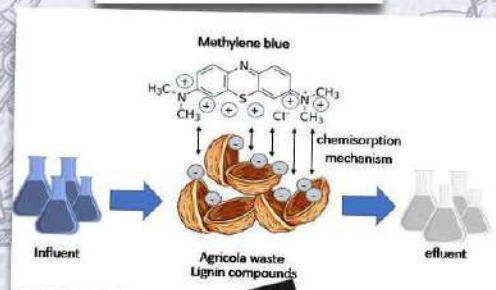


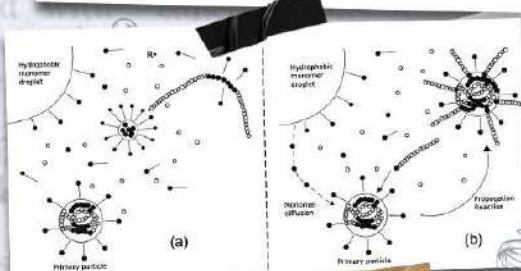
Dark fermentation effluents exploited as inoculum and substrate for electricity production in microbial fuel cells

Cercado, B., Cisneros-Pérez, C., Contreras-Arias, A., Antaño-López, R., Razo-Flores, E.



Walnut shell for removal by adsorption of methylene blue from aqueous solution

Puente-Luna, L.I., Arévalo-Niño, K., Lara-Banda, M.R., Rojas-Verde, G., Almaguer-Cantú, V.



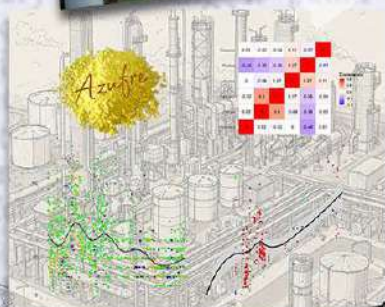
Sensor element for detecting and locating soft drink leaks in bottling plant pipelines

Orozco-Alvarado, M., Márquez-Lucero, A., Hernández-Rodarte, F.S.

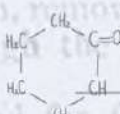


Flow rate redistribution: Methodology and case study in an irrigation system

Carrera-Escobedo, J.L., Guirrette-Barbosa, O.A., Durán-Muñoz, H.A., Velázquez-Macías, J., Cruz-Domínguez, O.



Análisis exploratorio de datos de la acidez del azufre para implementar un sistema de neutralización

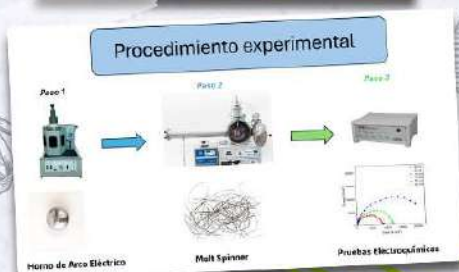


Álvarez-Pérez, L., Hernández-Márquez, J., Pérez-Pastenes, H., Núñez-Correa, S., Medorio-García, H.P.



Tecnologías y conectividad en la satisfacción de los turistas de la Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México

Moncayo-Gómez, A., Miranda-Zavala, A.M., Cruz-Estrada, I.



Trabajo presentado en: SIMEMAT Análisis del comportamiento anticorrosivo de vidrios metálicos eutécticos binarios Ni-Nb en medio básico mediante técnicas electroquímicas

Soriano-Carranza, A.G., Espinoza-Vázquez, A., Figueroa, I.A., Rodríguez-Gómez, F.J.

Cintillo Legal

RIIT REVISTA INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA, Vol. 13, No. 74. Mayo - Junio 2025, es una publicación bimestral editada y publicada por Universidad Autónoma de Coahuila, boulevard Venustiano Carranza s/n colonia República Oriente, C.P. 25280, Saltillo, Coahuila, Tel. (844) 414 85 82, <https://riit.com.mx/>, correo electrónico: publicacionesriit@uadec.edu.mx. Editor responsable: Dra. Antonia Mtz. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo No. 04-2022-021512364600-102, ISSN: 2007-9753, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Departamento de Divulgación y Comunicación Digital de la Dirección de Investigación y Posgrado de la UAdeC, Q.F.B. Fernando García, Edificio “D” planta alta, unidad Camporredondo, Saltillo, Coahuila, C.P. 25280, Tel. (844) 414 85 82, fecha de última modificación: 01 Mayo 2025.

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

Queda prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de Universidad Autónoma de Coahuila.

Tabla de Contenido

Título artículo/ Autores	Páginas
Dark fermentation effluents exploited as inoculum and substrate for electricity production in microbial fuel cells Cercado, B., Cisneros-Pérez, C., Contreras-Arias, A., Antaño-López, R., Razo-Flores, E.	1 – 16
Walnut shell for removal by adsorption of methylene blue from aqueous solution Puente-Luna, L.I., Arévalo-Niño, K., Lara-Banda, M.R., Rojas-Verde, G., Almaguer-Cantú, V.	17 – 38
Sensor element for detecting and locating soft drink leaks in bottling plant pipelines Orozco-Alvarado, M., Márquez-Lucero, A., Hernández-Rodarte, F.S.	39 – 52
Flow rate redistribution: Methodology and case study in an irrigation system Carrera-Escobedo, J.L., Guirette-Barbosa, O.A., Durán-Muñoz, H.A., Velázquez-Macías, J., Cruz-Domínguez, O.	53 – 63
Análisis exploratorio de datos de la acidez del azufre para implementar un sistema de neutralización Álvarez-Pérez, L., Hernández-Márquez, J., Pérez-Pastenes, H., Núñez-Correa, S., Medorio-García, H.P.	64 – 83
Tecnologías y conectividad en la satisfacción de los turistas de la Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México Moncayo-Gómez, A., Miranda-Zavala, A.M., Cruz-Estrada, I.	84 – 104
Trabajo presentado en: SIMEMAT	
Análisis del comportamiento anticorrosivo de vidrios metálicos eutécticos binarios Ni-Nb en medio básico mediante técnicas electroquímicas Soriano-Carranza, A.G., Espinoza-Vázquez, A., Figueroa, I.A., Rodríguez-Gómez, F.J.	105 - 113



Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riit.com.mx

Dark fermentation effluents exploited as inoculum and substrate for electricity production in microbial fuel cells

Efluentes de fermentación oscura aprovechados como inóculo y sustrato para producción de electricidad en celdas de combustible microbianas

Cercado, B.^{a,b*}, Cisneros-Pérez, C.^a, Contreras-Arias, A.^b, Antaño-López, R.^b, Razo-Flores, E.^a

^a Ciencias Ambientales; Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.; C. P. 78216, San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

^b Subdirección de Investigación en Energía; Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.; C. P. 76703, Pedro Escobedo, Querétaro, México.

bcercado@cideteq.mx^{*}; rhistorian.cisneros@gmail.com; acontreras@cideteq.mx; rantano@cideteq.mx; erazo@ipicyt.edu.mx

Technological innovation: Utilization of organic matter effluents with bio-electrochemical systems technology.

Industrial application area: Treatment plants for industrial effluents from bioprocesses such as the brewing industry, dairy processing industry.

Received: october 31th, 2024

Accepted: february 19th, 2025

Resumen

La vinculación directa de la fermentación oscura con las celdas de combustible microbianas (MFC) podría verse limitada por la variabilidad en la composición de los efluentes de fermentación oscura (DFE) y por el uso de un inóculo externo. En esta investigación se probaron dos tipos de DFE reales en tres series para determinar la viabilidad de usar directamente los efluentes como inóculo y sustrato en una MFC. En cada prueba se investigó la composición del DFE real, la relación inóculo-sustrato (ISR), la comunidad microbiana y la resistencia a la transferencia de carga en circuito abierto y cerrado. La mayor densidad de potencia (0.4 a 0.5 mW m^{-2}) se atribuyó al contenido de sólidos volátiles y a un DFE menos complejo con una ISR de 0.35 y 0.52 . El porcentaje de abundancia relativa de microorganismos electroactivos fue solo del 30%, lo que indica la necesidad de un procedimiento de enriquecimiento de este tipo de microorganismos. Las mediciones de resistencia a la transferencia de carga fueron más precisas cuando las MFC estaban

en circuito abierto, y la distribución de resistencias reveló que el cátodo era el electrodo limitante. La vinculación directa de la fermentación oscura con la MFC fue factible; sin embargo, aún son necesarias mejoras que conduzcan al enriquecimiento de la comunidad electroactiva y a la disminución de la resistencia en el cátodo. Los resultados de esta investigación contribuyen al aprovechamiento de las aguas residuales procedentes de bioprocesos para producción de electricidad.

Palabras clave: Efluentes de fermentación oscura, Celdas de combustible microbianas, Comunidad microbiana, relación inóculo-sustrato, Resistencia a la transferencia de carga.

Abstract

Direct linkage of dark fermentation with microbial fuel cells (MFCs) might be limited by the variability in the composition of actual dark fermentation effluents (DFE) and the use of an external inoculum. In this research two types of actual DFE were tested in three runs to determine the viability of the direct use of effluents as both inoculum and substrate in an MFC. The composition of the actual DFE, the inoculum-to-substrate ratio (ISR), microbial community, and charge transfer resistance in open and closed circuits were investigated in each test. The highest power density (0.4 to 0.5 mW m⁻²) was attributed to the content of volatile solids and a less complex DFE with an ISR of 0.35 and 0.52. The percentage of relative abundance of electroactive microorganisms was only 30%, indicating a need for an enrichment procedure for this type of microorganism. Measurements of charge transfer resistance were more accurate when the MFCs were in open circuit, and the distribution of resistances revealed that the cathode was the limiting electrode. Direct linkage of dark fermentation with MFC was feasible; nevertheless, improvements leading to enrichment of the electroactive community and decrease of the resistance at the cathode are still needed. The results of this investigation contribute to the use of wastewater from bioprocesses for electricity production.

Keywords: Charge transfer resistance, Dark fermentation effluents, Inoculum-to-substrate ratio, Microbial community, Microbial fuel cell.

1. Introduction

Dark fermentation exploits a wide variety of biomass sources that microorganisms utilize to produce hydrogen. However, in dark fermentation, a maximum of one-third of the biomass is converted into hydrogen, and the remaining organic matter is converted to fermentation products such as volatile fatty acids and solvents [1]. In recent years, dark fermentation has been coupled to electricity production in microbial fuel cells (MFCs) to increase the energy yield from a biomass

feedstock [2]. In addition to organic matter, dark fermentation effluents (DFE) offer a quantity of microbial biomass that can be exploited as an inoculum in other bioprocesses such as MFCs. MFCs are devices that convert the chemical energy present in organic compounds to electrical energy via the catalytic activity of microorganisms. MFCs usually require an external inoculum source that may or may not receive a pretreatment; dilution, heat shock, acetate enrichment, and re-culturing are some

of the reported pretreatments [3]. Nevertheless, the use of an external inoculum and its pretreatment does not facilitate the direct linkage of dark fermentation to MFCs since the inoculum is often obtained from other facilities (wastewater treatment plants). Therefore, an adaptation period of the microorganisms to the new environment is necessary before reaching the full operation of the MFC. Because the composition of DFE varies widely as a function of the bioreactor operation, the power output of DFE FUELLED MFCs also varies from a few milliwatts to hundreds of milliwatts [4]. Our research group demonstrated in a previous work that the cell voltage decreased as function of the synthetic mixture composition fed to MFCs. The MFCs were fed acetic acid, followed by acetic-butyric acid mixture and finally an acetic-butyric-propionic acid mixture. The acetic-butyric acid mixture significantly reduced the MFC voltage to 2 mV compared to acetic acid alone (60 mV),

but the acetic-butyric-propionic mixture increased the potential up to 30 mV [5]. Although the synthetic mixtures enabled the most favorable feeding strategy to be elucidated, the agreement of these results with actual DFE remained unanswered.

As in other bioprocesses, the inoculum-to-substrate ratio (ISR) likely influences the performance of an MFC; unfortunately, this ratio is not often reported for bio-electrochemical systems, including DFE fed MFCs. Because DFE contains microorganisms in addition to organic compounds, it can be hypothesized that this type of effluent is exploitable both as inoculum and as a substrate in the production of electricity in MFCs.

Although different studies have shown the benefits of using DFE, most of those studies utilized an external inoculum (Table 1).

Table 1. Overview of MFC-fed actual fermentation effluents.

Substrate	Inoculum	MFC type	Maximum power density (mW m ⁻²)	Coulombic efficiency (%)	Reference
Dark fermentation effluents	Farm manure	Two-chamber	165	48	[3]
Leachate from pressed municipal solid waste	Mesophilic anaerobic sludge	Two-chamber	Nr	4.2	[6]
Waste fermentation effluents (food, distillery, lignocellulose)	Fly ash leachate	One chamber	6 ^a	9.3 – 11.2	[7]
Diluted dark fermentation	Anolyte from MFC	One chamber, air cathode	439	24	[8]
Acetate rich wastewater Butyrate rich wastewater	Photosynthetic bacteria	One chamber, air cathode	112.2 10.5	Nr	[9]
	Farm manure	MFC stack,	19.7	9.8	[10]

Dark fermentation effluents		dual gas diffusion cathode			
Filtered dark fermentation effluents	Biofilm from previous electrode formed with fly ash leachate	Two-chamber	85	13	[11]
Diluted fermented primary sludge	MFC effluent	One chamber, air cathode	870	60	[12]
Fermented distillery wastewater	Sediment	Tank	80	Nr	[13]
Effluents from a hydrogen producing bioreactor	Effluent from a hydrogen producing reactor	One chamber, air cathode	1.4-3.3 ^a	Nr	[14]

Nr: not reported.

a. Units W m^{-3}

To our knowledge, only one study has reported the use of DFE as both inoculum and substrate in an MFC. Li et al. [14] placed a MFC between two hydrogen-producing bioreactors to buffer the pH of the DFE leaving the first reactor and entering the second reactor, but no comprehensive characterization of the input and output liquid currents was provided.

To achieve effective exploitation of DFE in MFCs, it is necessary to first determine the chemical, microbiological and electrochemical characteristics of the DFE-MFC system and then to test optimization strategies. It can be assumed that any DFE-MFC system will be distinctive due to the variability in the composition of the DFE and the diversity of MFC designs.

The success of the integration of MFCs in the chain of processes for the use of wastewater depends on demonstrating the feasibility of direct linkage of bioprocesses.

Based on these considerations and on the lack of information on the direct use of actual DFE as both inoculum and substrate in MECs, the

aim of this work was to evaluate various actual hydrogen-production reactors effluents as both inoculum and substrate sources in a two-chamber MFC and to identify the relevant parameters and operation ranges as a means of determining the viability of direct linkage dark fermentation with MFCs.

2. Experimental methods

2.1 MFC design and operation

Cylindrical two-chamber MFCs (40 mL each chamber) were constructed utilizing PVC connectors. The PVC pipe fittings, one male and one female, were placed horizontally and sealed with acrylic on the open side to construct the anodic and cathodic compartments ($\varnothing = 5.5$ cm). The distance between the electrodes was 4.5 cm, and the total length of the MFC was 6.5 cm. Two ports were placed in each chamber for sampling and external connections. The chambers were separated by a cation-exchange membrane ($\varnothing = 5$ cm, CMI-7000 Ultrex, Membranes Int., USA). Carbon felt (2 cm x 2 cm x 0.5 cm, Grupo Rooe, Mexico) was used as both the anode and the cathode electrodes (Figure 1).

