia de N = 1, 2, 6, 8. Detección sobre formación de complejos de iones metálicos: (1) litio, (2) sodio, (3) potasio, (4) calcio, (5) de magnesio. Una porción 125  $\mu\text{L}$  de ion metálico 1 M [9].

Por lo antes mencionado y al contar con la síntesis [10], [11] y los estudios anteriormente realizados con N-alkil-bis-o-aminobenzamidas (BOAB) es necesario realizar estudios de dichos compuestos en presencia de iones metálicos de interés ambiental. En el presente trabajo se estudiaron cinco compuestos BOAB (Figura 6) [12] con distinto espaciador intermedio en presencia de los iones metálicos  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$ .



**Figura 6.** Derivados de N-alkil-bis-o-aminobenzamida.



## 2. Metodología

### 2.1. Reactivos

Penca de Nopal, hidróxido de sodio (NaOH), hexametáfosfato de sodio ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>, ácido clorhídrico (HCl), ETOH, agua destilada, 1a, 2a, 3a, 4a, 5a,  $\text{X}(\text{ClO}_4)_2$  donde X = Ni, Hg, Pb, Zn, Cd y Cu.

### 2.2. Extracción de pectina del nopal

Para la extracción de pectina utilizando pencas de nopal se siguió el método descrito por Cárdenas y colaboradores. [13] Se lavó con agua destilada las pencas de nopal ya sin espinas. Se cortó en cuadros aproximados de un centímetro cuadrado. Los cuadros de nopal se suspendieron en agua por 20 minutos a 85 °C, transcurrido el tiempo se neutralizó el pH y se retiró el agua con ayuda de un colador. Se suspendió el residuo sólido en NaOH 50 mM y 7.5 g/L de ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> y se mezcló continuamente por una hora. Se filtró el extracto y se recuperó el sobrenadante, se ajustó el pH a 2 con HCl y se mantuvo a 5 °C por 24 horas. Se recuperó el precipitado centrifugando 15 minutos, el precipitado se volvió a disolver en agua destilada y se ajusta el pH a 8 con NaOH y se vuelve a centrifugar. Se colocó el precipitado en ETOH al 50% y se centrifugó una vez más. Se hacen lavados con distintas fracciones de ETOH y agua destilada, se deja secar.

### 2.3. Soluciones acuosas de los compuestos BOAB e iones metálicos.

Se preparó una solución acuosa  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-6}$  M de los compuestos 1a, 2a, 3a, 4a y 5a. La concentración de las soluciones acuosas de los compuestos metálicos  $\text{X}(\text{ClO}_4)_2$  donde X = Hg, Cd, Pb, Cu, Fe, fue de  $1 \times 10^{-3}$  M. Se eligió realizar los análisis con una concentración de  $1 \times 10^{-5}$  M para los compuestos BOAB contra  $1 \times 10^{-3}$  M, ya que se estableció como mejor condición de acuerdo a trabajos previos.

### 2.4. Estudio de las propiedades de los compuestos BOAB por espectroscopia de UV-Vis, fluorescencia

Se colocó 3 mL de cada una de las soluciones de BOAB por separado para su medición en una celda de cuarzo de un centímetro de paso óptico, se colocó la celda en el equipo de ultravioleta y fluorescencia respectivamente, se procedió a realizar la medición.

### 2.5. Formación de complejos en solución mediante espectroscopia

Se colocó 3 mL de cada uno de los compuestos BOAB por separado en una celda de cuarzo de un centímetro de paso óptico y se realizaron titulaciones añadiendo alícuotas de 6  $\mu\text{L}$  de la solución del ion seleccionado. La celda se dejó en agitación durante tres minutos antes de cada medición en el espectrofotómetro de UV-Vis y fluorescencia respectivamente.

### 2.6. Estudio de interferencia por medio de espectroscopia de fluorescencia de los compuestos BOAB

En una celda de un centímetro de paso óptico se colocaron 3 mL del compuesto BOAB a evaluar y 45  $\mu\text{L}$  de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  más 45  $\mu\text{L}$  de  $\text{X}(\text{ClO}_4)_2$  donde X = Ni, Hg, Pb, Zn y Cd uno a la vez por pruebas separadas. Se agito durante 3 minutos y después se leyó en el espectrofotómetro de fluorescencia. El procedimiento se repitió hasta tener combinación de todos los compuestos más  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  y todos los percloratos. [14]

### 2.7. Estudios de Potencial Zeta

El primer estudio se realizó analizando el potencial Zeta respecto a pH de cada uno de los compuestos BOAB. Después se realizaron titulaciones agregando 10 mL de compuesto BOAB a evaluar en la celda y posteriormente se



añadió alícuotas hasta llegar a 200  $\mu\text{L}$  de la solución del ion seleccionado. Se utilizó un analizador de Potencial Zeta (Stabino) para realizar la medición con un pistón 0.2  $\mu\text{m}$ .

### 2.8. Estudios de floculación con pectina en muestra de complejo metal – 1a

Debido a los buenos resultados obtenidos en los estudios anteriores se seleccionó al compuesto 1a para la realización de este estudio. Se preparó una solución del compuesto 1a al 0.05% en peso y una solución 0.1% en peso de  $\text{X}(\text{ClO}_4)_2$  donde  $\text{X} = \text{Ni}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Cd}$  y  $\text{Cu}$ . Se puso en agitación 5 mL del compuesto 1a y 2.5 mL de  $\text{X}(\text{ClO}_4)_2$  se añadieron alícuotas de 500  $\mu\text{L}$  de pectina disuelta en agua, cada 3 min hasta observar precipitación.

### 2.9. Estudios por microscopía electrónica de barrido

El precipitado obtenido en el estudio de floculación del complejo con pectina se liofilizó y se leyó en un microscopio electrónico de barrido (SEM).

## 3. Resultados y Discusiones

En la Figura 15 se muestra el espectro de infrarrojo de pectina la cual fue extraída de la penca del nopal, la estructura de la pectina tiene solo dos unidades de repetición, de esta solamente la posición del carboxilo varia. Las señales de las vibraciones de los enlaces que se encuentran en el espectro son OH a  $3314\text{ cm}^{-1}$ , CH en  $2917\text{ cm}^{-1}$ , las vibraciones de los enlaces de los carboxilos se encuentran entre los  $1615 - 1100\text{ cm}^{-1}$ , por último, a  $900-700\text{ cm}^{-1}$  se asignó al anillo aromático. [15]

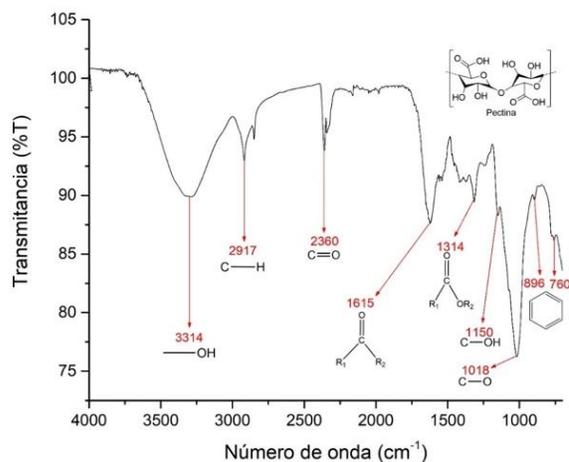
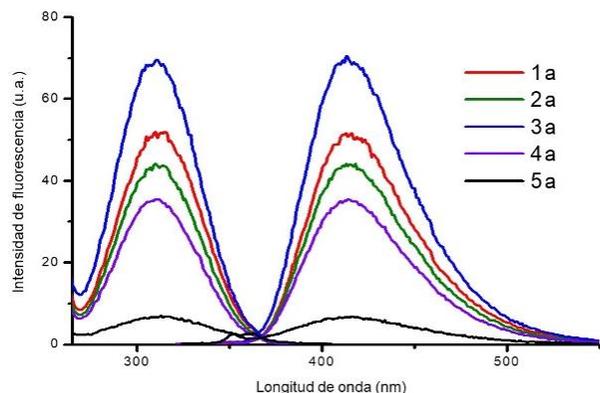


Figura 7. Espectro de FTIR de pectina producto de extracción de la penca de nopal.

Los derivados BOAB en solución acuosa presentan fluorescencia como se muestra en la Figura 8, la intensidad depende del largo de su cadena espaciadora. La excitación y emisión se encuentran a la misma longitud de onda en 312 y 413 nm respectivamente. Esta característica fluorescente en los derivados BOAB se le atribuye al sustituyente amino presente en sus estructuras. El compuesto 3a que presenta una cadena espaciadora de seis carbonos es el que presenta mayor fluorescencia en comparación con los demás compuestos estudiados, esto se le atribuye a la rigidez de estructura además una mayor velocidad de conversión interna. Los compuestos 4a y 5a muestran una menor intensidad al tener una cadena de carbonos espaciadora mayor confiriéndoles más flexibilidad. El orden de intensidad de fluorescencia que presentan los compuestos BOAB es la siguiente:  $3a > 1a > 2a > 4a > 5a$ . [16]



**Figura 8.** Espectro de Fluorescencias de los compuestos 1a – 5a [ $1 \times 10^{-5}$  M] en solución acuosa a un pH de 5.4.

El rendimiento cuántico es una relación entre el número de moléculas que emiten radiación con respecto al número de moléculas excitadas. Bajo ciertas condiciones, las moléculas presentan fluorescencia, entre más fluorescentes sean más se aproximan a la unidad. La determinación de los compuestos BOAB se determinaron a una concentración de  $1 \times 10^{-5}$  M en solución acuosa mediante la siguiente ecuación:

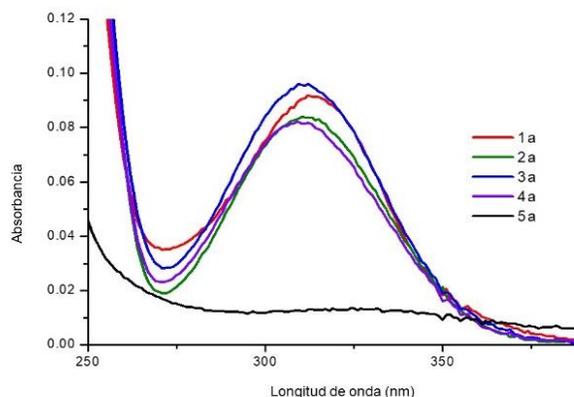
$$\Phi_F = \Phi_R \left[ \frac{Int \ AR \ n^2}{Int_R \ An^2_R} \right]$$

Donde:  $\Phi_F$  es el rendimiento cuántico del compuesto a evaluar, *Int* es el área bajo la curva del pico de emisión, *A* es la longitud de onda de la absorbancia del pico de excitación, y *n* es el índice de refracción de la muestra. El subíndice R denota los valores de la sustancia de referencia. El mayor rendimiento cuántico pertenece al compuesto 3a ( $\Phi_F = 0.0315$ ) que en análisis anteriores fue el que presentó mayor intensidad de fluorescencia.

**Tabla 1.** Rendimientos cuánticos de los compuestos BOAB

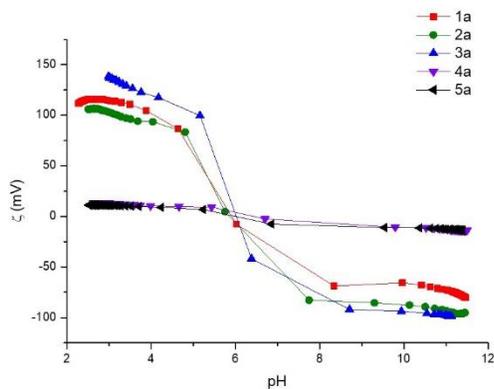
BOAB	$\Phi_F$
1a	0.0026
2a	0.0023
3a	0.0315
4a	0.0015
5a	0.0049

Como complemento de los estudios de fluorescencia se obtuvieron los espectros de UV-Vis en el cual se puede comprobar las propiedades foto-físicas. En la Figura 9 se muestra el espectro de absorbancia de los compuestos, los cuales aparecen en el mismo orden de intensidad que el espectro de Fluorescencia  $3a > 1a > 2a > 4a > 5a$ .



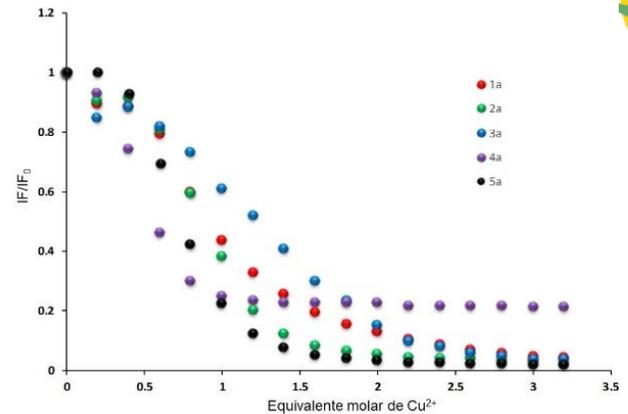
**Figura 9.** Espectro de Absorbancia de los compuestos 1a – 5a [ $1 \times 10^{-5}$  M] en solución acuosa a un pH de 5.4.

El pH representa un efecto importante sobre el Potencial Zeta, los compuestos fueron estudiados en un intervalo de pH de 2 – 12. En la Figura 10 se muestran los datos obtenidos en el análisis los cuales se agrupan en dos, los compuestos 1a, 2a, 3a, y 4a, 5a. El primer grupo presentan un cambio de carga de positivo a negativo (punto isoeléctrico) a pH 6, mientras que el segundo grupo presenta el punto isoeléctrico a pH 7. El cambio de carga respecto al pH depende de la longitud de la cadena central de carbonos en cada uno de los compuestos. Cuando los compuestos se encuentran en pH ácido, mantienen una carga superficial positiva, mientras que cuando se tiene en pH básico mantienen una carga superficial negativa. Esta característica que presentan estos compuestos estudiados favorece la formación de complejos, presentando buena interacción en iones metálicos.