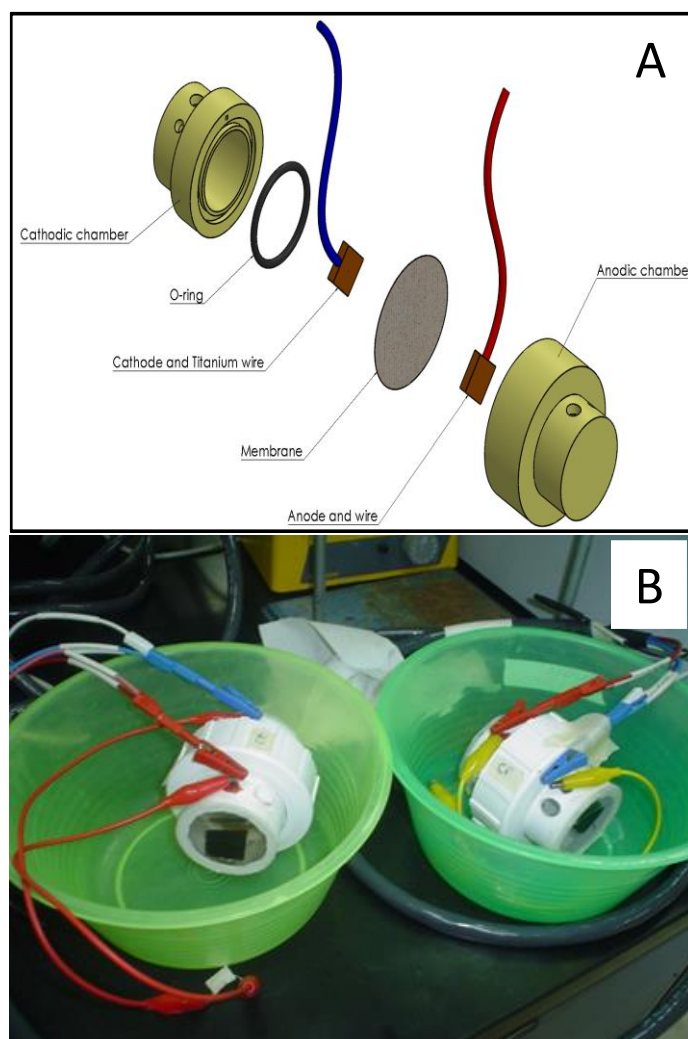


Figure 1. Design of the MFC. A) Schematic representation of the components. B) Examples of experimental units.

The external connections were made with titanium wire, and the electrodes were connected via an external $1000\ \Omega$ resistor to close the circuit. The MFCs were operated in batch mode. The cathodic compartment was filled with a phosphate buffer solution (50 mM, pH 7) supplemented with KCl (38 mM). This compartment was flushed with air for 1 min prior to starting the operation. Two different types of fermentation effluents were fed separately into the anode chamber of two different MFCs. This procedure was repeated in three runs of 9, 10 and 13 days. The voltage drop in the first run determined the duration of the following two runs. The anode chamber was inoculated and fed two different actual dark fermentation effluents; the effluents

were tested in three independent experimental runs. The actual DFE were obtained from two hydrogen-producing bioreactors whose operation is detailed in a previous report [15]. Briefly, two anaerobic fluidized bed reactors were fed with a powered cheese whey solution ($20\ \text{g L}^{-1}$) for 112 days. The reactors were started-up with different strategies; reactor 1 (R1) was operated with a hydrogen-producing inoculum enriched by retention time washout, and reactor 2 (R2) was operated with a thermal pretreated inoculum.

The anode compartments were purged with nitrogen gas for 2 min prior to starting the operation. The characterization of the actual DFE is shown in the Section 3.1.

2.2 Chemical, electrochemical and microbial analysis

The inoculum biomass was determined using the volatile solids standard method, and the substrate concentration was quantified as the total and soluble chemical oxygen demand (COD) using the closed reflux method [16]. The inoculum-to-substrate ratio (ISR) was calculated as the volatile solids/total COD ratio. The concentrations of acetic, propionic, and butyric acids in the media were determined via capillary electrophoresis (Agilent Technologies G1602A, U.S.A.) by the method described previously [17].

The MFC potential was measured using a high impedance multimeter. The current density, power density, coulombic efficiency percentage, and polarization curves were determined as described by Rosales-Sierra et al. [5]. Electrochemical impedance spectroscopy was performed to measure internal resistance and the charge transfer resistance at the electrodes in the MFCs. The distribution of resistances was compared at open and closed-circuit operation. The bioanode was connected as the working electrode and the cathode as the reference and counter-electrodes. The analysis was performed over the frequency range from 10 mHz to 100 kHz with an amplitude of 10 mV in a potentiostat-galvanostat (Bio-Logic SAS, EC-Lab ver. 10.23). Model circuits were used to model and estimate the ohmic resistance (R_0) and the charge transfer resistance at the anode (R_a) and cathode (R_c).

The microbial communities in the DFE samples were analyzed as previously reported [18]. The characterization was performed through denaturing gradient gel electrophoresis of 16S rRNA gene fingerprints. The predominant bands were excised, and the DNA in the bands was extracted and amplified by the polymerase chain reaction (PCR). Bacterial specific

primers were used with a nested PCR technique using a Taq DNA polymerase (Invitrogen, U.S.A.); bacterial denaturing gradient gel electrophoresis was performed and stained as reported elsewhere [18,19]. Relative genera abundances were estimated after denaturing gradient gel electrophoresis of the DNA and determination of band intensities using Quantity One analysis software (Bio-Rad, U.S.A.), and data were grouped at the genus level. Shannon-Wiener diversity indexes (H index) were calculated based on the intensities of the bands.

3. Results and discussion

3.1 Effect of composition of actual dark fermentation effluents on MFC start-up

Three experimental runs were performed with two different actual DFE using an external of 1000 Ω resistor. Run 1 had a duration of 9 d; in this run, the potential of the effluents fed by the R1 reactor (MFC-R1) reached 3 mV in the first 3 days, whereas the MFC-fed effluents from reactor R2 (MFC-R2) reached a 4.5 mV peak in the same period. After peaking, the cell potential of both MFCs decreased to 2 mV. Run 2 persisted for 10 d; the potential in MFC-R1 decreased continuously, and peaks in potential were not observed in this period. The potential in MFC-R2 decreased from 2.5 mV to approximately zero and then increased to 2 mV on the 10th day. Run 3 had a duration of 13 d; throughout this run, the MFCs generated a comparatively stable cell potential. The dissimilar MFC performances of the three runs and the fact that Run 3 gave the highest performance were explained by the volatile solid content in the DFE. The volatile solid content of the R1 and R2 effluents that were used in Run 3 was the highest (Table 2); this observation agreed with previous results in our laboratory showing that the concentration of volatile solids correlates with the current density produced by bioanodes [20].

This behavior has been confirmed by other authors. Liu & Li, (2007) studied the effect of different inoculum concentrations, 5%, 10% and 15% in an MFC and found that the higher the inoculum concentration, the higher the

growth rate. Moreover, the output power increased from 78 μW to 80 μW and to 84 μW with the increase of the inoculum concentration [21].

Table 2. Characterization of actual dark fermentation effluents from reactors R1 and R2 utilized in Runs 1-3.

Parameter (mg L ⁻¹)	Run 1		Run 2		Run 3	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2
pH	6.0	5.8	6.0	5.6	5.3	5.7
Volatile solids	88	37	222	180	564	336
Total solids	367	149	426	590	841	563
COD _T ^a	769	441	948	150	1083	953
COD _S ^a	576	391	872	130	870	805
Volatile solids/COD _T ^b	0.11	0.08	0.23	1.2	0.52	0.35
Formic acid	701	1090	427	1111	0	0
Acetic acid	1329	1208	577	1507	1874	3110
Propionic acid	2091	3176	0	432	4289	10494
Butyric acid	757	328	2037	1685	0	0
H index	2.688	2.545	2.466	2.56	2.055	2.688

a. Units in g L⁻¹.

b. Ratio that corresponds to the inoculum to substrate parameter (ISR).

The inoculum to substrate ratio (ISR) is commonly utilized to describe bioprocesses. A high ISR value increases productivity, whereas a low ISR value leads to accumulation of substrates, which in turn can cause inhibition of the microbial activity [22]. It is known that anaerobic processes operate with ISR ranging from 0.2 to 2.5 [23]; therefore, the ISR values ranging from 0.08 to 1.2 in the present work for the two DFE and the three runs could be classified in the low-medium range of ISR. The test that resulted in comparatively stable performance (Run 3) presented ISRs of 0.52 and 0.35, values that are in the medium range. Because the ISR can vary from one DFE to another, it should be determined regularly to characterize the operation of specific DFE-MEC systems.

The volatile fatty acid composition of the DFE also contributed to the performance of Run 3. The volatile fatty acids mixture used in Run 3 was deficient in formic acid and

butyric acid; this favored the cell potential even though the chemical oxygen demand was the highest (Table 2). Moreover, the superior propionic acid content in R2 than R1 likely caused the decrease in performance since a negative effect of propionic acid has been previously observed for MFCs in our research group [5]. These simultaneous conditions, that is, a high concentration of a less complex substrate, resulted in reasonably increasing MFC performance (Figure 2A).

The composition of actual DFE cannot be controlled unless the operation conditions of the fermenter are changed; nevertheless, the viability of exploiting these actual DFE to feed MFCs can be anticipated by considering the chemical composition and the ISR.

3.2 MFC potential and power density

The two MFCs produced a comparatively stable and high cell potential in run 3, so this run was analyzed in depth via polarization

curves. The MFC potential showed a lag time followed by a rapid increase to a peak within 5 days; thereafter, the potential declined, only to increase again to a plateau of 6 mV for MFC-R1 and 5 mV for MFC-R2 (Figure 2A). The lag time was related to biofilm development on the electrodes (day 1). This extremely short start-up time may represent an advantage compared to the extended period that is regularly required to operate MFCs. Multiple feeding cycles with a duration of several days each constitute a start-up procedure that is frequently utilized for MFCs [3]. The shorter start-up time in the present study was attributed to the unchanged environment in which the microbial community developed. The direct feeding of DFE to the MEC clearly obviates the need for the extended acclimation period that is required when an external inoculum is utilized.

The initial potential peak (days 2-5) occurred due to bacterial consumption of available and easily biodegradable substrates such as short-chain organic acids in the actual DFE (Table 2). It is worth noting that one of the advantages of using actual DFE as the substrate is the uninterrupted supply of short-

chain carbonaceous compounds that originate from the degradation of more complex molecules present in the effluent. The stable cell potential observed from day 8 and day 10 for MFC-R1 and MFC-R2, respectively, reflected the presence of a well-established biofilm.

The maximum power density was $117 \mu\text{W m}^{-2}$ for MFC-R1 and $78 \mu\text{W m}^{-2}$ for MFC-R2 when the MFCs were operated with a fixed external resistor of 1000Ω . The power output increased to $422 \mu\text{W m}^{-2}$ and $500 \mu\text{W m}^{-2}$ when the performance was determined by polarization curves for MFC-R1 and MFC-R2, respectively (Figure 2B). These results suggest that more power might be extracted from the MFCs by tracking the maximum power point with electronic circuits [24]. Diverse electronic circuits are being developed to harness and boost the energy from MFCs to overcome apparent limitation on power output. For instance, 0.05 V from a sediment-based MFC has been boosted to 3.3 V [24] and the voltage output from a compost-based MFC stack was increased from 0.8 V to voltage peaks of 3.3 V in our laboratory [25].

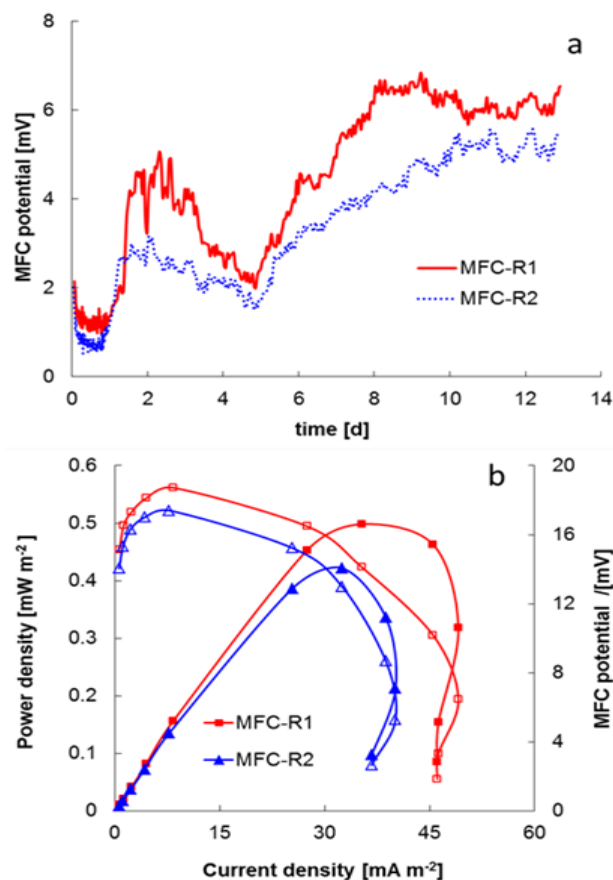


Figure 2. Performance of MFC inoculated and fed with two actual fermentation effluents (R1, R2) during Run 3. A) MFC potential with an external resistor of 1000 Ω . B) Power density measurements based on polarization curves at 13 days of operation.

One of the aims of the present research was to determine the viability of direct linkage between dark fermentation and MFCs. The results presented here demonstrate that the two-stage process is feasible. Several strategies have been reported in the literature to increase the power density in MFC from fermentation effluents, but most of these strategies do not take advantage of the direct coupling between two bioprocesses. For example, an MEC installed with a preformed bioanode achieved 85 mW m⁻² [11]; the use of farm manure as an external inoculum allowed the production of 165 mW m⁻² [3]; and dilution of fermentation effluent by 50% increased the power density up to 439 mW m⁻² [8].

3.3 Microbial community structure

The conversion of energy was achieved by autochthonous microorganisms; therefore, the distribution of electroactive microorganisms in the DFE samples is of paramount importance, so it was investigated.

The microbial community structure varied as a function of the reactor (R1, R2) and the run (1 to 3). *Clostridium*, *Lactobacillus*, and representatives of Enterobacteriaceae were dominant in the DFE samples, as shown in Figure 3.

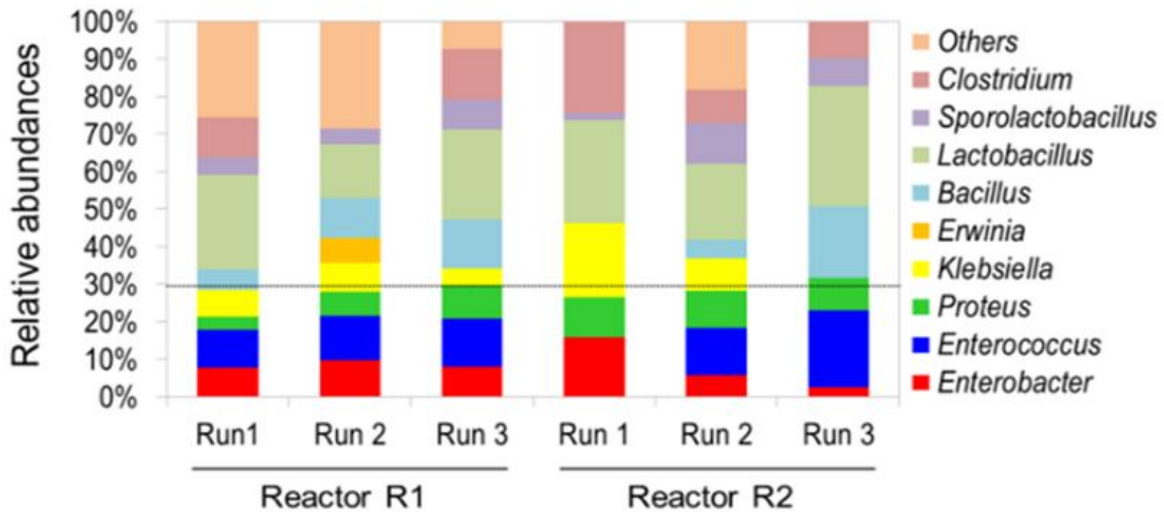


Figure 3. Relative abundance of microorganisms grouped at the genus level in the actual dark fermentation effluents samples from reactors R1 and R2 for Runs 1 to 3.