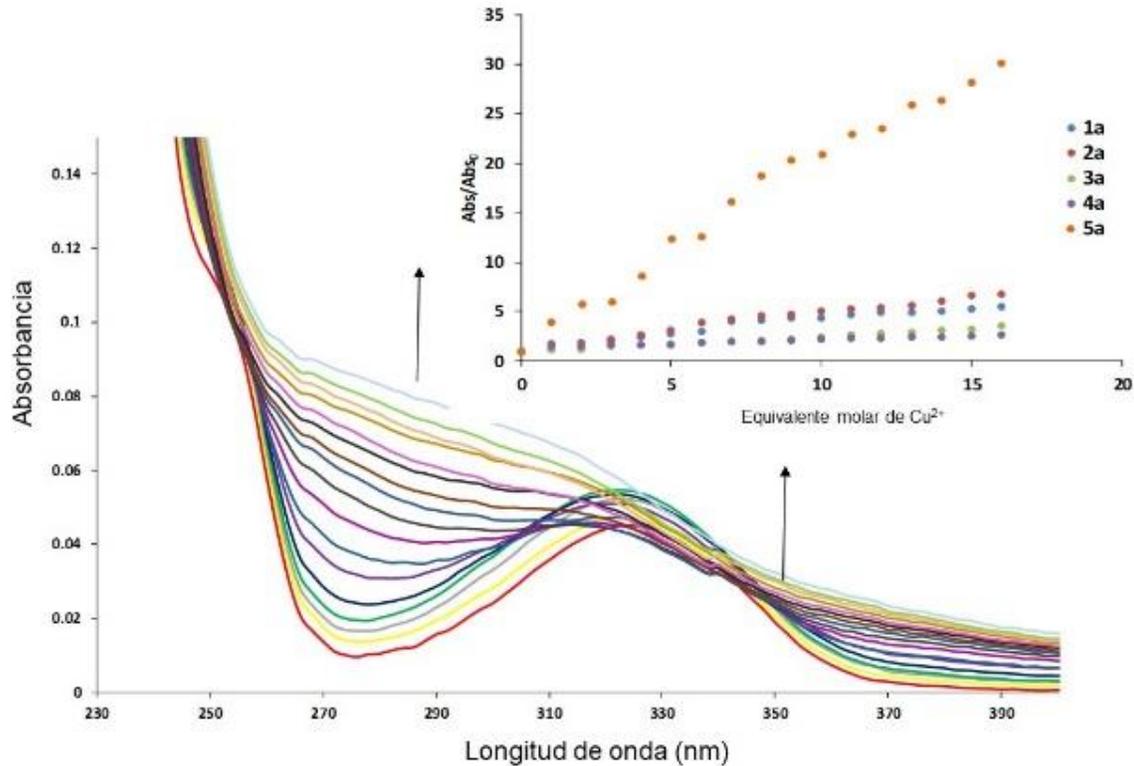
**Figura 10.** Perfil de Potencial Zeta (mV) contra pH de los compuestos 1a – 5a [ $1 \times 10^{-5}$  M] en solución acuosa.

Para evaluar la capacidad de reconocimiento para su aplicación como sensores de los compuestos 1a – 5a, se obtuvieron los correspondientes perfiles de fluorescencia relativa en solución acuosa. En la Figura 11 se muestra la respuesta fluorescente de los compuestos en presencia de los iones metálicos agregados. Los iones utilizados para este estudio fueron  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ . Estos iones metálicos causaron mínima variación en la intensidad de fluorescencia de los compuestos a excepción del ion  $\text{Cu}^{+2}$ , el cual logro abatir la fluorescencia casi por completo, como se observa en la Figura 11.



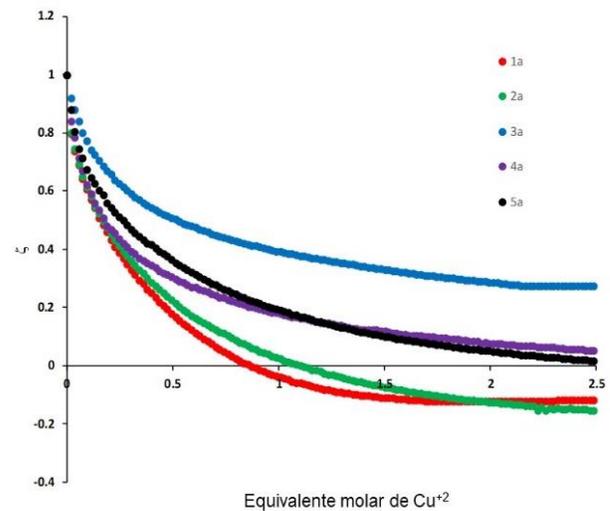
**Figura 11.** Perfiles de Fluorescencia relativa obtenida con  $\text{Cu}^{+2}$  [ $1 \times 10^{-3}$  M] y los compuestos 1a – 5a [ $1 \times 10^{-5}$  M] en solución acuosa,  $\lambda_{\text{ex}} = 312$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 413$  nm.

Esto se atribuye a que en la molécula de los compuestos estudiados se encuentra un grupo benceno el cual tiene afinidad por los metales alcalinotérreos y los grupos aminos presentan afinidad por los metales de transición. En la Figura 12 se muestra el espectro de UV-Vis de las titulaciones de los compuestos BOAB [ $1 \times 10^{-5}$ ] con  $\text{Cu}^{+2}$  [ $1 \times 10^{-3}$ ] donde se observa la aparición de una nueva banda y su posterior aumento. El compuesto 5a es el que la aparición de esta nueva banda es más evidente, así como el aumento de la misma, esto nos indica la formación de un complejo mediante una coordinación entre compuesto 5a y el ion  $\text{Cu}^{+2}$ . [17]



**Figura 12.** Espectro UV-Vis obtenida de la titulación de los compuestos 5a [ $1 \times 10^{-5}$  M] con  $\text{Cu}^{+2}$  [ $1 \times 10^{-3}$  M] en solución acuosa, en conjunto con los perfiles de absorbancia normalizada,  $\lambda = 316$  nm.

En los análisis de Potencial Zeta de los compuestos BOAB frente a los iones metálicos se realizó una titulación, donde el cambio más significativo nuevamente es en presencia del ion  $\text{Cu}^{+2}$ . En presencia del ion  $\text{Cu}^{+2}$  a distintas concentraciones los compuestos BOAB presentan un Potencial Zeta distinto. Los compuestos 1a y 2a pasan por el punto isoeléctrico un equivalente y continúan disminuyendo su carga hasta que se saturan y se mantienen, mientras que los compuestos 4a y 5a llegan a su punto isoeléctrico a 2.5 equivalentes. El compuesto 3a llega a su saturación después de los 2 equivalentes sin llegar a su punto isoeléctrico como se muestra en la Figura 13.

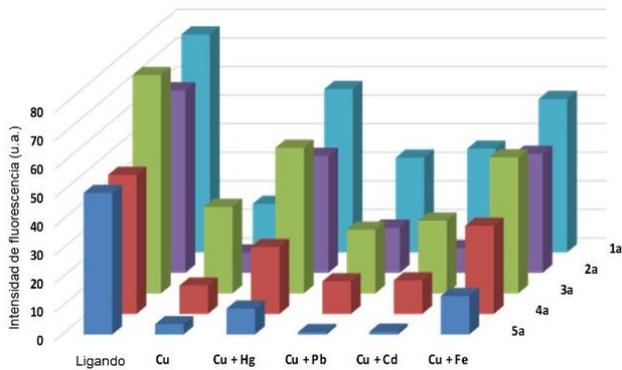


**Figura 13.** Perfil normalizado de Potencial Zeta obtenido de la titulación de los compuestos BOAB [ $1 \times 10^{-5}$  M] con  $\text{Cu}^{+2}$  [ $1 \times 10^{-3}$  M].

Se realizó un estudio de competición de especies para observar el comportamiento de los compuestos BOAB en presencia de más de un ion

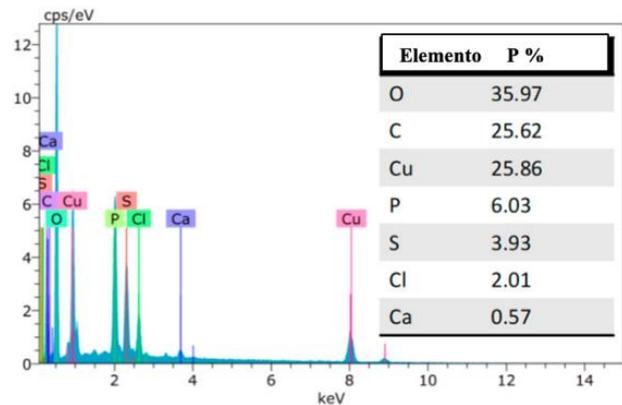
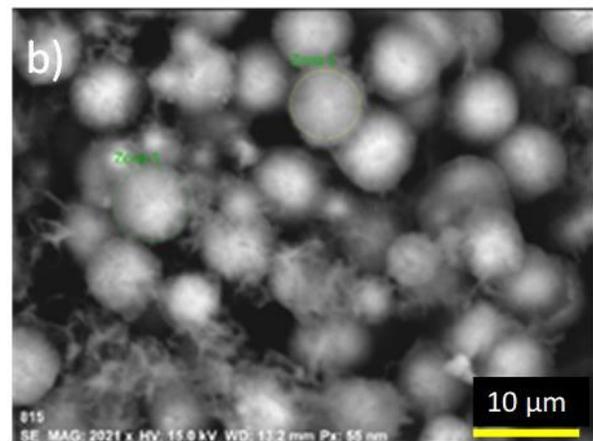
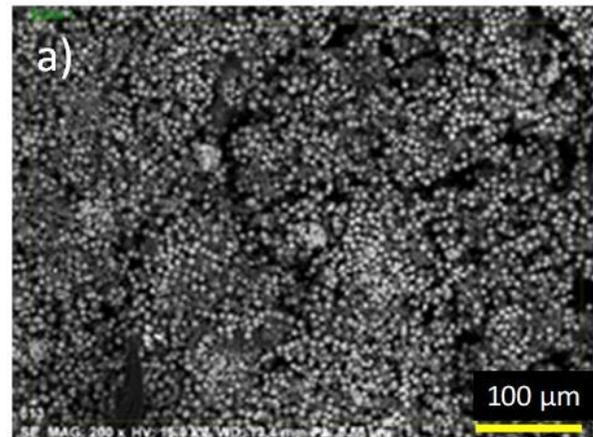


metálico y fijar su selectividad. En la Figura 14 se muestra los resultados obtenidos de los compuestos BOAB, los compuestos BOAB en presencia de  $\text{Cu}^{+2}$ , y los resultados obtenidos de los compuestos BOAB en presencia de  $\text{Cu}^{+2}$  y otro ion metálico. Se observa el abatimiento de la fluorescencia en presencia de  $\text{Cu}^{+2}$  sin importar si existe otro ion metálico en el medio el cual fue estudiado con anterioridad y no mostro modificación significativa en la fluorescencia. Esto nos indica que los compuestos BOAB tienen preferencia por el ion  $\text{Cu}^{+2}$ , lo que le confiere el carácter de sensor químico selectivo de este ion metálico.



**Figura 14.** Perfil de intensidad de Fluorescencia de los compuestos BOAB [ $1 \times 10^{-5}$  M] en solución en presencia de iones metálicos [ $1 \times 10^{-3}$  M].

Debido a los resultados obtenidos en los análisis mencionados anteriormente se realizó una solución del compuesto 1a y  $\text{Cu}^{+2}$  y se mantuvo en agitación, posteriormente se añadió pectina extraída de la penca de nopal y se formó un precipitado el cual fue separado y analizado, en micrografía SEM se observa la formación de esferitas de proporciones similares aproximadamente de un diámetro de  $8 \mu\text{m}$  las cuales se confirmó en EDS que se trata de cobre.



**Figura 15.** Imagen SEM-EDS del complejo 1a-Cu, escala: (a)  $100 \mu\text{m}$  y (b)  $10 \mu\text{m}$ .

#### 4. Conclusiones

Los compuestos BOAB son altamente coordinables y separables con iones de interés ambiental, dándoles aplicación en el tratamiento



de agua. Los análisis de Potencial Zeta convalidados con fluorescencia y UV-Vis son excelentes para el estudio de propiedades foto-físicas. La longitud de la cadena central tiene un papel importante en la coordinación con los iones metálicos, así como en la intensidad de fluorescencia emitida por los compuestos BOAB. Se demostró una alta selectividad de los compuestos BOAB estudiados hacia el ion metálico  $\text{Cu}^{+2}$  lo que le confiere carácter para ser un excelente sensor químico selectivo, que en presencia de un coagulante natural como la pectina es posible separar este ion de la solución.

## 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Red Temática de Química Supramolecular (CONACyT Beca No. 281251), a la Universidad Autónoma de Baja California y al Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico de Tijuana.

## Referencias

- [1] Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos [WWAP], "El agua en un mundo en constante cambio. El 3er Informe sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo.," p. 16, 2009. [http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/display-single-publication/news/water\\_in\\_a\\_changing\\_world/](http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/display-single-publication/news/water_in_a_changing_world/)
- [2] Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento: Guía para el control de descargas a los sistemas de Alcantarillado urbano o municipal. 2007. <https://files.conagua.gob.mx/conagua/mapas/SG-APDS-1-15-Libro31.pdf>
- [3] J. Garrigos, "El poder del agua morada," Rev. Ing., vol. 28, pp. 141-150, 2011.
- [4] R. C. y P. S. de CV, "Plan Integral de Saneamiento y Reúso del Agua en Tijuana y Playas De Rosarito, en el Estado de Baja California," 2017. [https://www.cespt.gob.mx/Documentos/Transparencia/Art\\_81/81\\_41/41\\_03\\_2018\\_ResumenEstudioSaneamiento.pdf](https://www.cespt.gob.mx/Documentos/Transparencia/Art_81/81_41/41_03_2018_ResumenEstudioSaneamiento.pdf)
- [5] R. Kumar and R. Singh, Prospect of Graphene for Use as Sensors in Miniaturized and Biomedical Sensing Devices. Elsevier Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10334-0>
- [6] C. C. Woodroffe and S. J. Lippard, "A novel two-fluorophore approach to ratiometric sensing of  $\text{Zn}^{2+}$ ," J. Am. Chem. Soc., vol. 125, no. 38, pp. 11458-11459, 2003. <https://doi.org/10.1021/ja0364930>
- [7] A. C. Somersall and J. E. Guillet, "Photoluminescence of Synthetic Polymers," J. Macromol. Sci. Part C, vol. 13, no. 2, pp. 135-187, 1975. <https://doi.org/10.1080/15321797508080008>
- [8] Q. C. Xu, X. H. Zhu, C. Jin, G. W. Xing, and Y. Zhang, "Dual off-on and on-off fluorescent detection of  $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  ions based on carbazolone substituted 2-aminobenzamides," RSC Adv., vol. 4, no. 7, pp. 3591-3596, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3RA45717F>
- [9] G. Pina-Luis, A. Oehoa-Terán, and I. A. Rivero, "Solid phase synthesis of N-Alkyl-bis-o-aminobenzamides for metal ion sensing based on a fluorescent Dansyl platform," J. Comb. Chem., vol. 11, no. 1, pp. 83-90, 2009. <https://doi.org/10.1021/cc8000772>
- [10] J. M. Wang, X. Jiang, Y. Zhang, Y. M. Zhu, and J. K. Shen, "Palladium-catalyzed synthesis of 4H-benzo[d][1,3]oxazin-4-ones and N-(2-cyanophenyl)benzamides via tert-butyl