Genera similar to *Klebsiella*, *Proteus*, *Enterococcus*, and *Enterobacter* were found in the DFE samples and are likely to be related to the MFC performance. These genera belong to the phylum *Proteobacteria*, which has been identified repeatedly in electroactive communities [26]. The accumulative abundance of the electroactive genera in the microbial community was approximately 30%. This result indicated that a strategy for enrichment of genera having electroactive capabilities might be necessary. Diverse enrichment processes such as inoculation with effluent obtained from a previously operated MFC, scratching the biofilm from previously formed bioanodes, and performing multiple feeding cycles have been reported [27]. Nevertheless, in order to retain the advantages of a direct linkage between dark fermentation and MFCs, installation of packed bed bioreactors [28] is another strategy for enrichment of the amount of bioactive material.

The H index indicates the microbial diversity of DFE samples. This index was similar for the MFC that showed stable, high performance (MFC-R2 in Run 3) and for an

MFC with unstable, low performance (MFC-R1 in Run 1) as shown in Table 2.

However, the relative abundance of the identified genera with electroactive properties differed between the two cells. The better performing MFC showed a higher abundance of *Enterococcus* and *Proteus*, which were found to produce 144 mW m^{-2} and $22\text{-}50 \text{ mW m}^{-2}$ respectively [29, 30]. *Enterobacter* has produced from 16 to 1936 mW m^{-2} [31].

In contrast, *Klesbsiella*, which was also found in the low performing MFC, has produced only $30\text{-}67 \text{ mW m}^{-2}$ [30]. Considering that there are differences in energy production between species, and especially between MEC operating conditions, the high performance in the MFC-R2 in Run 3 could be due to the higher relative abundance of *Enterococcus*.

In addition, previous studies shown that feeding a MFC with diluted fermentation effluent allowed the proliferation of *Geobacter* and *Pseudomonas*, in contrast to feeding unfermented whey, in which case *Clostridium* and *Lactobacillus* predominated

[8]. This result is in agreement with those obtained in the present work, since *Clostridium* and *Lactobacillus* were found in high abundance in most of the runs (Figure 3). Therefore, it can be assumed that the dilution of the fermentation effluents prior to cell feeding could favor the presence of other electroactive species.

Overall, the two different DFE showed variations in their chemical and microbial composition during the three runs. The DFE that contained COD concentrations in the low range (150 mg L^{-1} to 948 mg L^{-1}) limited the power density; in addition, the presence of formic, acetic, propionic, and butyric acids instead of only acetic and propionic acids also seemed to contribute to low MFC performance. Hence, high COD concentration (953 mg L^{-1} and 1083 mg L^{-1}) of a less complex DFE (acetic and propionic acids) facilitated favorable operation of the MFC.

Volatile solids content in the range 88 mg L^{-1} to 222 mg L^{-1} was not satisfactory for power production; in contrast, the test operated with 336 mg L^{-1} to 5645 mg L^{-1} volatile solids showed high and sustained power density production. Not only did the amount of microbial biomass affect the MFC performance but also the relative abundance of electroactive species should be surveilled as an optimization factor.

3.4 Electrochemical characterization of the MFC

Although DFE are exploitable both as inoculum and as substrate in MFCs, improvements in the process could be oriented to an optimized MFC design. The electrochemical cell design used in this study was closer to a parallel plate reactor; at first glance, it is necessary to increase the volume of the anode chamber to contain a volumetric electrode and support a large amount of

biofilm. Nevertheless, to improve the MFC design, it is first necessary to determine the components that result in low efficiency such as the internal resistance of the MFC and the charge transfer resistance at the electrodes. To investigate these factors, electrochemical impedance spectroscopy was conducted in an open and in a closed-circuit mode in the whole MFC.

The distribution of resistances in MFC-R1 and MFC-R2 was investigated in closed and open circuits at the end of Run 3. Impedance measurements were made in a two-electrode configuration, i.e., the response included the contribution of the anode, the cathode, the dissolutions, and the membrane. Two models were proposed for both open and closed operation. The model circuit for closed operation included an external resistance coupled in parallel to the circuit elements. The Nyquist plots obtained from electrochemical impedance spectroscopy and the simulation obtained with the model circuits are shown in Figure 4.

The small semicircle or loop had a deformed side in the high-frequency region ($R(Z)$ near zero) that approached a linear tendency to 45° . This is typical behavior of porous materials [32] and would be expected for an electrode covered by a biofilm. In addition, cathodic reactions have been reported to limit MFC performance [33]; therefore, the loops in the low- and high-frequency ranges were attributed to the anode and cathode contributions, respectively.

When the electrode processes had been assigned to the observed loops, the models of the equivalent circuits were fitted to the experimental data for the open and closed-circuit installations. A very good fit was obtained in every case, as shown by the continuous lines in the Nyquist representation (Figure 4) and by the χ^2 parameter, which ranged from 0.002 to 0.000095. This

goodness of fit supported the correctness of the proposed equivalent circuits.

There were no significant differences in the values of equivalent circuit parameters estimated in the open and closed circuits with the exception of the R_c values in the open circuit, which were $4.58 \times 10^3 \Omega$ for MFC-R1

and $4.38 \times 10^{16} \Omega$ for MFC-R2. These differences were attributed to the inaccuracy of the fitting used to estimate this parameter because the corresponding semi-loop was incomplete and not well defined; nevertheless, this problem did not occur in the case of the other parameters.

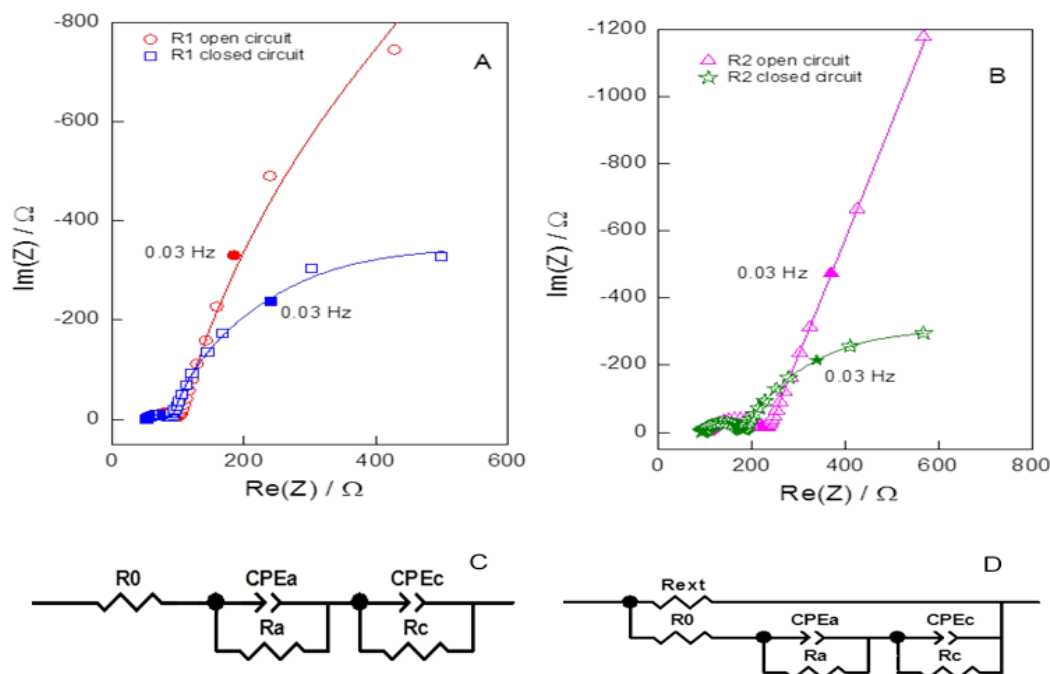


Figure 4. Nyquist plots for microbial fuel cells (MFCs) at the end of Run 3. MFCs were inoculated and fed with actual dark fermentation effluents from reactors (R1, R2). A) MFC-R1 at open and closed circuits. B) MFC-R2 at open and closed circuits. C) Model circuit for MFC installed in open circuit. D) Model circuit for MFC installed in closed circuit.

The ohmic resistance (R_0) in MFC-R1 (53Ω) was approximately half of that observed in MFC-R2 (102Ω), indicating that the solution in MFC-R1 was more conductive. The charge transfer resistance at the anode (R_a) was also lower for MFC-R1 than for MFC-R2 ($48 \pm 1.9 \Omega$ vs. $128 \pm 6 \Omega$). Both low resistance values (ohmic and charge transfer) contributed to the better performance of MFC-R1 (Figure 2).

Interestingly, the R_a values were slightly lower in the closed circuit than in the open circuit. This was attributed to the external resistance, which provoked shrinking of the loops. This effect was checked by simulation, and it was found that smaller external resistance values resulted in smaller loops.

Nyquist spectra composed of two loops were previously discussed by Martin et al. [34]. The authors explained the two loops as the result of a possible secondary redox reaction

in the biofilm. The results obtained through the simulation performed in the present work demonstrated that two loops can be associated with the anodic and the cathodic processes when the impedance analysis is performed in a two-electrode configuration for the whole MFC. Because the Nyquist spectrum is affected by the external resistor value, electrochemical impedance analysis in an open circuit will be more accurate and could facilitate the comparison of data obtained in systems that are operated with diverse external resistors. These findings certainly contribute to the understanding and interpretation of electrochemical impedance spectroscopy spectra for two-chamber MFCs.

In the present work, it was demonstrated that the simplest effluents composition results in the highest power density production; actual DFE that lacked butyric acid yielded the highest MFC performance. The ISR is a parameter that is often used to compare startup and operation between bioreactors, here the highest and most stable performance in MFCs was observed with ISRs of 0.35 and 0.52; these values are in the medium-low range reported for anaerobic reactors.

The most promising result obtained in this study was that the autochthonous microbial community in the DFE allowed the production of energy, thus reducing the start time and excluding the use of external inoculum.

4. Conclusion

The direct linkage of dark fermentation and MFCs for electricity production was investigated. The MFC performance was superior with a less complex mixture of volatile fatty acids (acetic and propionic acids), a high content of volatile solids (953 mg L⁻¹ to 1083 mg L⁻¹) and a high chemical oxygen demand (336 mg L⁻¹ to 564 mg L⁻¹) in the DFE. The inoculum to substrate ratio was

proposed as a parameter for comparison; values of 0.52 and 0.35 enabled the power density to reach 0.5 mW m⁻² and 0.4 mW m⁻², respectively. Microbial community composition was a factor that partially explained the MECs performance; because representatives of *Proteobacteria*, were present at only 30% relative abundance in the DFE samples. The analysis of electrochemical impedance spectroscopy revealed that this analysis should be performed under open circuit conditions to obtain accurate data and to facilitate comparison among research studies. The feasibility of generating electrical energy from DFE with no external inoculum was demonstrated and the results provide a foundation for others DFE to be evaluated.

Acknowledgements

The authors are grateful for the use of the facilities of the Environmental Sciences Department of IPICYT.

References

- [1] Sinha, P., Pandey, A. "An evaluative report and challenges for fermentative biohydrogen production". *International Journal of Hydrogen Energy*. 36.13 (2011):7460-78.
- [2] Mohanakrishna, G., S. V. Mohan, and P. N. Sarma. "Utilizing Acid-Rich Effluents of Fermentative Hydrogen Production Process as Substrate for Harnessing Bioelectricity: An Integrative Approach". *International Journal of Hydrogen Energy* 35.8 (2010): 3440-49.
- [3] ElMekawy, A., Srikanth, S., Vanbroekhoven, K., De Wever, H., Pant, D. "Bioelectro-Catalytic Valorization of Dark Fermentation Effluents by Acetate Oxidizing Bacteria in Bioelectrochemical System (BES)". *Journal of Power Sources* 262 (2014): 183-91.

- [4] Choi, Jin-dal-rae, Ho Nam Chang, and Jong-In Han. "Performance of Microbial Fuel Cell with Volatile Fatty Acids from Food Wastes". *Biotechnology Letters* 33.4 (2011): 705-14.
- [5] Rosales-Sierra, A., Rosales-Mendoza, S., Monreal-Escalante, E., Celis, L. B., et al. "Acclimation Strategy Using Complex Volatile Fatty Acid Mixtures Increases the Microbial Fuel Cell (Mfc) Potential". *Chemistryselect* 2.22 (2017): 6277-85.
- [6] Rozsenberszki, T., Kook, L., Bakonyi, P., Nemestothy, N., et al. "Municipal Waste Liquor Treatment Via Bioelectrochemical and Fermentation (H-2 + CH₄) Processes: Assessment of Various Technological Sequences". *Chemosphere* 171 (2017): 692-701.
- [7] Varanasi, J. L., P. Sinha, and D. Das. "Maximizing Power Generation from Dark Fermentation Effluents in Microbial Fuel Cell by Selective Enrichment of Exoelectrogens and Optimization of Anodic Operational Parameters". *Biotechnology Letters* 39.5 (2017): 721-30.
- [8] Wenzel, J., Fuentes, L., Cabezas, A., Etchebehere, C. "Microbial Fuel Cell Coupled to Biohydrogen Reactor: A Feasible Technology to Increase Energy Yield from Cheese Whey". *Bioprocess and Biosystems Engineering* 40.6 (2017): 807-19.
- [9] Chandra, Rashmi, J. Annie Modestra, and S. Venkata Mohan. "Biophotovoltaic Cell to Harness Bioelectricity from Acidogenic Wastewater Associated with Microbial Community Profiling". *Fuel* 160 (2015): 502-12.
- [10] Pasupuleti, S. B., Srikanth, S., Mohan, S. V., Pant, D. "Continuous Mode Operation of Microbial Fuel Cell (Mfc) Stack with Dual Gas Diffusion Cathode Design for the Treatment of Dark Fermentation Effluent". *International Journal of Hydrogen Energy* 40.36 (2015): 12424-35.
- [11] Varanasi, J. L., Roy, S., Pandit, S., Das, D. "Improvement of Energy Recovery from Cellobiose by Thermophilic Dark Fermentative Hydrogen Production Followed by Microbial Fuel Cell". *International Journal of Hydrogen Energy* 40.26 (2015): 8311-21.
- [12] Yang, F., Ren, L., Pu, Y., Logan, B. E. "Electricity Generation from Fermented Primary Sludge Using Single-Chamber Air-Cathode Microbial Fuel Cells". *Bioresource Technology* 128 (2013): 784-87.
- [13] Mohan, S. Venkata, G. Mohanakrishna, and P. Chiranjeevi. "Sustainable Power Generation from Floating Macrophytes Based Ecological Microenvironment through Embedded Fuel Cells Along with Simultaneous Wastewater Treatment". *Bioresource Technology* 102.14 (2011): 7036-42.
- [14] Li, J., Zou, W., Xu, Z., Ye, D., et al. "Improved Hydrogen Production of the Downstream Bioreactor by Coupling Single Chamber Microbial Fuel Cells between Series-Connected Photosynthetic Biohydrogen Reactors". *International Journal of Hydrogen Energy* 38.35 (2013): 15613-19.
- [15] Cisneros-Perez, C., Etchebehere, C., Celis, L.B., Carrillo-Reyes, J., Alatrister Mondragon, F., Razo-Flores, E. "Effect of inoculum pretreatment on the microbial community structure and its performance during dark fermentation using anaerobic fluidized-bed reactors". *International Journal of Hydrogen Energy*. 42.15 (2017):9589-99.