isocyanide insertion," Tetrahedron Lett., vol. 56, no. 18, pp. 2349-2354, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.03.121>

[11] X. M. Wang et al., "Synthesis and antitumor activities evaluation of m-(4-morpholinoquinazolin-2-yl)benzamides in vitro and in vivo," Eur. J. Med. Chem., vol. 96, pp. 382-395, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.04.037>

[12] M. Martínez-quiros, X. E. Aguilar-Martínez, M. T. Oropeza-Guzmán, R. Valdez, and E. A. López-Maldonado, "Evaluation of N-Alkyl-bis-o-aminobenzamide," Molecules, vol. 24, no. 9, p. 1737, 2019.

<https://doi.org/10.3390/molecules24091737>

[13] A. Cárdenas, F. M. Goycoolea, and M. Rinaudo, "On the gelling behaviour of 'nopal' (Opuntia ficus indica) low methoxyl pectin," Carbohydr. Polym., vol. 73, no. 2, pp. 212-222, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.11.017>

[14] B. Ramachandram, G. Saroja, B. Sankaran, and A. Samanta, "Unusually High Fluorescence Enhancement of Some 1,8-Naphthalimide

Derivatives Induced by Transition Metal Salts," J. Phys. Chem. B, vol. 104, no. 49, pp. 11824-11832, 2002.

<https://doi.org/10.1021/jp000333i>

<https://doi.org/10.1021/jp000333i>

[15] D. Ibarra-Rodríguez, J. Lizardi-Mendoza, E. A. López-Maldonado, and M. T. Oropeza-Guzmán, "Capacity of 'nopal' pectin as a dual coagulant-flocculant agent for heavy metals removal," Chem. Eng. J., vol. 323, pp. 19-28, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.087>

[16] E. A. Chandross and C. J. Dempster, "Intramolecular Excimer Formation and Fluorescence Quenching in Dinaphthylalkanes," J. Am. Chem. Soc., vol. 92, no. 12, pp. 3586-3593, 1970.

<https://doi.org/10.1021/ja00715a010>

[17] M. R. Awual and M. M. Hasan, "Colorimetric detection and removal of copper(II) ions from wastewater samples using tailor-made composite adsorbent," Sensors Actuators, B Chem., vol. 206, pp. 692-700, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.086>



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

*Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:*

*Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.*

[Resumen de licencia - Texto completo de la licencia](#)



# Método Weibull para la reducción de tiempo de prueba ambiental para divisor óptico

## *Weibull method for environmental test time reduction for optical splitter*

Barraza-Contreras Jesús Manuel , Piña-Monarez Manuel Román ,  
Rodríguez Borbón Manuel Iván 

Departamento Industrial y de Manufactura del Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Ave. Del Charro 450 Nte. Col. Partido Romero CP 32310. Cd. Juárez, Chihuahua, México.

**Autor de correspondencia:** Jesús Manuel Barraza-Contreras, Departamento Industrial y de Manufactura del Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Ave. Del Charro 450 Nte. Col. Partido Romero CP 32310. Cd. Juárez, Chihuahua, México. E-mail: [al187061@alumnos.uacj.mx](mailto:al187061@alumnos.uacj.mx), ORCID: 0000-0002-1689-1245.

**Recibido:** 17 de Agosto del 2019 **Aceptado:** 10 de Septiembre del 2019 **Publicado:** 30 de Septiembre del 2019

**Resumen.** - En este artículo se desarrolla un plan de prueba de vida para un divisor óptico estándar, que permite conocer su tiempo de vida útil y su confiabilidad  $R(t)$ . De acuerdo con el estándar GR-2866, las variables ambientales a analizar son temperatura ( $T$ ) y humedad ( $H$ ) y se deben de correr 12 muestras. Durante el análisis, 720 ciclos de  $T$  y  $H$  fueron realizados durante un periodo de prueba de 30 días ( $Temp. = 85^\circ$ ,  $-40^\circ$  y  $Hum. = 85\%$ ). Así, con la finalidad de reducir el tiempo de prueba, haciendo uso del método Taguchi, el rango de temperatura más significativo fue determinado. Con este nuevo rango de temperatura de prueba ( $T = 100^\circ$ ,  $-45^\circ$  y  $H = 85\%$ ) en el modelo de Coffin-Manson, el nuevo tiempo de prueba fue de 10.33 días. Las pruebas experimentales se realizaron mediante el uso de una cámara ambiental y equipo óptico que permitió medir la cantidad de atenuación en decibeles (dB) causada por el estrés de la temperatura y humedad. Para este nuevo rango de prueba los parámetros Weibull son  $\beta = 3.19$  y  $\eta = 92.47$ .

**Palabras clave:** Pruebas de vida; Prueba de ciclo de temperatura; Modelo Coffin-Manson; Confiabilidad; Distribución Weibull.

**Abstract.** - This article develops a life test plan for a standard optical splitter, which provides insight into its lifetime and reliability  $R(t)$ . According to the GR-2866 standard, the environmental variables to be analyzed are temperature ( $T$ ) and humidity ( $H$ ) and 12 samples must be run. During the analysis, 720 cycles of  $T$  and  $H$  were performed during a 30-day trial period ( $Temp. = 85^\circ$ ,  $-40^\circ$  and  $Hum. = 85\%$ ). Thus, in order to reduce the test time, using the Taguchi method, the most significant temperature range was determined. With this new test temperature range ( $T = 100^\circ$ ,  $-45^\circ$  and  $H = 85\%$ ) in the Coffin-Manson model, the new test time was 10.33 days. The experimental tests were carried out using an environmental camera and optical equipment that allowed measuring the amount of attenuation in decibels (dB) caused by stress from temperature and humidity. For this new test range the Weibull parameters are  $\beta = 3.19$  and  $\eta = 92.47$ .

**Keywords:** Life tests; Temperature cycle test; Coffin-Manson model; Reliability; Weibull distribution.



## 1. Introducción

No basta solo el conocer los modelos que relacionan la vida y los esfuerzos, para realizar una prueba de vida acelerada, sino que también se debe definir un plan de prueba para determinar los niveles de los parámetros que se afectan el producto y definir el número de muestras. En este artículo se analiza un divisor óptico (ver Figura 1).

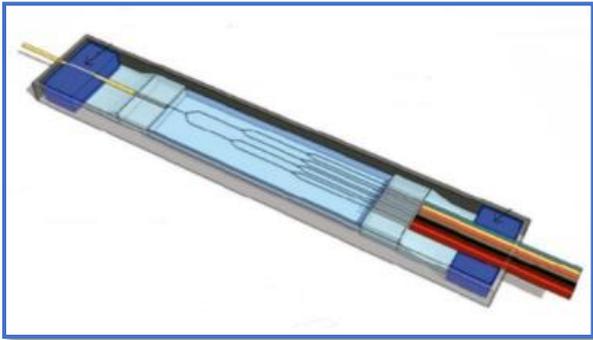


Figura 1. Divisor óptico [1].

Actualmente en la industria de las telecomunicaciones se utilizan comúnmente pruebas de vida acelerada para obtener los tiempos de falla del producto al ser sometido a elevadas condiciones de estrés como temperatura, humedad, entre otros, como resultado el producto presenta fallas en un periodo más corto de tiempo que el esperado bajo condiciones normales de estrés [2]. Los datos acerca de las fallas obtenidos de las pruebas de vida acelerada pueden ser extrapolados con referencia hacia el nivel de estrés en condiciones normales y así realizar una estimación de la distribución de vida del producto [3]. Hoy en día se busca y se pretende evitar resultados experimentales pobres y obtener información de inferencia más exacta sobre el modelo de aceleración y sobre la predicción de confiabilidad, por lo cual es necesario contar con un plan de pruebas de vida aceleradas efectivo, ya que esto nos ayuda a lograr optimización estadística [2].

Los datos de vida (tiempos de falla) se obtienen de pruebas aceleradas, comúnmente realizadas en laboratorio, nos referimos a datos sobre esfuerzos a los que el producto encontrara bajo condiciones normales, posteriormente se procede a elegir un modelo apropiado de aceleración física que se asimila

a elegir un modelo de distribución de vida, por lo que primero se debe identificar el modo de falla y los esfuerzos que son relevantes, es decir los esfuerzos que aceleran el mecanismo de falla [4]. En esta investigación se utiliza el modelo Coffin-Manson, la distribución Weibull y en la sección de metodología se identifica el modo de falla que es el ciclo de temperatura. Las variaciones de temperatura pueden ser el resultado del auto calentamiento de productos que se encienden y apagan repetidamente, o pueden ser el resultado de cambios ambientales cíclicos, como las variaciones de temperatura del día a la noche u otras causas [5]. El factor de aceleración resultante de la prueba del ciclo de temperatura es la relación entre la vida útil del producto en condiciones de funcionamiento normales y la vida en condiciones de prueba acelerada, y viene dada por la ecuación (1) de Coffin-Manson:

$$AF = \left( \frac{\Delta T_{uso}}{\Delta T_{prueba}} \right)^m \quad (1)$$

Donde:

AF = Factor de aceleración

$\Delta T_{prueba}$  = Diferencia de temperatura de prueba (°C)

$\Delta T_{uso}$  = Diferencia de temperatura de uso (°C)

m = Fatiga o exponente Coffin-Manson

## 2. Metodología

En base al historial de pruebas realizadas en los divisores ópticos y sus resultados se concluye que siguen una distribución Weibull, por lo que la metodología está enfocada en esta distribución, que utiliza la ecuación (2) para determinar la confiabilidad.

$$R(t) = \exp \left\{ - \left( \frac{t}{\eta} \right)^\beta \right\} \quad (2)$$

Y para determinar los parámetros de forma  $\beta$  y escala  $\eta$  se utilizan las ecuaciones (3), (4) y (5) respectivamente [6].

$$\beta = \frac{-4\mu y}{0.995 * \ln \left( \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{min}} \right)} \quad (3)$$



$$\eta = \exp\{\mu_x\} \tag{4}$$

$$\mu_x = \ln(\sigma_{max}\sigma_{min})^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$

En donde  $\mu_x$  representa la media geométrica y está dada por la ecuación (5)

La metodología se distribuyó en las etapas que se muestra en la Figura 2 y se describen a continuación.

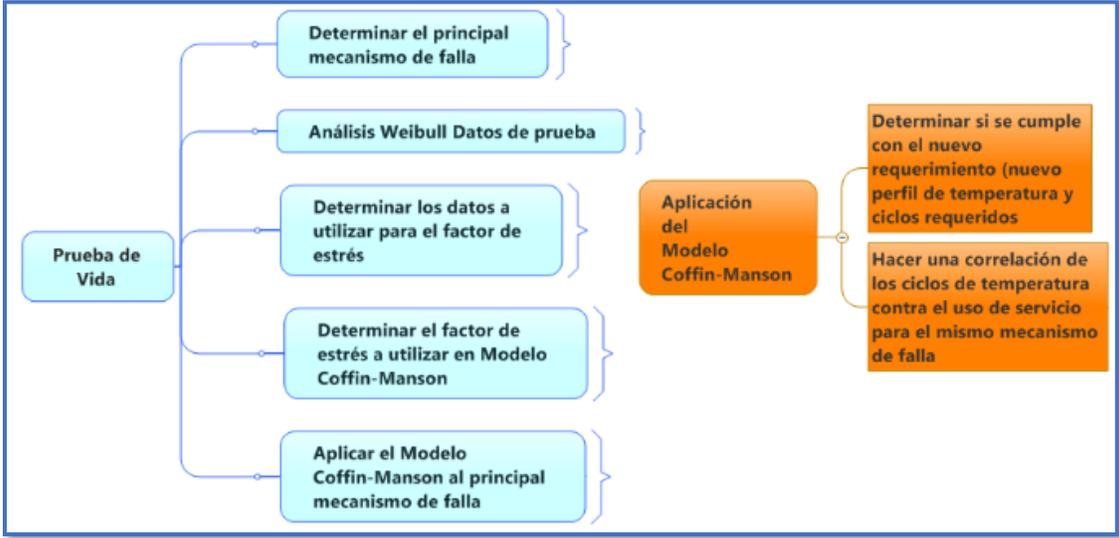


Figura 2. Etapas de la metodología.

**2.1 Determinar mecanismo falla (estrés que afecta)**

Se realizó un análisis de Taguchi el programa Minitab V17 en base a un historial de pruebas de vida acelerada ambientales de temperatura y humedad en el divisor óptico (ver Tabla 1), se obtuvo que la variable significativa, es la temperatura (ver Tabla 2).

Tabla 1. Tiempos de vida de doce divisores ópticos

Tiempo (Hrs)	Temperatura (°C)	Humedad (%)
2920	75	85
2756	75	85
2879	75	85
2676	75	85
2896	75	60
2876	75	60
2985	75	60
2945	75	60
2567	100	60
2390	100	60
2235	100	60
2456	100	60
2290	100	85
2315	100	85
2199	100	85
2310	100	85

Tabla 2. Análisis de Taguchi.