- [16] Eaton, A. D., Clesceeri, L. S., Rice, E. W., & Greenberg, A. E. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. 22nd ed., 5220-5310. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. Washington DC, USA.
- [17] Davila-Vazquez, G., Alatrliste-Mondragon, F., de Leon-Rodriguez, A., Razo-Flores, E. "Fermentative Hydrogen Production in Batch Experiments Using Lactose, Cheese Whey and Glucose: Influence of Initial Substrate Concentration and Ph". *International Journal of Hydrogen Energy* 33.19 (2008): 4989-97.
- [18] Cisneros-Perez, C., Carrillo-Reyes, J., Cells, L. B., Alatrliste-Mondragon, F., et al. "Inoculum Pretreatment Promotes Differences in Hydrogen Production Performance in Egsb Reactors". *International Journal of Hydrogen Energy* 40.19 (2015): 6329-39.
- [19] Carrillo-Reyes, J., Celis, L. B., Alatrliste-Mondragon, F., Razo-Flores, E. "Different Start-up Strategies to Enhance Biohydrogen Production from Cheese Whey in Uasb Reactors". *International Journal of Hydrogen Energy* 37.7 (2012): 5591-601.
- [20] Cercado, B., Felipe Chazaro-Ruiz, L., Ruiz, V., de Jesus Lopez-Prieto, I., et al. "Biotic and Abiotic Characterization of Bioanodes Formed on Oxidized Carbon Electrodes as a Basis to Predict Their Performance". *Biosensors & Bioelectronics* 50 (2013): 373-81.
- [21] Liu, Z., Li, H. "Effects of bio- and abio-factors on electricity production in a mediatorless microbial fuel cell". *Biochemical Engineering Journal* 36 (2007): 209-214.
- [22] Shah, F. A., Mahmood, Q., Shah, M. M., Pervez, A., Asad, S. A. "Microbial Ecology of Anaerobic Digesters: The Key Players of Anaerobiosis". *Scientific World Journal* (2014).
- [23] Moset, Veronica, Nawras Al-zohairi, and Henrik B. Moller. "The Impact of Inoculum Source, Inoculum to Substrate Ratio and Sample Preservation on Methane Potential from Different Substrates". *Biomass & Bioenergy* 83 (2015): 474-82.
- [24] Wang, H. M., J. D. Park, and Z. J. Ren. "Practical Energy Harvesting for Microbial Fuel Cells: A Review". *Environmental Science & Technology* 49.6 (2015): 3267-77.
- [25] Garita-Meza, M. A., Ramirez-Balderas, L. A., Contreras-Bustos, R., Chavez-Ramirez, A. U., Cercado, B. "Blocking Oscillator-Based Electronic Circuit to Harvest and Boost the Voltage Produced by a Compost-Based Microbial Fuel Cell Stack". *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 29 (2018): 164-70.
- [26] Miceli, J. F., Parameswaran, P., Kang, D. W., Krajmalnik-Brown, R., Torres, C. I. "Enrichment and Analysis of Anode-Respiring Bacteria from Diverse Anaerobic Inocula". *Environmental Science & Technology* 46.18 (2012): 10349-55.
- [27] Hasany, M., M. M. Mardanpour, and S. Yaghmaei. "Biocatalysts in Microbial Electrolysis Cells: A Review". *International Journal of Hydrogen Energy* 41.3 (2016): 1477-93.
- [28] Tchobanoglous, G., Burton, F. L., (1991). Wastewater engineering. Treatment, disposal, and reuse. McGraw-Hill. Singapore.
- [29] Parihar, P., Keshavkant, S., Jadhav, S. "Electrogenic potential of *Enterococcus*

- faecalis* DWW1 isolated from the anodic biofilm of a dairy wastewater fed dual chambered microbial fuel cell". *Journal of Water Process Engineering* 45 (2022):102503.
- [30] Ng, I. S., Hsueh, C. C., Chen, B. Y. "Electron transport phenomena of electroactive bacteria in microbial fuel cells: a review of *Proteus hauseri*". *Bioresources and Bioprocesses*. 4.53 (2017).
- [31] Feng, C., Li, J., Qin, D., Chen, L., et al. "Characterization of exoelectrogenic bacteria *Enterobacter* strains isolated from a microbial fuel cell exposed to copper shock load". *Plos One* 9.11 (2014): e113379.
- [32] Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F., Ferriols, N. S., et al. "Doubling Exponent Models for the Analysis of Porous Film Electrodes by Impedance. Relaxation of TiO₂ Nanoporous in Aqueous Solution". *Journal of Physical Chemistry B* 104.10 (2000): 2287-98.
- [33] Borole, A. P., Aaron, D., Hamilton, C. Y., Tsouris, C. "Understanding Long-Term Changes in Microbial Fuel Cell Performance Using Electrochemical Impedance Spectroscopy". *Environmental Science & Technology* 44.7 (2010): 2740-44.
- [34] Martin, E., Savadogo, O., Guiot, S. R., Tartakovsky, B. "Electrochemical Characterization of Anodic Biofilm Development in a Microbial Fuel Cell". *Journal of Applied Electrochemistry* 43.5 (2013): 533-40.



Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riit.com.mx

Walnut shell for removal by adsorption of methylene blue from aqueous solution

Cáscara de nuez para la remoción por absorción de azul de metileno en solución acuosa

Puente-Luna, L.I.^a, Arévalo-Niño, K.^a, Lara-Banda, M.R.^b, Rojas-Verde, G.^a, Almaguer-Cantú, V.^{a*}

^a Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Instituto de Biotecnología. Av. Pedro de Alba y Manuel L. Barragán s/n, 66455. San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

^b Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Laboratorio de Análisis de Falla, Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica. Carr. a Salinas Victoria, 65582 Aeropuerto del Nte., Nuevo León, México.

laura.puenteln@uanl.edu.mx; katiushka.arevalonn@uanl.mx; maria.laraba@uanl.edu.mx;

guadalupe.rojasvrd@uanl.edu.mx; veronica.almaguerct@uanl.edu.mx*

Technological innovation: Agricultural waste is ecological and sustainable and can be attractive to be used for pollutants as an environmental field.

Industrial application area: Textile industries could also consider the use of this type of materials that come from natural origin with absorbent properties to treat their effluents before being discarded into the environment; this could be something positive and sustainable for this type of industries.

Received: november 11th, 2024

Accepted: march 06th, 2025

Resumen

Se utilizó cáscara de nuez (CN) como material adsorbente agrícola para eliminar el azul de metileno (AM) de soluciones acuosas y se evaluó en un proceso discontinuo. CN se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) e infrarrojo por transformadas de Fourier (IR-TF). Los experimentos se realizaron dependiendo del tiempo de contacto, la dosis de adsorbente (0,5 y 0,1 g), la agitación (50 y 100 rpm) y la temperatura (293 y 313 K), concentración inicial del adsorbato (50 mg/L). Los datos cinéticos se analizaron utilizando ecuaciones de pseudo primer y pseudo segundo orden. Los datos isotérmicos se modelaron con las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Los datos de la isoterma de adsorción encajan bien con la isoterma de Langmuir y se encontró que la capacidad de adsorción de la monocapa era de 80,65 mg/g para AM. La adsorción de AM en CN se confirma mediante IRTF y MEB. El estudio termodinámico revela que la adsorción de AM en CN se realiza mediante una reacción endotérmica ($\Delta H = 1.097$ kJ/mol), factible y espontánea (ΔG^0

= -21,157.32 kJ/mol a 293 K; -23,363.13 kJ/mol a 303 K; y -17,333.87 kJ/mol a 313 K) y disminuye el desorden de las moléculas. En el proceso de adsorción ($\Delta S^0 = -2,63$ kJ/mol K). La eficiencia del CN en AM estuvo relacionada con la disposición de los sitios de adsorción, así como con la estructura microporosa del material adsorbente. Los resultados indicaron que la cáscara de nuez podría ser una alternativa a los adsorbentes más caros que se utilizan para eliminar este colorante.

Palabras clave: Azul de metileno, Cáscara de nuez, Cinética, Equilibrio, Isoterma de adsorción.

Abstract

Walnut shells (WS) were used as an agricultural adsorbent material to remove methylene blue (MB) from aqueous solutions and evaluated in a batch process. WS was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FTIR). The experiments were carried out depending on the contact time, the dose of adsorbent (0.5 and 0.1 g), the agitation (50 and 100 rpm) and the temperature (293 and 313 K), initial concentration of the adsorbate (50 mg/L). The kinetic data were analyzed using pseudo-first order and pseudo-second order equations. Isotherm data were modeled with the Langmuir and Freundlich equations. The adsorption isotherm data fit well with the Langmuir isotherm and the adsorption capacity of the monolayer was found to be 80.65 mg/g for MB. MB adsorption on WS is confirmed by FTIR and SEM. The thermodynamic study reveals that MB adsorption in WS is carried out by an endothermic reaction ($\Delta H = 1,097$ kJ/mol), feasible and spontaneous ($\Delta G^0 = -21,157.32$ kJ/mol a 293 K; -23,363.13 kJ/mol a 303 K; y -17,333.87 kJ/mol a 313 K) and decreases the disorder of the molecules in the adsorption process ($\Delta S^0 = -2.63$ kJ/mol K). The efficiency of the WS on MB was related to the arrangement of adsorption sites, as well as the microporous structure of the adsorbent material. The results indicated that walnut shells could be an alternative to the more expensive adsorbents used to remove the dye.

Keywords: Adsorption isotherm, Equilibrium, Kinetics, Methylene blue, Walnut shell.

1. Introduction

In recent years, industrial development has left its mark on society because many industries such as textiles, petrochemical, pesticide, paint, printing, metallurgical and pharmaceutical industries, among others, release large amounts of chemical compounds (such as colorants and pigments) generating pollution and environmental deterioration, [1] which has caused serious damage to the environment and health.

The textile industry produces wastewater that contains organic compounds with intense

color, where in the dyeing processes, the percentage of dye lost in the wastewater is 50% in the fiber fixation levels and it is estimated that a substantial amount is discharged into wastewater annually [2].

The number of colorants they use, as well as heavy metals and dangerous substances, is so large that it has not been possible to calculate the total amount of these that are released uncontrolled into water bodies [3]. These compounds have aromatic structures that make them very stable and difficult to biodegrade [4]. Dyes can also be classified

according to their chromophore group into azo, anthraquinone, triphenylmethane, or imine dyes. Azoic and triphenylmethanes represent the majority of textile dyes [5,6] due to their properties of resistance to fixation and economic costs in the dyeing process. The release of pigmented waters into an ecosystem is a source of aesthetic pollution, which also causes disturbances in aquatic life. These pollutants are mutagenic, carcinogenic and cause severe damage to humans, such as dysfunction of the kidneys, reproductive system, liver, brain, and central nervous system in addition to allergies, skin irritation, nausea, sweating, vomiting, headache among other diseases [7]. MB is a dye that has a positive charge and is important for the textile industry, to dye leather materials and synthetic fibers. In the pharmaceutical area, it is used therapeutically to treat methemoglobinemia, psychiatric disorders, nervous system disorders and malaria [8-10]. Despite its many applications, it has been reported that acute exposure to MB can cause deleterious effects, such as cyanosis, vomiting, jaundice, tissue necrosis, tetraplegia, and increased heart rate in humans [11-12]. The MB average lethal oral dose (LD_{50}) in rats has been reported at 1,180 mg/kg. When low doses (10 mg/kg) were administered to rats, their blood pressure increased, while at high doses (20 mg/kg) systemic hypotension and hypertension worsened after endotoxemia [13, 14]. Although several studies have reported lethal doses in animals, limited data is available regarding this information in humans. However, it is hypothesized that the lethal dose is influenced by the dye's effect on blood pressure, vascular resistance, and blood flow.

The textile industry is one of the many industries that discharge MB without any control, without any prior treatment, therefore these amounts exceed the permitted limit, which results in harmful effects on health and

the environment. Furthermore, pigments impart toxicity in water bodies, including at low concentrations (less than 1 mg/L) [15] as they affect photosynthesis in aquatic organisms and plants due to the reduction of sunlight transmission [16].

Conventional methods for dye removal include coagulation, chemical oxidation, adsorption, ozonation, ion exchange, and flocculation, among others. Despite their benefits, some of them have relevant limitations [17-20] such as being usually effective and suitable only for small volumes of effluents and the need to treat very large amounts of by-products, which generates high costs.

In recent years, the use of low-cost and efficient alternative adsorbent materials in the removal of dyes from wastewater has been investigated. Some of these include palm and chitosan ash [20,21], grapefruit peel (*Citrus grandis*) [22], wheat peel [23,24]. WS as an agricultural residue could be an alternative to the wastewater treatment process. Due to the large amounts of this waste generated, it could be used to eliminate massive amounts of dyes from the textile industry, which causes a serious problem for the environment and the community.

In this work we propose the application of an agricultural residue as a low-cost adsorbent to remove MB from aqueous solutions. The main objective of this study was to evaluate the potential of WS as a low-cost adsorbent material in the removal of MB dye, widely used in the textile industry. Experimental parameters such as WS pH, WS dose, contact time, temperature and agitation have been investigated. Adsorption isotherms as well as adsorption kinetic curves were obtained and theoretical models were used to determine the adsorption mechanism. The results will be useful to know the feasibility of cheap

agricultural residues in the disposal of wastewater contaminated with pigments from the textile industry.

2. Materials and methods

2.1 Dye cationic

A cationic dye was used, MB (HYCEL, Monterrey, Mexico) with molecular formula $C_{16}H_{18}N_3ClS$ (319.85 g/mol), a wavelength of 650 nm, and its chromophore group is imine. The experiments were obtained from a 1000 mg/L stock solution that was prepared from the dye.

2.2 Pretreatment and characterization of WS

The WS, *Juglans regia* is a member of the family *Juglandaceae* was collected from Coahuila, Mexico. It was transferred in bags and washed with distilled water to remove impurities and soluble compounds that could interfere later in the tests. Before characterization and adsorption studies, the material was dried in an oven at a temperature of 60 °C for its subsequent grinding which was carried out in an industrial-type blender (USA Standard Test sieve). The adsorbent material was cut into small pieces and sieved until a particle size of 2 mm was obtained, which was stored in hermetic containers and did not receive any chemical treatment for the subsequent tests.

2.3 Characterization of WS

The characterization of the agricultural adsorbent material was analyzed by zeta point charge (ZPC) and isoelectric point (IEP) using a potentiometer, (Orion star A214 Potentiometer). Fourier transform infrared (FTIR) (Nicolet iS10 Thermo Spectrometer) was used for the identification of functional groups. WS surface morphology was also determined by scanning electron microscopy (SEM) analysis.

2.4 Experimental conditions for adsorption

For the adsorption tests, the following parameters were established as independent input variables, the adsorbent dose, temperature, agitation, and contact time, while the dye removal efficiency was chosen as the dependent response variable. A full factorial experimental design of 2^3 was designed, with three repetitions, resulting in a total of 24 experiments. The adsorption experiments were carried out in triplicate in 50 ml Erlenmeyer flasks where 0.1 g and 0.5 g of the adsorbent material were added with an initial 50 mg/L dye solution. Agitation was established at 50 and 100 rpm (Shaker MAXQ 4000 Thermo Scientific) at two temperatures, 293 and 313 K for 2 h, at neutral pH. After this time, the supernatant was separated and analyzed by a UV-visible spectrophotometer at 650 nm (EVOLUTION 60S ThermoScientific) to determine the removal capacity and final concentration of MB. The calculation of the dye removal percentage was evaluated according to the following equation:

$$\% R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Where:

C_o : Initial concentration (mg/L)

C_e : Concentration at equilibrium (mg/L)

The adsorption capacity, which is defined as the mass of adsorbate per gram of adsorbent, was evaluated using the equation:

$$q_m = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (\text{Eq. 2})$$

Where the C_o and C_e (mg/L) are the concentrations of the MB in the liquid phase at the beginning and equilibrium. V is the volume of the solution (L) and W is the mass of the dry adsorbent (g).