Response Table for Signal to Noise Ratios Smaller is better		
Level	Temp	Hum
1	-69.15	-68.49
2	-67.41	-68.06
Delta	1.74	0.43
Rank	1	2
Response Table for Means		
Level	Temp	Hum
1	2867	2669
2	2345	2543
Delta	521	126
Rank	1	2
Response Table for Standard Deviations		
Level	Temp	Hum
1	80.62	93.95
2	96.43	83.10
Delta	15.81	10.85
Rank	1	2

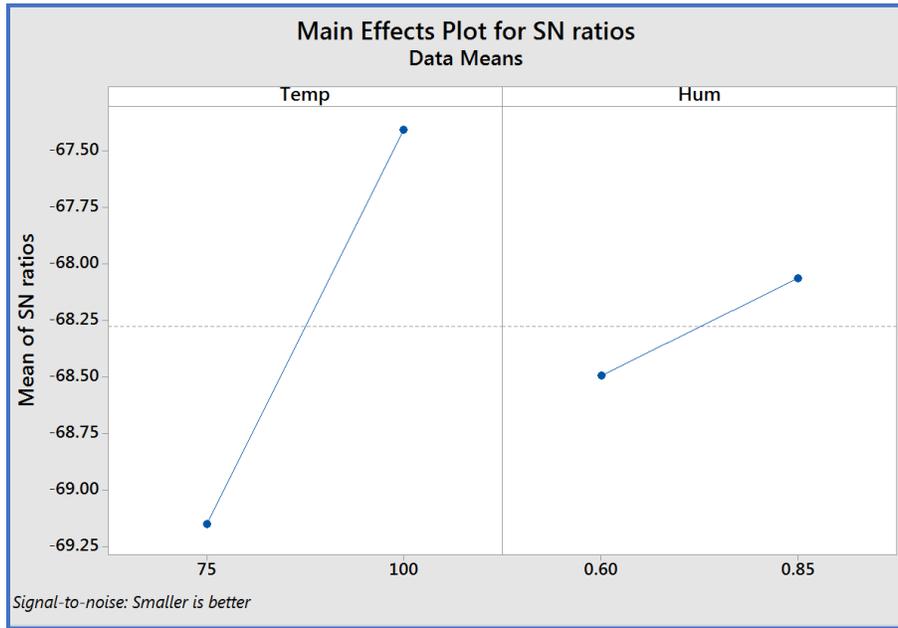


Figura 3: Gráfica de efectos significativos.

## 2.2 Prueba bajo condiciones (GR-2866) estándar de la industria

Se procedió a realizar pruebas bajo las condiciones y tiempos establecidos por el estándar de la industria de

telecomunicaciones [7], para nuestro proyecto, nos enfocamos en la prueba ambiental de ciclo 75°C con 85% de humedad y -40°C, por 720 horas (30 días = 90 ciclos) las muestras que se probaron fueron de control y los resultados se muestran en la Figura 4 y Tabla 4.

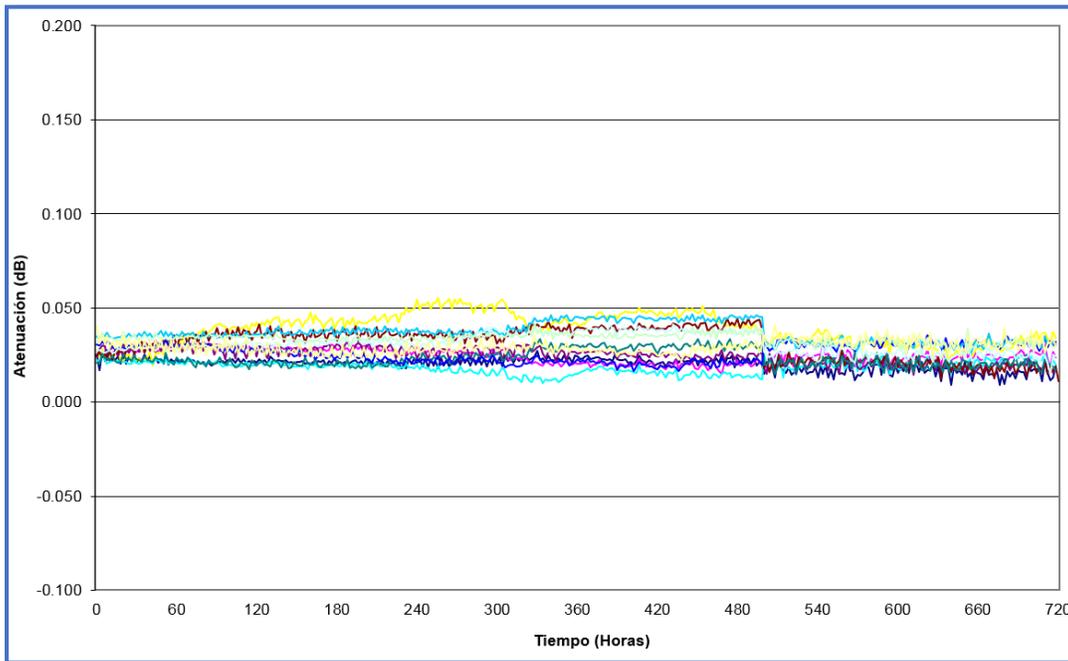


Figura 4: Gráfica de degradación (12 divisores ópticos)



Mediante la distribución Weibull [ecuaciones (2), (3) y (4)], se obtuvieron los valores de su confiabilidad  $R(t)$  y sus parámetros  $\beta$  y  $\eta$ , como se muestra en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Resultados distribución Weibull

Prueba bajo estándar (GR-2866)		
$\beta = 7.44$	$\eta = 81.24$	$R(t) = 0.99$

Una vez completada la prueba del estándar de la industria, se procede a él cálculo de factor de estrés, mediante el modelo Coffin-Manson.

### 2.3 Aplicación modelo Coffin-Manson

Una vez determinado que la temperatura del medio ambiente influye en la señal óptica de comunicación que viaja a través del divisor, causándole atenuación, es decir; pérdida de señal, se realiza el cálculo del tamaño de la muestra mediante la ecuación (6) para una confiabilidad del 90% y un nivel de confianza del 95%

$$n = \frac{\text{LN}(1-Cl)}{\text{LN} R(t)} \quad (6)$$

El factor del material ( $m = 1.5$ ), se obtuvo de las propiedades de la fibra de vidrio [8]. Luego, se obtuvieron el número de ciclos de prueba y el factor de sobre estrés mediante las ecuaciones (7) y (8) respectivamente [9].

$$\text{Ciclos Prueba} = \text{Ciclos Campo} * \text{AFCM} \quad (7)$$

$$\text{Factor Sobre estrés} = \left( \frac{\text{LN}(1-Cl)}{n \times \text{LN}(R(t))} \right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (8)$$

**Tabla 5.** Datos y Resultados modelo Coffin-Manson

Prueba ciclo de Temperatura (Fibra de Vidrio)		
Parámetros de campo y de prueba	Campo	Prueba
Temp. Max [°C]	50	100
Temp. Min [°C]	-20	-45
$\Delta T$	70	145
$\Delta T$		170
Coffin Manson		
Material factor (m)		1.5
AFCM= $(\Delta T_{\text{Campo}} / \Delta T_{\text{Prueba}})^m$ Ecuación (1)		0.3354
Ciclos Prueba Ecuación (7)		30.19
Factor de sobre estrés		
Nivel de Confianza (Cl)		95%
Confiabilidad objetivo		90%
Weibull $\beta$ (Tabla 4)		7.44
No. de muestras probadas (n) Ecuación (6)		27
Factor de sobre estrés, Ecuación (8)		1.00698
Duración de la Prueba		
Ciclos, Ecuación (9)		31
Horas, Ecuación (10)		248



La duración de la prueba se obtuvo mediante las ecuaciones (9) y (10).

$$\text{Ciclos} = \text{Ciclos Prueba} \times \text{Factor sobre estres} \quad (9)$$

$$\text{Horas} = \text{Ciclos} \left( \frac{\Delta T + \left( \frac{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}{2} \right) \times 2}{60} \right) \quad (10)$$

### 3. Aplicación y Resultados

Se procedió a realizar la prueba de ciclo de temperatura y humedad de acuerdo con los parámetros de la Tabla 5 (100°C con 85% de humedad y -45°C, por 31 ciclos). Los resultados se muestran en la Figura 5 y Tabla 6

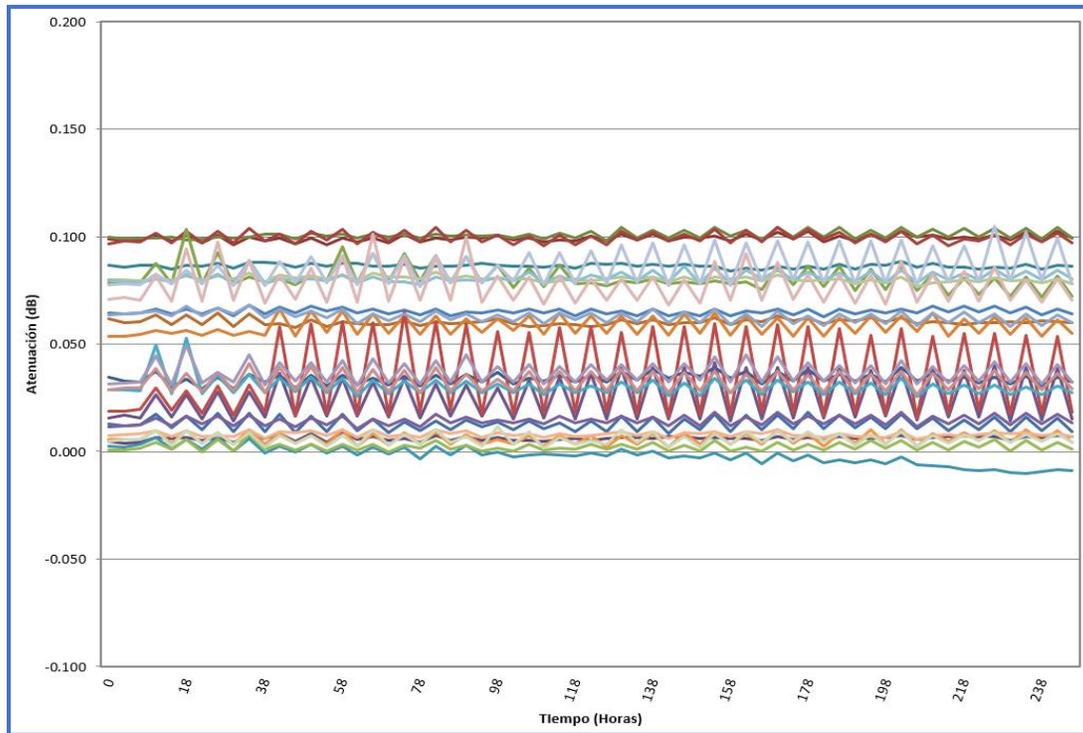


Figura 5: Gráfica de degradación (27 divisores ópticos)

Tabla 6. Resultados distribución Weibull

Prueba (Propuesta)		
$\beta = 3.19$	$\eta = 92.47$	$R(t) = 0.904$

### 4. Conclusiones

La prueba de ciclo temperatura humedad que actualmente es de 30 días se redujo a 10.33 días (aproximadamente un 64%) mediante la prueba de vida obtenida por el modelo Coffin-Manson y una población de 27 muestras, dando como resultado una confiabilidad  $R(t) = 0.904$  mediante la distribución Weibull. A continuación, se presenta una comparación de los resultados obtenidos entre las dos pruebas realizadas (Tabla 7), donde se aprecia una reducción

en la confiabilidad  $R(t)$ , esto es debido a los cambios de temperatura y tiempo de duración de la prueba, debido a ello, nos quedaría pendiente a futura investigación, si el resultado de la prueba propuesta es aceptable por la industria de las telecomunicaciones, así como realizar una correlación de los ciclos de temperatura en su uso de servicio.

Tabla 7. Comparación de resultados obtenidos

Resultados	Prueba de ciclo Temp. y Humedad	
	(GR-2866)	(Propuesta)
$\beta$	7.44	3.19
$R(t)$	0.99	0.904
Max. Atenuación Permitida = 0.20 (dB)	0.55 (dB)	0.105 (dB)



## Agradecimientos

Agradecemos el apoyo de Conacyt y la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez (UACJ), por el apoyo brindado en esta investigación.

## Referencias

[1] Anon, 2017. SilexFiber. <http://silexfiber.com/splitters-opticos-filtros-wdms/> [Último acceso: 29 March 2019].

[2] S. Kangwon, & P. Rong, "ALTopt: An R Package for Optimal Experimental Design of Accelerated Life Testing". R Journal, 7/2(1), pp. 177-188, 2015. <https://doi.org/10.32614/RJ-2015-029>

[3] W. Nelson, "A bibliography of accelerated test plans". IEEE Transactions on Reliability, 54(2), pp. 194-197, 2005. <https://doi.org/10.1109/TR.2005.847247>

[4] SlideShare, 2017. <https://es.slideshare.net/saoryy/modelos-de-celeracin-de-vida-arrhenius-eyring>

[5] DES, 2018. DES. <https://www.desolutions.com/blog/2014/10/temperature-cycling-testing-coffin-manson-equation/>

[6] M. R. Piña-Monarez, "Weibull stress distribution for static mechanical stress and its stress/strength analysis". Quality and Reliability Engineering International, Vol. 34(2), pp. 229-244, 2018. <https://doi.org/10.1002/qre.2251>

[7] T. Technologies, Telcordia Technologies Generic Requirements GR-2866. Piscataway: Telcordia, 2007. <http://telecom-info.telcordia.com/site-cgi/ido/docs.cgi?ID=SEARCH&DOCUMENT=GR>

[8] S. L., Chan, "Basic structural design considerations and properties of glass and aluminum structures". Polytechnic University, pp. 144-172, 2002. <https://pdfs.semanticscholar.org/e2a8/1406fb6223143f4c60467cf85c3038182eca.pdf>

[9] ISO 16750-1 appendix B chapter B.3.2.4. <http://read.pudn.com/downloads226/ebook/1062022/ISO16750-1.pdf>



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

*Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:*

*Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.*

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)