2.5 Batch kinetic studies

The adsorption tests for the kinetic study were carried out at different contact times of the adsorbent with the MB in a Thermo Scientific Shaker MAXQ 4000 at 293 K. The adsorption was carried out with 10 mL of MB with a concentration of 50 mg/L and 0.1g of WS with constant stirring at 50 rpm and 293 K. The experiment was carried out in triplicate at different times, 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 and 120 min. After each time, a sample was taken and centrifuged at 5000 rpm for 5 min to obtain the supernatant, which was analyzed by visible spectroscopy to obtain the final concentration of the dye and the percentage of removal.

The data obtained from the biosorption kinetics were analyzed using mathematical models of biosorption such as pseudo-first order and pseudo-second order, which explain the interactions of the dye molecules with the functional groups of the biosorbent cell wall.

2.6 Isotherm studies

Solutions with different concentrations of the dye were prepared from a stock solution of 500 mg/L. A 0.1g mass of the material biosorbent was added in 50 mL flasks containing the 10 mL solution of the dye at these concentrations (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300 mg/L). The dose and agitation that were established for this experiment were those that showed the highest removal percentages in the preliminary tests. Subsequently, the tubes were centrifuged at 5000 rpm for 5 min, the supernatant was separated and the residual concentration of the dye was measured by visible spectroscopy. The experiment was carried out in triplicate at 3 different temperatures (293 K, 303, and 313 K) for a time of 2 h. The experimental data obtained were used to analyze the Langmuir and Freundlich isotherms. After obtaining the

experimental data, the adsorption isotherms were analyzed, among which the Langmuir and Freundlich models stand out, which describe how the adsorption of the liquid phase to the solid phase occurs on the surface of the biosorbent material.

3 Results and discussion

3.1 Characterization of WS as a function of surface pH, FTIR, and SEM.

The point of zero charge is an indicator of the number of positive and negative surface sites of the adsorbent material. Fig. 1a shows the pH value 5.0. This value indicates the most suitable range to achieve the elimination of a specific dye according to its anionic or cationic nature. Below this value, negatively charged dyes are absorbed, while above this value removal will be favored by positively charged dyes. On the other hand, this data also indicates that, below this value, the net charge of the adsorbent surface is positive, therefore, dyes that have a negative charge are absorbed, which is attributed to the presence of groups functional such as amino groups, which are positively charged and can attract negatively charged dyes such as anionic dyes. Whereas, above this value, the elimination of positively charged colorants can be favored.

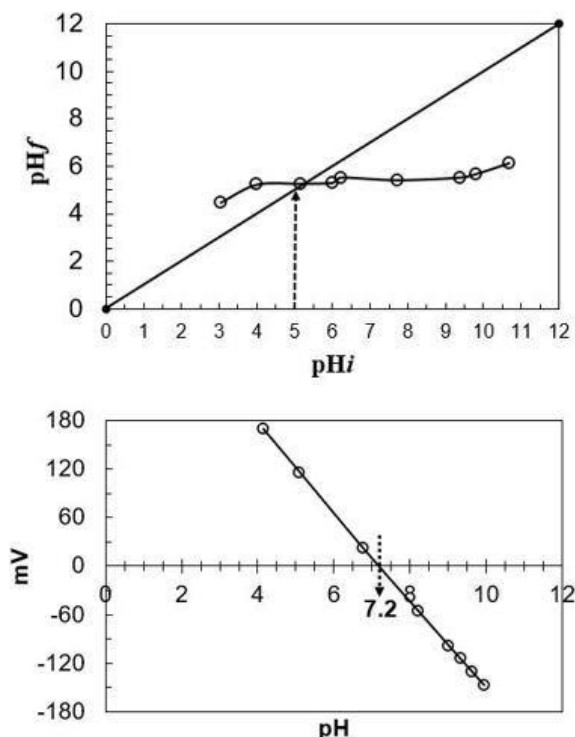


Figure 1. (a) Zero charge point (ZCP) (b) Isoelectric point (IEP) of WS.

The effect of pH in the aqueous solution is an important factor in the amount of adsorption. For example, [25] used the WS as an adsorbent for the removal of MB but treating the WS with different acids, such as hydrochloric acid, acid sulfuric, and phosphoric acid. Treatment with acids causes the adsorbent surface to undergo protonation or deprotonation of acidic and basic groups, also influencing the groups present in the MB molecule. They observed low adsorption of MB at low pH when the WS is not treated with acids, which can be attributed to the presence of hydrogen ions H^+ in the solution and the interaction with the cationic dye. This can lead to a decrease in the repulsion and adsorption charges of the adsorbate with the adsorbent. On the other hand, as the pH of the solution increases, the number of negative ions on the surface of the adsorbent increases, therefore high adsorption values would be expected, due to the strong electrostatic

interaction between the negatively charged surface and MB which is a cationic dye.

However, Fig. 1b shows the isoelectric point with a value of 7.2, which indicates the surface charge distribution of the adsorbent material [26]. This value was decisive to know if WS would need any previous treatment for the experiments. Other studies such as [27] determined zero charge point using sunflower oil and activated carbon as adsorbent, obtaining values in a range of 2.5-5.5 [28], used coconut bagasse as adsorbent material for the removal of Blue Remazol (R160) which was 6.7. In other words, the adsorbent material was not chemically modified since the value obtained of 7.2 allowed the experiment to be carried out without altering the surface charge and the behavior of the WS with a cationic dye could be observed. The potentiometric titration of the biomass allowed us to determine the isoelectric point of the adsorbent surface which indicates that the WS can be used directly to see the behavior of dye of cationic nature such as MB, since these determinations also indicate the number of functional groups present on the surface, such as carboxyl and amino groups [29,30].

In the FT-IR analysis for WS, the different lengths related to the stretching vibrations can be observed, such as the one shown at 3301 cm^{-1} . Figure 2a and 2b this band it is related to the stretching vibration of the hydroxyl group present in the cellulose of agricultural residues. The band is shown at 2935 cm^{-1} was assigned to the stretch vibration of the aliphatic C-H group. The absorption band that appears at 1600 cm^{-1} is related to the C=O group that indicates the presence of carboxylic acids, ketones, or esters attributed to the precursor compounds of lignin [31-33]. The band show at 1520 cm^{-1} was assigned to the stretching vibration of C=C groups, while the 1436 cm^{-1} band suggests bending

vibrations of methyl and methylene groups. On the other hand, the agricultural adsorbent materials are attributed infrared spectra with basic components that correspond to the bands of carboxylic acid (1714 and 1032 cm^{-1}), carboxylate ion (1348 and 1606 cm^{-1}), and

the presence of the amino group (1243 and 1032 cm^{-1}). The presence of these groups is an indication of the importance of functional groups on the surface of WS since these ionizable groups preferentially favor the elimination of cationic dyes.

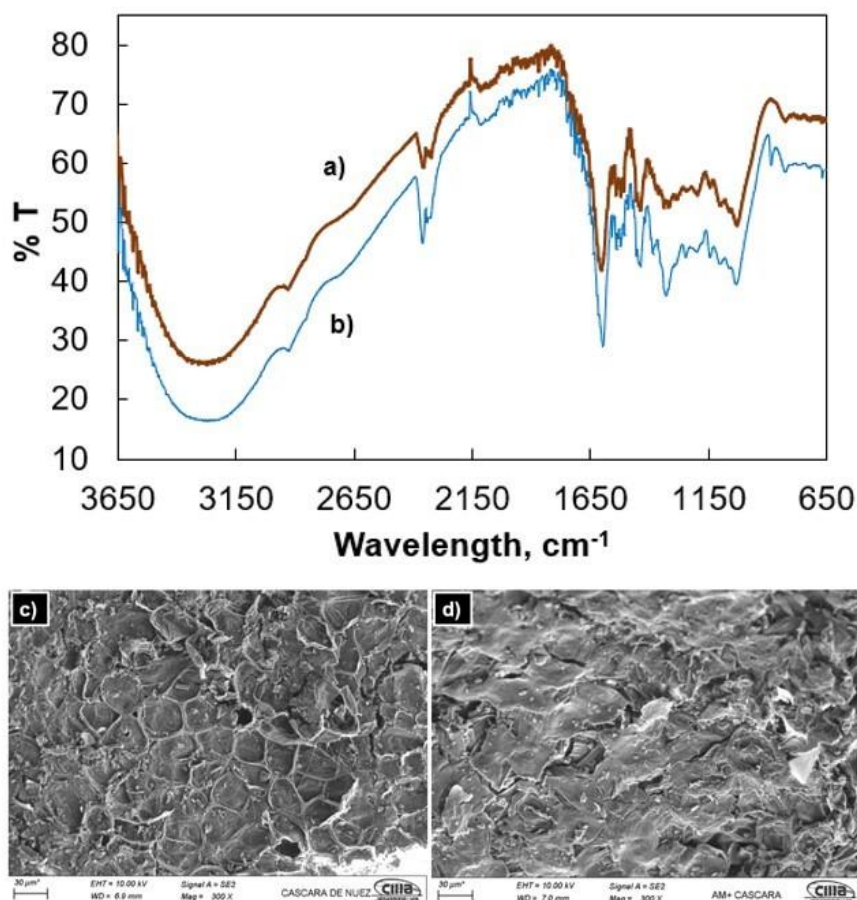


Figure 2. FT-IR of WS adsorbent; (a) before dye adsorption (b) after dye adsorption. SEM characterization; (c) before MB adsorption (d) after MB adsorption.

Scanning microscopy analysis shows the micrographs for the WS and MB treatment. Fig. 2c shows the surface for the WS without receiving prior treatment, the measurement was made at $30\text{ }\mu\text{m}$ in which a surface with pores of irregular size can be seen, a hollow surface with high porosity, these irregularities allow the adsorption of dyes on the surface of the WS, due to the presence of holes, pores, and cracks. Fig. 2d shows the WS surface after adsorption with MB, it can be seen that

the holes and pores have been occupied by the MB molecules, the MB molecules covered the WS surface, they show some superficial scars, but in general, they tend to occupy the holes homogeneously. This analysis confirms that the adsorption of MB on the WS has been successful. In general, the morphologies of agricultural residues have been studied and these characteristics that are observed are particular to lignocellulosic materials, which

generally present unlimited pores and irregular porous structures.

3.2 Experimental conditions for adsorption

The parameters that were considered to evaluate the experimental conditions of the adsorption process were the following: adsorbent dose (g), temperature (K) and agitation (rpm), all of these as a function of time. Final concentration, removal capacity and removal efficiency were evaluated as

dependent response variables. In fig. 3 the experimental adsorption conditions for MB are shown. It started with a concentration of 50 mg/L with a reaction time of 2 h . The removal percentages at 293 K were $95 \pm 5.2\%$ while at 313 K they were $95 \pm 4.7\%$. The initial concentration of the dye was not a variable to modify, however, it is an important factor to consider the mass transfer process between the adsorbent and the adsorbate.

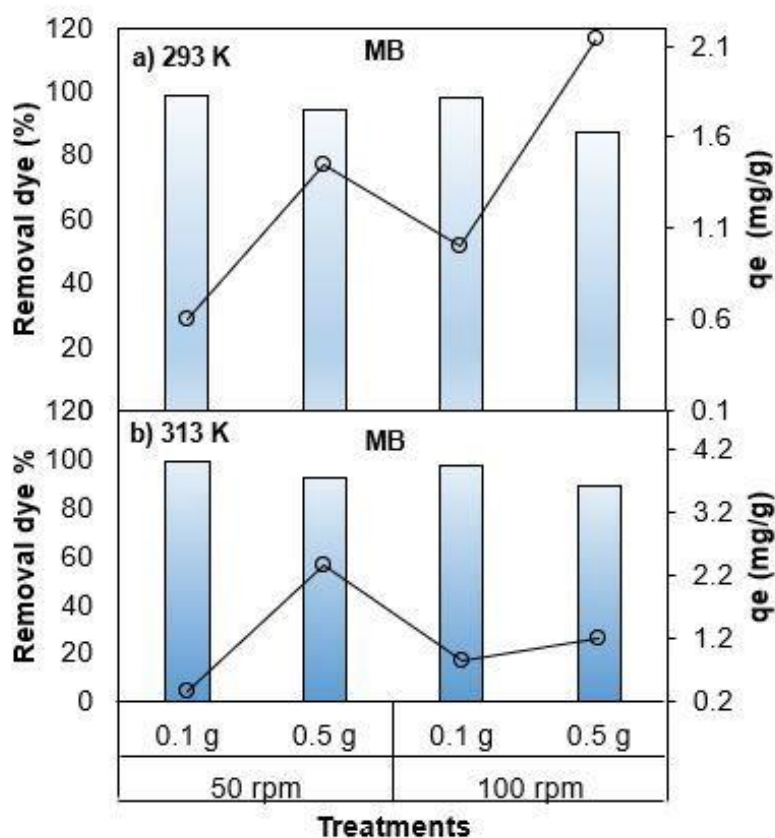


Figure 3. Experimental optimization conditions of MB **(a)** At a temperature 293 K **(b)** At a temperature 313 K . The left y-axis represents the percentage of dye removal (bars) and the right represents the removal capacity (line). The x-axis shows the adsorbent and agitation doses.

It has been shown that the percentage of dye removal decreases when the initial concentration is high (150 mg/L) [34], due to the saturation of the active adsorption sites on the surface of the adsorbent, while with low initial concentrations the adsorption sites were unoccupied, so the adsorption sites can

be easily occupied by the dye without becoming saturated, thus achieving an increase in the percentage of dye removal. Studies have shown an increase in the removal rate of MB at different changes in initial dye concentration. Jawad et al. (2018) used dragon fruit peels in MB removal but

without further treatment [35]. The removal efficiency reached its optimal performance around 83%, at a dose of adsorbent of 600 mg/L, temperature 298 K, initial dye concentration 100 mg/L, stirring speed of 120 rpm, and contact time of 180 min. Shen and Gondal (2017) [36] used coffee powder, from an initial concentration of 15 mg/L of colorant, pH 2 and dose of adsorbent 0.05 g/L for the removal of Rhodamine B and Rhodamine 6G.

3.2.1 Statistical analysis

The experimental design was carried out using the Minitab 19 tool, applying the removal percentage of removal or adsorption efficiency as response variables. ANOVA factorial design 2^3 ($p < 0.05$) was used with a

total of 24 experiments, the variables of temperature, adsorbent dose, and agitation. Each variable was assigned by letters, (A) for temperature, (B) for the adsorbent dose, and (C) for agitation. Two levels were handled, high level (+) and low level (-), 3 replicates were made and the response factor was the removal percentage.

In Table 1, it can be deduced that for MB the factors B and C are quite significant in the analyzed response, as well as the BC interaction. On the other hand, factor A does not add significant value to the response, so it is convenient to manage it at the level that represents the lowest energy consumption and represents the lowest cost, that is, at 20 °C.

Table 1. Two-level factors for ANOVA analysis. Statistical parameters of the data obtained in the ANOVA analysis.

Assigned letter	Factor		Low level (-)		High level (+)	
A	Temperature (K)		293		313	
B	Dose (g)		1		5	
C	Agitation (rpm)		50		100	
Source	DF	S.S.S	Contribution	SS fit	LS	F value
Model	3	366.21	82.34%	366.21	122.069	31.08
Linear	2	328.71	73.91%	328.71	164.353	41.85
B	1	291.21	65.48%	291.21	291.207	74.15
C	1	37.50	8.43%	37.50	37.500	9.55
2 term interactions	1	37.50	8.43%	37.50	37.500	9.55
B*C	1	37.50	8.43%	37.50	37.500	9.55
Error	20	78.55	17.66%	78.55	3.927	
Lack of fit	4	15.58	3.50%	15.58	3.895	0.99

The model shown suggests that, using factor B at the low level (1g dose) and factor C at the high level (stirring 100 rpm), 98 % removal is obtained. The ANOVA in Table 1b also shows the BC interaction and it is strongly significant, so it is suggested that, when factor B is at a low level (-), factor C can be used at a low level (-) or at a high level. (+) since it generates the same response, therefore we could handle factor C with the low level.

3.3 Effect of adsorbent dose

One of the main factors that affect the adsorption process is the dose of the adsorbent material, this is due to the fact that the surface of this material has adherence or adsorption sites and this number of sites increases when working with high doses. since the promoted surface is more exposed to the adsorbate and its molecules find a place to settle or rest during the adsorption process. However, when the dose of the adsorbent is very high, saturation of these adsorption sites

can occur, which can result in a decrease in the efficiency of dye removal [37].

In figure 3 we can see the effect of the adsorbent dose on the removal percentage at two fixed temperatures and with an initial MB concentration of 50 mg/L. In general, it is known that the increase in the number of adsorption sites on the surface of the adsorbent leads to an increase in the removal efficiency [38], for MB the removal percentages remained above 88%, the effect of the dose reflected high percentages of removal even when the dose was low, this effect was pointed out in the statistical analysis, it was even suggested that it is possible to work at a minimum dose since both doses are effective on the removal of dyes. Therefore, the choice of the minimum dose can also be an important factor of economic interest for the agro-industrial sector. The data obtained led to the decision that the optimal experimental dose to continue with the other study experiments is 0.1 g of WS.

The effect of the dose was also studied with other dyes such as indigo carmine but with rice husk as adsorbent material, from this study it was concluded that the removal efficiency was 36 – 96 % when the doses of the adsorbent were varied from 2 at 20 g/L [39]. Similar results were obtained by Fatma Bouaziza et al., 2017 when they used almond gum as an adsorbent for the adsorption of malachite green. The study was carried out by varying the dose of the adsorbent from 2 to 30 g/L, starting from an initial concentration of 100 mg/L at 40 °C and neutral pH for a contact time of 1 h [40]. On the other hand, Mohammad Kashif Uddin and Abu Nasar, 2020 [41] observed an increase in the percentage of MB removal when they varied the dose of WS (*Junglans regia*) from 0.1 to 1 g, their results were very similar to those of this work, since they obtain percentages of

removal above 90 % at low doses, this may be due to the increased interactions of the molecule with the adsorbate at low doses and the provision of active sites, which at higher doses where a supersaturation of the adsorbate with the adsorbent can occur, causing a decrease in dye removal.

3.4 Effect of temperature

The temperature factor is another important parameter during the adsorption process. This is an indicator of the nature of the adsorption, since it is known that an increase in temperature causes an increase in the mobility of the active sites of the adsorbent, thus causing an increase in the rate of diffusion of the molecules in the interface, that is, in the boundary layer that divides the dye molecules and the internal pores of the adsorbate particles [42]. This effect can also vary depending on the movement of the dye molecules and the class to which they belong. With the temperature variation, a variation in the equilibrium capacity of the adsorbent is also expected. If the adsorption capacity increases with increasing temperature, an endothermic process is said to take place [43], this increase in temperature causes an increase in the number of sites of the adsorbent material. Figures 3a and 3b show the temperature variation of 293 K and 313 K for MB, in which it can be seen that as the temperature increases, the elimination percentages remain above 90%. The increase in adsorption capacity may also be due to the effect of junction fractures on the surface of the adsorbent. [44], It is worth mentioning that the adsorption process can become slow when working with temperatures higher than 313 K, since the adsorption sites of the adsorbent material could become saturated, and probably the adsorbate molecules in the adsorbent would initiate a desorption process if the process continues with [45,46] high temperatures. The adsorption of MB with palm kernel fiber as adsorbent material was

also studied, which was treated with HCl, when the temperature increased from 299-339 K, an increase in the adsorption capacity was observed, which indicates that the adsorption process is carried endothermically [47], similar studies were carried out by [48], when they studied the adsorption of MB, malachite green (MG) and crystal violet (CV).

3.5 Adsorption kinetic studies

To define the adsorption efficiency, it is necessary to describe the adsorption dynamics in terms of adsorption kinetics by measuring the adsorption residence times and the rate constant [49]. It is suggested that for a material to be useful as an adsorbent, it must have a good adsorption rate, that is, it must have a high adsorption capacity and therefore a fast adsorption rate. This adsorption process involves primarily the internal mass transfer of the adsorbate molecules to the sorption sites, as well as the external mass transfer of the dye molecules from most of the solution to the external surface of the adsorbent and therefore last the sorption process itself.

The pollutant biosorption process is dependent on the time required to reach equilibrium and this can be measured by biosorption kinetics experiments. In many dye adsorption processes, the pseudo-first-order and pseudo-second-order models are used to determine adsorption kinetics. The

pseudo-first-order model is given by the Lagergren expression [50], to determine the adsorption rate constant. It is worth mentioning that there is evidence of dye removal registers in which the pseudo-first-order model does not fit well to the entire contact time range, however, it is one of the oldest and most theoretical models that can predict the amount of dye adsorbed onto the adsorbent material.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq. 3})$$

Where q_e and q_t (mg/g) represent the number of dyes adsorbed at equilibrium and at time t (min), respectively, and k_1 (l/min) is the adsorption constant. Table 2 showed the adsorption kinetic data for the MB starting from an initial concentration of 50 mg/l. The pseudo-first-order and Elovich models showed low correlation coefficients compared to the pseudo-second-order. The expression of the pseudo-second-order model is given by [51].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{Eq. 4})$$

Where q_e represents the adsorption capacity at equilibrium and k_2 is the pseudo-second-order constant (g/mg·min) which can be experimentally determined from the slope and intersection of the line by graphing t/q (min·g/mg) vs t (min). The results of the kinetic models are shown in Table 2.

Table 2. Parameters of kinetic models for MB dye at 313 K and initial concentration of 50 mg/L.

Kinetic model	Parameters	
pseudo first order	k, (l/min)	0.586
	q_e , (mg/g)	0.0001
	R^2	0.029
pseudo second order	k, (g/mg min)	2.820
	q_e , (mg/g)	4.027
	R^2	0.9974
Ecuación de Elovich	A, (mg/g min)	0.019
	b, (g/mg)	30.674
	R^2	0.749

The pseudo-first order model shows very inaccurate R^2 values, deviated from unity, and the value of q_e turned out to be too small. In contrast, the graph of t/q vs. t (Figure 4) for the pseudo-second order model showed R^2 values of 0.9974 for MB, this value is close to unity and an increase in the value could also be seen. Therefore, based on the R^2 values and the fit of the theoretical q_e and t/q_e value with the experimental one, we can assume that the MB adsorption fits the pseudo-second order model well. The pseudo-second order model assumes that the mass transfer is explained by the

chemisorption mechanism, due to the participation of chemical forces involved in the chemical bonding of the MB with the WS surface and that it may also be the control stage of the speed in adsorption processes by [52,53]. The pseudo-second order model assumes that chemisorption is strongly involved in controlling the rate of adsorption processes. Figure 4 represents the fitted model for MB, which shows a correlation coefficient close to unity and fits a pseudo second order model. This pattern was also observed in MB adsorption with peanut shells [54].

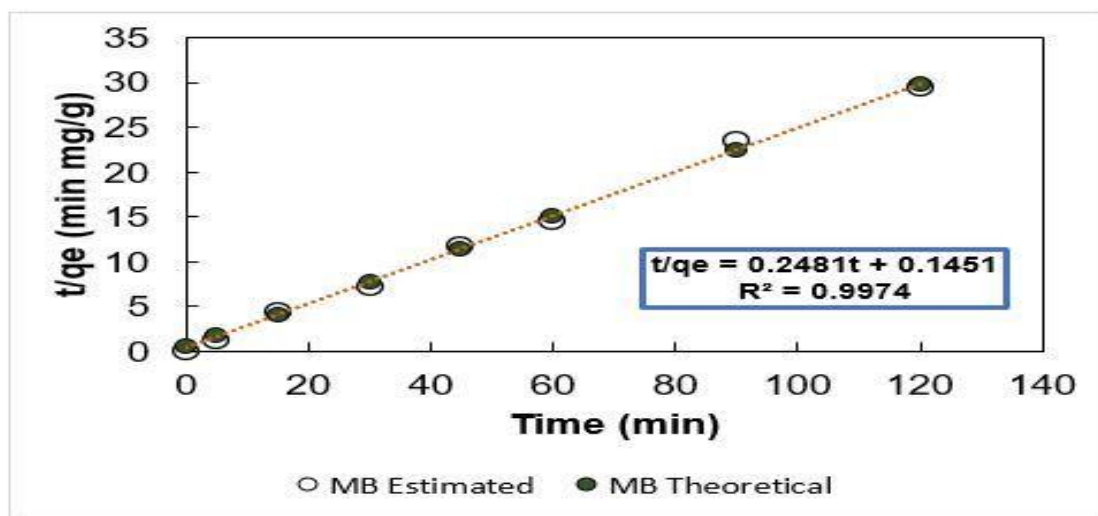


Figure 4. Pseudo-second order kinetics for adsorption of MB on WS waste in an aqueous solution of 50 mg/L at 313 K.

On the other hand, [55,56] also studied MB adsorption using guava leaf powder in which they obtained R^2 values for the pseudo first order model with values ranging between 0.70 and 0.85, while the R^2 values of the pseudo second order model were 0.99. The Elovich equation has also been widely used to describe the process of adsorption of contaminants from water, such as heavy metal effluents such as Cr(VI) and Cu(II) when chitin and chitosan were used as adsorbent materials. This model is of general application in chemisorption processes and assumes that the active sites of the adsorbent

are heterogeneous [57] and therefore exhibit different activation energies, which confirms the second order reaction for a heterogeneous reaction process.

3.6 Isotherms adsorption

Contaminants migrating from an aqueous phase to an agricultural adsorbent have been studied by many isothermal models [58, 59]. The ratio of the adsorbate in the liquid phase and the equilibrium adsorption amount on the solid phase at a given temperature can be determined from the adsorption isotherms. To establish the adsorption data, as well as the

adsorption mechanisms and the maximum adsorption capacity, two isotherm models were tested: Langmuir and Freundlich. These models allow us to model the equilibrium data, study the adsorption mechanism, the maximum adsorption capacity, as well as the properties of the adsorbent material.

The Langmuir isotherm accounts for surface coverage by balancing relative adsorption and desorption rates (dynamic equilibrium). Adsorption is proportional to the fraction of the adsorbent surface that is open while desorption is proportional to the fraction of the adsorbent surface that is covered [60]. It is worth mentioning that one of the tools applied to define the best model to quantify the adsorbate distribution is through linear regression analysis [61]. The Langmuir adsorption model establishes the maximum adsorption, which suggests that, once the adsorbate is adsorbed, it does so occupying a single site, that is, adsorption occurs in specific homogeneous sites, to form a monolayer of molecules on the surface of the adsorbent. Furthermore, this model assumes that there is no steric hindrance between the adsorbed molecules. The Langmuir equation in linear form is [62]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Where C_e (mg/L) is the equilibrium concentration of the adsorbate, q_e (mg/g) is the amount of adsorbate per unit mass of

adsorbent, K and q_{max} are Langmuir constants related to adsorption capacity and rate of adsorption, respectively.

The Freundlich model is oriented to adsorption processes that occur on heterogeneous surfaces [63]. This model defines the heterogeneity of the surface and the exponential distribution of the active sites and their energies [64]. The equation of the Freundlich model in linear form is the following [65]:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Where K_F is the adsorption capacity (L/mg) and $1/n$ is the adsorption intensity; this is also an indicator of the relative distribution of the energy and heterogeneity of adsorbate sites.

The applicability of the isotherm equations was compared by judging the correlation coefficients, R^2 . Table 3 shows that the Langmuir isotherm model produced R^2 values close to unity as the temperature increases. The R^2 values (0.88) suggest that the Langmuir isotherm provides a good fit to the isotherm data, although the higher temperature Freundlich model also shows R^2 values very similar to the Langmuir ones, this could be seen as a competition of adsorption mechanisms, this indicates that the MB could carry out the two adsorption models with increasing temperature.

Table 3. Parameters of isothermal adsorption models for MB dye.

Isotherm Model	Parameters	Temperature (K)		
		293	303	313
Langmuir	q_e (mg/g)	80.65	42.92	62.11
	b (L/mg)	0.01	0.02	0.02
	K	8.48	31.41	44.04
Freundlich	R^2	0.78	0.32	0.88
	n	2.02	1.27	3.55
	K_F (L/mg)	0.37	0.52	0.17
	R^2	0.72	0.68	0.84

The MB describes two models that compete for the accommodation of the molecules, firstly, it fits the monolayer model but the multilayer phenomenon can also occur if the temperature continues to increase, which means that the interaction between the adsorbent and adsorbate occurs first by chemisorption, but as the temperature increases, physisorption may occur.

A similar observation was reported for MB adsorption on silkworms [66], cedar sawdust, and crushed brick [67]. Table 4 lists the comparison between the MB monolayer adsorption capacities on various adsorbents. It is clear that the WS used in this work had a relatively adequate adsorption capacity of 80.65 mg/g compared to other adsorbents found in the literature [68-71].

Table 4. Comparison of the maximum monolayer adsorption of MB onto various adsorbents.

Adsorbents	Maximum monolayer adsorption capacity (mg/g)	References
Walnut shell	80.65	This work
Sawdust	40.50	[68]
Oil palm trunk fiber	49.35	[69]
Broad dean peels	62.72	[70]
Jute processing waste	22.47	[71]

3.6.1 Thermodynamic studies

There are thermodynamic parameters that are of importance in the adsorption process since these allow us to predict whether the mechanism of the adsorption process occurs by physisorption or chemisorption [72,73]. These parameters include enthalpy (ΔH°), entropy (ΔS°), and Gibbs free energy (ΔG°), which are determined by the following equations and from the Van't Hoff intersection and slope.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Where:

R is the universal gas constant (8.314 J/mol/K), K_c is the dimensionless equilibrium constant derived from the dimensional distribution coefficient K_d with the dimension of L/g. K_d at different temperatures is obtained by plotting q_e / C_e vs C_e and extrapolating C_e to zero.

The results with negative values of ΔG° indicate that the adsorption process is spontaneous and favorable in this temperature range. It can be observed in the table 5, that for MB the ΔG° values do not show a tendency to increase or decrease with increasing temperature, which is confirmed by the statistical analysis of ANOVA, which showed that temperature does not significantly affect efficiency removal.

Table 5. Thermodynamic parameters for the adsorption of MB with WS.

Temperature (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
293	-21157.32	1097.02	-2.63
303	-23363.13		
313	-17333.87		

Positive values of ΔH° indicate an adsorption process of an endothermic nature. The ΔS° is an indicator of the disorder of the molecules at the adsorbent and adsorbate interface. Negative values of ΔS° suggest that the disorder of the MB molecules decreases, which means that these colored molecules are deposited on the WS surface without modifying the internal structure of the adsorbent during the entire adsorption process. On the contrary, positive values of ΔS° indicate that the disorder increases so that the molecules can adhere or unattached to the surface of the adsorbent, that is to say, that some of these particles can bind to the WS but for a short time and then disjoin.

4 Conclusions

Current studies showed that the adsorption of MB with WS is favored by low agitation, low temperature, and low adsorbent doses. The adsorption kinetics followed a pseudo-second-order kinetic model. The results obtained were modeled using two isotherm models: Langmuir and Freundlich. The equilibrium isotherms were well described by the Langmuir equation, giving a maximum adsorption capacity of 80.65 mg/g at 293 K. The thermodynamic parameters suggest that adsorption is a typical characteristic of chemisorption, in a spontaneous process and endothermic. This study revealed that WS can be used as an inexpensive method. Natural-based adsorbent to remove MB stains from aqueous solutions. When the WS used as an adsorbent becomes saturated, it can be incinerated. Since WS production occurs in the middle of the year in most tropical countries, the wasted shell can be easily purchased and used for future commercial applications.

5 Acknowledgment

We thank the National Council of Science and Technology (CONAHCyT-Mexico) for

the support provided as Ph.D. scholarship. We also thank the PAICYT 2021 project which provided support for this research.

6 References

1. Jacob, J. M., Karthik, C., Saratale, R. G., Kumar, S. S., Prabakar, D., Kadirvelu, K., & Pugazhendhi, A. (2018). Biological approaches to tackle heavy metal pollution: a survey of literature. *Journal of environmental management*, 217, 56-70. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.077>
2. Zainith, S. U. R. A. B. H. I., Sandhya, S., Saxena, G. A. U. R. A. V., & Bharagava, R. N. (2016). Microbes: Ecofriendly tools for the treatment of industrial wastewater. *Microbes and Environmental Management*, 2016, 75-100.
3. Mani, S., Chowdhary, P., & Bharagava, R. N. (2019). Textile wastewater dyes: Toxicity profile and treatment approaches. *Emerging and Eco-friendly Approaches for Waste Management*, 219-244. http://doi.org/10.1007/978-981-10-8669-4_11
4. Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry*, 40(3-4), 997-1026. <http://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008>
5. Yang, X. Q., Zhao, X. X., Liu, C. Y., Zheng, Y., & Qian, S. J. (2009). Decolorization of azo, triphenylmethane and anthraquinone dyes by a newly isolated *Trametes* sp. SQ01 and its laccase. *Process Biochemistry*, 44(10), 1185-1189.

- <http://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.06.015>
6. Forgacs, E., Cserháti, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 30(7), 953-971.
<http://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
 7. Al-Ghouti, M. A., & Sweleh, A. O. (2019). Optimizing textile dye removal by activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100488.
<http://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100488>
 8. Oz, M., Lorke, D. E., Hasan, M., & Petroianu, G. A. (2011). Cellular and molecular actions of methylene blue in the nervous system. *Medicinal Research Reviews*, 31(1), 93-117.
<http://doi.org/10.1002/med.20177>
 9. Lu, G., Nagbanshi, M., Goldau, N., Mendes Jorge, M., Meissner, P., Jahn, A., ... & Mueller, O. (2018). Efficacy and safety of methylene blue in the treatment of malaria: A systematic review. *BMC Medicine*, 16, 1-16.
<http://doi.org/10.1186/s12916-018-1045-3>
 10. Bosoy, D., Axelband, J., Pursell, R. N., Lukaszczuk, J. J., & Stawicki, S. P. (2017). Utilization of methylene blue in the setting of hypotension associated with concurrent renal and hepatic failure: A concise review. *International Journal of Academic Medicine*, 3(Suppl 1), S101-S111.
<http://doi.org/10.4103/IJAM.IJAM 8 16>
 11. Kumar, K. V., Ramamurthi, V., & Sivanesan, S. (2005). Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1), 14-21.
<http://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.063>
 12. Vadivelan, V., & Kumar, K. V. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 90-100.
<http://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>
 13. Seif, C., Portillo, F. J. M., Osmonov, D. K., Böhler, G., van der Horst, C., Leissner, J., ... & Braun, P. M. (2004). Methylene blue staining for nerve-sparing operative procedures: An animal model. *Urology*, 63(6), 1205-1208.
<http://doi.org/10.1016/j.urology.2003.12.020>
 14. Zhang, H., Rogiers, P., Preiser, J. C., Spapen, H., Manikis, P., Metz, G., & Vincent, J. L. (1995). Effects of methylene blue on oxygen availability and regional blood flow during endotoxic shock. *Critical Care Medicine*, 23(10), 1711-1721.
<http://doi.org/10.1097/00003246-199510000-00016>
 15. Lian, L., Guo, L., & Guo, C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 126-131.
<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.063>

16. Malik, R., Ramteke, D. S., & Wate, S. R. (2007). Adsorption of malachite green on groundnut shell waste-based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27(9), 1129-1138. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.009>
17. Sulak, M. T., Demirbas, E., & Kobya, M. (2007). Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource Technology*, 98(13), 2590-2598. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.010>
18. Daneshvar, N., Ayazloo, M., Khataee, A. R., & Pourhassan, M. J. B. T. (2007). Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp. *Bioresource Technology*, 98(6), 1176-1182. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.025>
19. Kumar, C. G., Mongolla, P., Joseph, J., & Sarma, V. U. M. (2012). Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dye, brilliant green, by *Aspergillus* sp. isolated from Ladakh, India. *Process Biochemistry*, 47(9), 1388-1394. <http://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.05.015>
20. Ahmad, A. A., Hameed, B. H., & Aziz, N. (2007). Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 70-76. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.094>
21. Hasan, M., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2008). Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chemical Engineering Journal*, 136(2-3), 164-172. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.038>
22. Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., & Ahmad, A. L. (2008). Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 316(1-3), 78-84. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.08.033>
23. Gupta, V. K., Jain, R., Varshney, S., & Saini, V. K. (2007). Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(2), 326-332. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.003>
24. Gupta, V. K., Jain, R., & Varshney, S. (2007). Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk—an agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 443-448. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.048>
25. Coşkun, R., Yıldız, A., & Delibaş, A. (2017). Removal of methylene blue using fast sucking adsorbent. *Journal of Materials and Environmental Science*, 8, 398-409.
26. Poghosian, A. A. (1997). Determination of the pH_{pzc} of

- insulators surface from capacitance–voltage characteristics of MIS and EIS structures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 44(1-3), 551-553. [http://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00156-1](http://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00156-1)
27. Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., & Erdem, M. (2008). Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource technology*, 99(14), 6214-6222. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.019>
 28. Vieira, A. P., Santana, S. A., Bezerra, C. W., Silva, H. A., Chaves, J. A., de Melo, J. C., ... & Airoidi, C. (2009). Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1272-1278. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.043>
 29. Radovic, L. R., Silva, I. F., Ume, J. I., Menéndez, J. A., Leon, C. L. Y., & Scaroni, A. W. (1997). An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon*, 35(9), 1339-1348. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00072-9](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00072-9)
 30. Savova, D., Petrov, N., Yardim, M. F., Ekinci, E., Budinova, T., Razvigorova, M., & Minkova, V. (2003). The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution. *Carbon*, 41(10), 1897-1903. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00179-9](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00179-9)
 31. Dahri, M. K., Kooh, M. R. R., & Lim, L. B. (2014). Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1434-1444. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.008>
 32. Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Khalil, A., & Zerrouq, F. (2018). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: equilibrium and kinetic studies. *Surfaces and Interfaces*, 11, 74-81. <http://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.03.006>
 33. Song, J., Zou, W., Bian, Y., Su, F., & Han, R. (2011). Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination*, 265(1-3), 119-125. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.041>
 34. Eren, Z., & Acar, F. N. (2006). Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination*, 194(1-3), 1-10. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.22>
 35. Jawad, A. H., Kadhum, A. M., & Ngoh, Y. S. (2018). Applicability of dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) peels as low-cost biosorbent for adsorption of

- methylene blue from aqueous solution: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. *Desalin Water Treatment*, 109(2018), 231-240. <http://doi.org/10.5004/dwt.2018.21976>
36. Shen, K., & Gondal, M. A. (2017). Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, S120-S127. <http://doi.org/10.1016/j.jscs.20.13.11.005>
 37. Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., & Gupta, V. K. (2010). Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 497-507. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.007>
 38. Ofomaja, A. E. (2008). Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose. *Biochemical Engineering Journal*, 40(1), 8-18. <http://doi.org/10.1016/j.bej.2007.11.028>
 39. Lakshmi, U. R., Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Lataye, D. H. (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 710-720. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.01.002>
 40. Bouaziz, F., Koubaa, M., Kallel, F., Ghorbel, R. E., & Chaabouni, S. E. (2017). Adsorptive removal of malachite green from aqueous solutions by almond gum: kinetic study and equilibrium isotherms. *International Journal of Biological Macromolecules*, 105, 56-65. <http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.106>
 41. Uddin, M. K., & Nasar, A. (2020). Walnut shell powder as a low-cost adsorbent for methylene blue dye: isotherm, kinetics, thermodynamic, desorption and response surface methodology examinations. *Scientific Reports*, 10(1), 7983. <http://doi.org/10.1038/s41598-020-64745-3>
 42. Uddin, M. K., & Nasar, A. (2020). Walnut shell powder as a low-cost adsorbent for methylene blue dye: isotherm, kinetics, thermodynamic, desorption and response surface methodology examinations. *Scientific Reports*, 10(1), 7983. <http://doi.org/10.1038/s41598-020-64745-3>
 43. Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 583-590. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>
 44. Gündüz, F., & Bayrak, B. (2017). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798.

- <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.095>
45. Saeed, K., Ishaq, M., Sultan, S., & Ahmad, I. (2016). Removal of methyl violet 2-B from aqueous solutions using untreated and magnetite-impregnated almond shell as adsorbents. *Desalination and Water Treatment*, 57(29), 13484-13493. <http://doi.org/10.1080/19443994.2015.1058191>
46. İmamoğlu, M. (2014). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *Journal of Applied Analytical and Environmental Chemistry*. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.006>
47. Ofomaja, A. E. (2008). Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose. *Biochemical Engineering Journal*, 40(1), 8-18. <http://doi.org/10.1016/j.bej.2007.11.028>
48. Önal, Y. (2006). Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1719-1728. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.036>
49. Gomez, V., Larrechi, M. S., & Callao, M. P. (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*, 69(7), 1151-1158.
- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.076>
50. Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39.
51. Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
52. Crini, G., & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>
53. Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process biochemistry*, 40(3-4), 997-1026. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008>
54. Gong, R., Li, M., Yang, C., Sun, Y., & Chen, J. (2005). Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1-3), 247-250. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.01.029>
55. Ponnusami, V., Gunasekar, V., & Srivastava, S. N. (2009). Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (Delonix

- regia) plant leaf powder: Multivariate regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 119-127.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.066>
56. Ponnusami, V., Vikram, S., & Srivastava, S. N. (2008). Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 276-286.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.107>
 57. Cheung, C. W., Porter, J. F., & McKay, G. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35(3), 605-612.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00306-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00306-7)
 58. Ayawei, N., Jnr, M. H., & Spiff, I. (2005). Rhizophora mangle waste as adsorbent for metal ions removal from aqueous solution. *European Journal of Scientific Research*, 9(1), 21.
 59. Shooto, N. D., Ayawei, N., Wankasi, D., Sikhivhilu, L., & Dikio, E. D. (2016). Study on cobalt metal organic framework material as adsorbent for lead ions removal in aqueous solution. *Asian Journal of Chemistry*, 28(2), 277-281.
<https://doi.org/10.14233/ajchem.2016.19202>
 60. Narin, I., Surme, Y., Soylak, M., & Dogan, M. (2006). Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in environmental samples by solid phase extraction on Amborsorb 563 resin. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 579-584.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034>
 61. Fost, S. and Aly, M. (1981). *Adsorption Processes for Water Treatment*, Betterworth Publications.
 62. Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224.
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
 63. Ayawei, N., Angaye, S. S., Wankasi, D., & Dikio, E. D. (2015). Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solution. *Open Journal of Physical Chemistry*, 5(3), 56-70.
<https://doi.org/10.4236/ojpc.2015.53007>
 64. Ayawei, N., Ekubo, A. T., Wankasi, D., & Dikio, E. D. (2015). Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(3), 1307.
<https://doi.org/10.13005/ojc/310307>
 65. Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 458-465.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.029>
 66. Noroozi, 5. 6. B., Sorial, G. A., Bahrami, H., & Arami, M. (2007). Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural

- adsorbent—Silkworm pupa. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 167-174.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.021>
67. Hamdaoui, O. (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 264-273.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.062>
68. Batzias, F. A., & Sidiras, D. K. (2004). Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1-3), 167-174.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.014>
69. Hameed, B. H., & El-Khaiary, M. I. (2008). Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 237-244.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.017>
70. Hameed, B. H., & El-Khaiary, M. I. (2008). Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 639-648.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.081>
71. Banerjee, S., & Dastidar, M. G. (2005). Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics. *Bioresource technology*, 96(17), 1919-1928.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.039>
72. Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88-116.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
73. Saha, P., & Chowdhury, S. (2011). Insight into adsorption thermodynamics. *Thermodynamics*, 16, 349-364.
<https://doi.org/10.5772/13474>



Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riit.com.mx

Sensor element for detecting and locating soft drink leaks in bottling plant pipelines

Elemento sensor para detección y localización de fugas de refrescos en tuberías de instalaciones embotelladoras

Orozco-Alvarado, M.^a, Márquez-Lucero, A.^a, Hernández-Rodarte, F.S.^{b*}

^a Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), CONACYT, Miguel Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. 31109, CP, México.

^b Tecnológico Nacional de México/I.T. Durango, Blvd F. Pescador 1830, C.P 34080 Durango, Dgo, México. miguel.orozco@cimav.edu.mx; alfredo.marquez@cimav.edu.mx; shernandez@itdurango.edu.mx*

Technological innovation: To detect leaks in real time with distance location.

Industrial application area: Carbonated beverage bottling industry.

Received: may 09th, 2024

Accepted: march 10th, 2025

Resumen

En la industria de refrescos embotellados es común la utilización de tuberías, sin embargo, las fugas no detectadas pueden provocar pérdidas o daños en las instalaciones; por lo cual el objetivo de esta investigación es proponer un elemento sensor que permita detectar fuga y localizar su ubicación exacta lo más rápido posible. Se desarrolló un sensor tipo cable formado por copolímeros y alambres de nicromo para detectar fugas de refrescos carbonatados en tuberías de proceso, el copolímero se sintetizó con poli(n-acrilato de butilo) al 70% y poli(ácido acrílico) al 30% mediante polimerización en emulsión radical, los ingredientes se colocan juntos en un matraz de dos bocas, se adiciona nitrógeno mediante burbujeo luego se fijan a 60 °C a 70 °C con agitación para iniciar la polimerización. El prototipo de cable tiene dos alambres embebidos de nicrom que constituyen un sistema de detección eléctrica que utiliza la conductividad del agua del refresco para la detección y localización de fugas con alta precisión (niveles de error de +/- 0.0002% en los primeros 3 minutos). La humedad del ambiente no afecta la sensibilidad del sensor.

Palabras clave: Bebidas carbonatadas, Fugas, Polímero, Sensores.

Abstract

In the bottled soft drink industry, the use of pipelines is common; however, undetected leaks can lead to product loss or damage to the facilities. Therefore, the objective of this research is to propose a sensor element capable of detecting leaks and pinpointing their exact location as quickly as possible. A cable-type sensor was developed, composed of copolymers and nichrome wires, designed to detect leaks of carbonated soft drinks in processing pipelines. The copolymer was synthesized using 70% poly (n-butyl acrylate) and 30% poly (acrylic acid) through radical emulsion polymerization. The ingredients were combined in a two-neck flask, nitrogen was introduced via bubbling, and the reaction mixture was maintained at 60–70 °C under stirring to initiate polymerization. The cable prototype features two embedded nichrome wires that form an electrical detection system, utilizing the conductivity of the beverage's water content to detect and locate leaks with high precision (error margins of $\pm 0.0002\%$ within the first 3 minutes). Ambient humidity does not affect the sensor's sensitivity.

Keywords: Leak Detection, Carbonated Beverages, Copolymers, Sensor Systems, Pipeline Monitoring.

1. Introduction

Carbonated soft drinks are among the most highly consumed beverages globally, primarily manufactured by PepsiCo, Coca-Cola, and Dr. Pepper Snapple. These beverages contain artificial or natural sweeteners, vitamins, caffeine, fruit extracts, preservatives, and flavoring agents; the market size was worth USD 221.6 billion in 2020, with consumption projected to rise due to population growth and greater product accessibility (www.Grandviewresearch.com).

The first carbonated beverage was produced in Geneva during the eighteenth century. Soft drinks typically have fruity, spicy, or herbaceous flavors, such as those found in cola drinks. Manufacturing is carried out

using two basic methods: the premix and postmix systems; in the first, all ingredients are blended before the final volume is chilled and carbonated; in the second (Figure 1), a concentrated syrup containing all ingredients except the majority of water and carbon dioxide is prepared. The syrup is then pasteurized and diluted. Water for dilution is chilled and carbonated separately. The two components are blended in the required amounts, and the carbonated product is then fed into the filler (Ashurst, 2016).

Each of these stages relies heavily on pipelines and storage systems, which increases the potential for undetected leaks. A distributed sensor can be placed along the length of the pipe and used to detect the leak and its location.

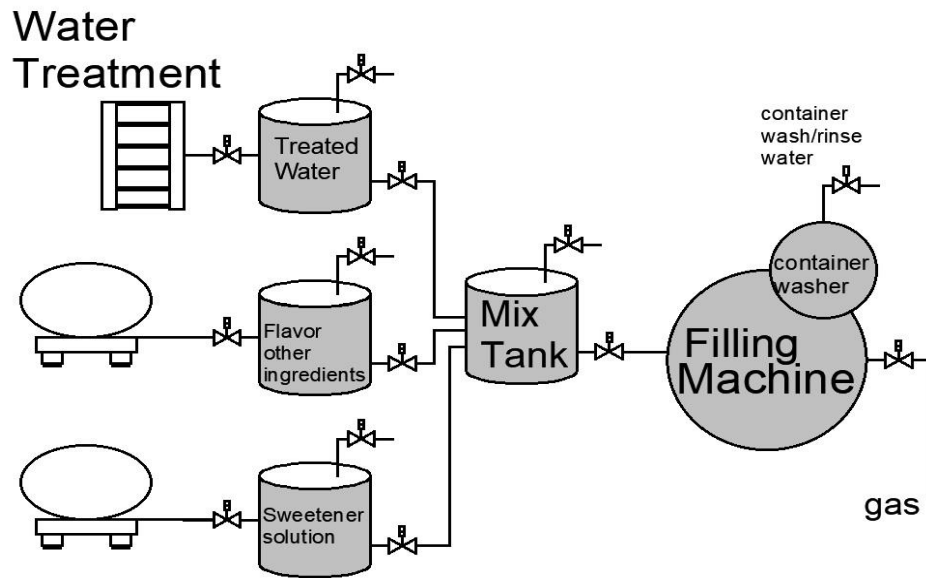


Figure 1. Soft drink *postmix* production diagram [own creation].

Such leaks pose a significant economic risk to large manufacturers. Due to the high volume handled, it is necessary to detect leaks with accuracy and speed. New technologies for leak detection include sensor innovations like Oxidation Potential Sensors for leak detection in water distribution, Pressure Sensors, Sensor Nodes for detection in plastic pipes, Acoustic Sensors, and Transducer Gem's Sensor 2000 for leak detection in zigzag pipelines (Neeraj et al., 2017). Detecting the leak is just as important as locating the leak site. Some researchers have focused on developing new methods to pinpoint the exact location of leaks; Casillas et al. (2015) presented a model-based optimization method for near-optimal sensor placement to detect leak nodes in water distribution networks using pressure sensors; they termed this the Leak Signature Space (LSS). Jia et al. (2014) presented a hoop strain-based Negative Pressure Wave (NPW) method to detect and localize leakages in PVC pipelines. In general, leak detection techniques are based on measuring specific phenomena or physical quantities such as acoustic signals, pressure, flow rate, vapor sampling, fiber optics, and cable sensors.

Regarding cable sensors, Oh et al. (2018) published an acoustic-based leak detector that detects associated changes in pressure and flow when a pipe experiences a sudden rupture or crack, which enables identification of the leak location between two measured points. When a cable sensor is used for leak detection, it can be integrated into the same structure as the cable itself. Cheng et al. (2017) developed a coaxial cable consisting of an inner conductor, an outer conductor, and a dielectric layer.

The use of polymers for detecting physicochemical changes has been widely reported. Penza et al. (2001) used a rubbery polymer as a sensitive membrane for gas and humidity detection. The polymer's response to physical changes is crucial for its intended application, where high sensitivity, repeatability, and linearity are desirable. Today, the use of sensors has been increasingly combined with IoT-based systems for monitoring liquid leaks in infrastructure (Ahmed et al., 2023).

This study presents a cable sensor specifically designed to detect leakages of carbonated soft

drinks. The cable sensor is designed to be placed alongside processing pipelines. Its sensitivity allows it to detect leaks as small as a centiliter per minute, which would otherwise go unnoticed visually or through mass balance. Its response time is very fast—within just a few seconds, the leak is detected and significant product loss is avoided. In previous work, a distributed sensor for aqueous solutions was presented (Mendoza-Payán et al., 2009), using crosslinked polyvinyl amine with Cu(II); that sensor had an ultra-fast response. With the same approach, the current cable sensor was developed using a polymer material synthesized from acrylic acid and butyl

acrylate. The resulting copolymer has notable properties: it can be extruded to form a cable, is flexible enough to handle, and firm enough to house two Nichrome (an alloy of nickel and chromium) wires at its core.

Figure 2 shows the cable sensor formed by the synthesized polymer and two Nichrome wires. It is highly sensitive to the presence of water but not to ambient humidity, thus avoiding false alarms. The length of the cable sensor can be adjusted as needed. The sensor was designed to detect and localize leaks of carbonated soft drinks, and is intended to be distributed along process pipelines.

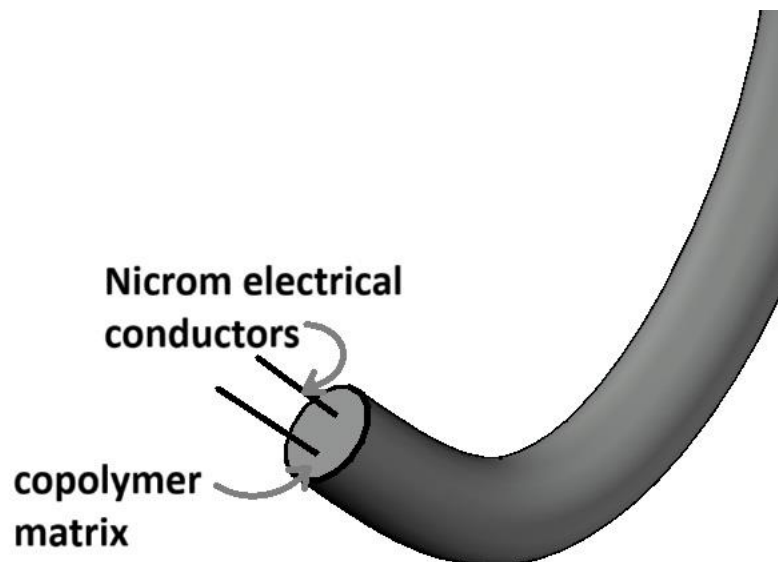


Figure 2. Cable sensor featured.

The cable sensor operates as a resistive sensor. A voltage is applied to a closed-circuit configuration, and when a leak occurs, a variation in resistance is detected. These variations enable the calculation of the leak's location using Eq. (1). Figure 3 illustrates the system, where two loops of Nichrome wire

form a closed circuit. At each end, 24 VRMS (Root Mean Square Voltage) is applied.

When the system is initiated, the polymer resistance (R_{pol}) is very high, resulting in a very low current. Current values are acquired by an A/D data card at a sampling frequency

of 24 data points per minute, by measuring the voltage drop across a pair of precision resistors (22 ohms, $\pm 1\%$ accuracy).

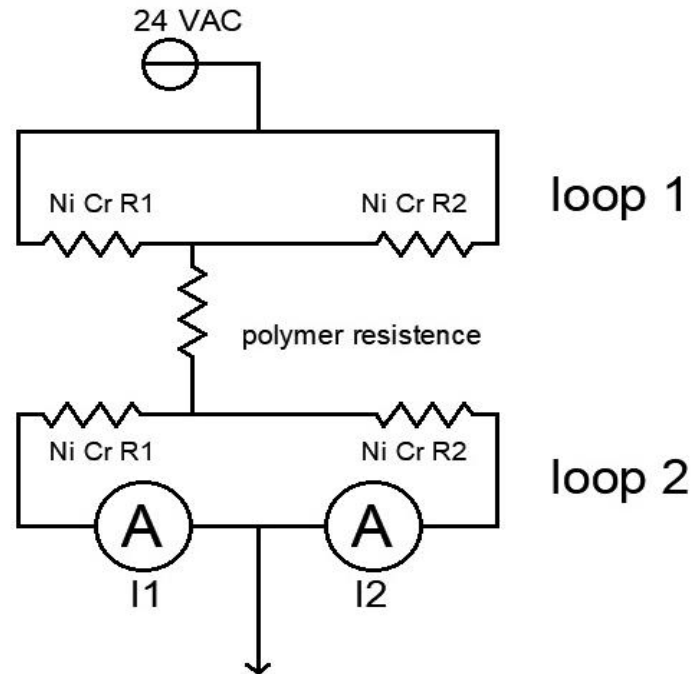


Figure 3. Resistive circuit system for cable sensor.

$$L_C = (I_2 * L_T) / (I_1 + I_2) \dots\dots\dots(\text{Eq. 1})$$

Where:

L_C sensor length in which the leak is presented

L_T total length of the sensor

I_1 loop 1 intensity value

I_2 loop 2 intensity value.

2. Experimental

2.1. Materials and equipment

Monomers poly(acrylic acid) (> 98%), poly(n-butyl acrylate) (> 98%), by Aldrich

were purified before use, the purification process involved 80 °C vacuum distillation. The initiators supplied by Sigma-Aldrich: potassium persulfate (> 99%) and ammonium persulfate (> 99%) were purified by rechristening and dried at 35 °C in vacuum. The surfactants: polyvinyl alcohol (> 80% hydrolysis, JT Baker), sodium lauryl sulfate (> 99%, JT Baker), and Triton X-305 (70% solution w / w, JT-Baker) were used without treatment. A data acquisition card from National Instruments® with 14-bit resolution and a sampling rate of 48 kS/s was used to collect data. The LabView® diagram is shown in Figure 4.

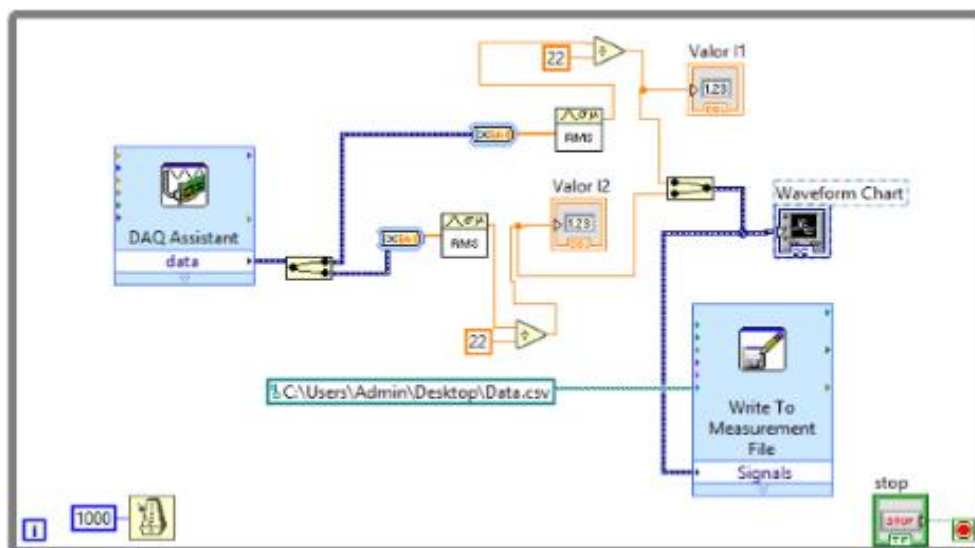


Figure 4. LabView® diagram for data acquisition.

2.2. Copolymers synthesis technique

The copolymers were synthesized by 30% w/w of hydrophilic component (acrylic acid) and 70% w/w of hydrophobic component (butyl acrylate). This proportion was found by means of a one-way ANOVA and the significant difference was determined by a Tukey test, the synthesis method was radical emulsion polymerization, in this method the reagents are placed together in a flask, nitrogen is added by bubbling to deoxygenize, then set at 60 °C to 70 °C with agitation to start the polymerization (Kitayama et al., 2011).

The array used for polymer synthesis was formed by a three-neck flask with mechanical agitation by Teflon impeller attached to stainless steel drive shaft, a cooling tube to avoid polymer losses and a burette for

ingredients addition. An isothermal bath was used for temperature increase; all junctions were tightly sealed to avoid oxygen inlet and monomer losses. Initially, the flask contained only butyl acrylate dispersed in surfactants, then the system was stabilized at 70 °C and 350 RPM agitation rate, subsequently, 20 ml of water with half of initiator was added for 5 minutes, after this period acrylic acid with other initiators in aqueous solution was poured by drip during 90 minutes, The polymerization process lasts 4 hours. Figure 5 shows the monomers' reaction to form the polymer. In the polymerization process, a latex was obtained and dried at 90 °C temperature for 24 hours in a convection oven. The polymer obtained was homogenized in small pieces to later be homogenized with polyethylene glycol of molecular weight equal to 2000 g/gm.

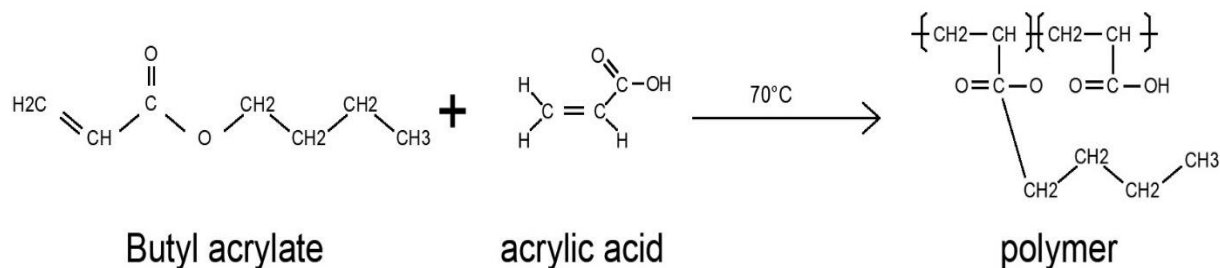


Figure 5. Polymerization process general reaction.

The extrusion process was carried out using a Brabender© plasticorder with Banbury blades. Polyethylene glycol was used as an internal lubricant and plasticizer to enhance material integration, in the process a mixing was realized during 10 minutes using 2% plasticizer/copolymer ratio in mass.

The cable sensor extrusion was performed in a Brabender© with die coater cable, this equipment allows inserting a Nichrome wire core. Table 1 shows the extrusion conditions for line production.

Table 1. Extrusion conditions for line production.

Parameter	Value	Unit
Feed temperature	65	°C
Plasticizing temperature	70	°C
Compression temperature	75	°C
Dosage temperature	80	°C
spindle speed	3	RPM
spindle L/D	20	Dimensionless
spindle torch	7.2	N.m

2.3. Experimental methodology

At the beginning of the experiment, the system was operated without the presence of liquids for 16 minutes to establish baseline data. After this period, a small section of the cable sensor (2 centimeters) was immersed in a carbonated soft drink to simulate a leak.

Four carbonated soft drinks were used in the experiment: Coca-Cola, Coca-Cola Light, Pepsi, and Pepsi Light, all in 255 mL presentations. The simulated leak condition lasted for 50 minutes, after which the cable sensor was removed from the soft drink and subjected to a desorption phase for another 50 minutes. The ambient temperature fluctuated between 23 °C and 25 °C.

3. Results

Figure 6 shows the intensity behavior in loop 2 of the cable sensor circuit exposed to carbonated soft drink samples during the simulated leak. The four beverages used were Coca-Cola, Coca-Cola Light, Pepsi, and Pepsi Light, all in 255 mL presentations. The experiments were conducted at 25 °C and 43% relative humidity (RH).

During the initial 16 minutes, the polymer's resistance was very high, resulting in a very low intensity reading (0.00015 Amperes). Once the cable sensor was exposed to the beverage, it formed a conductive bridge, causing the intensity to increase immediately to approximately 0.001 Amperes. The intensity value continued to increase over time.

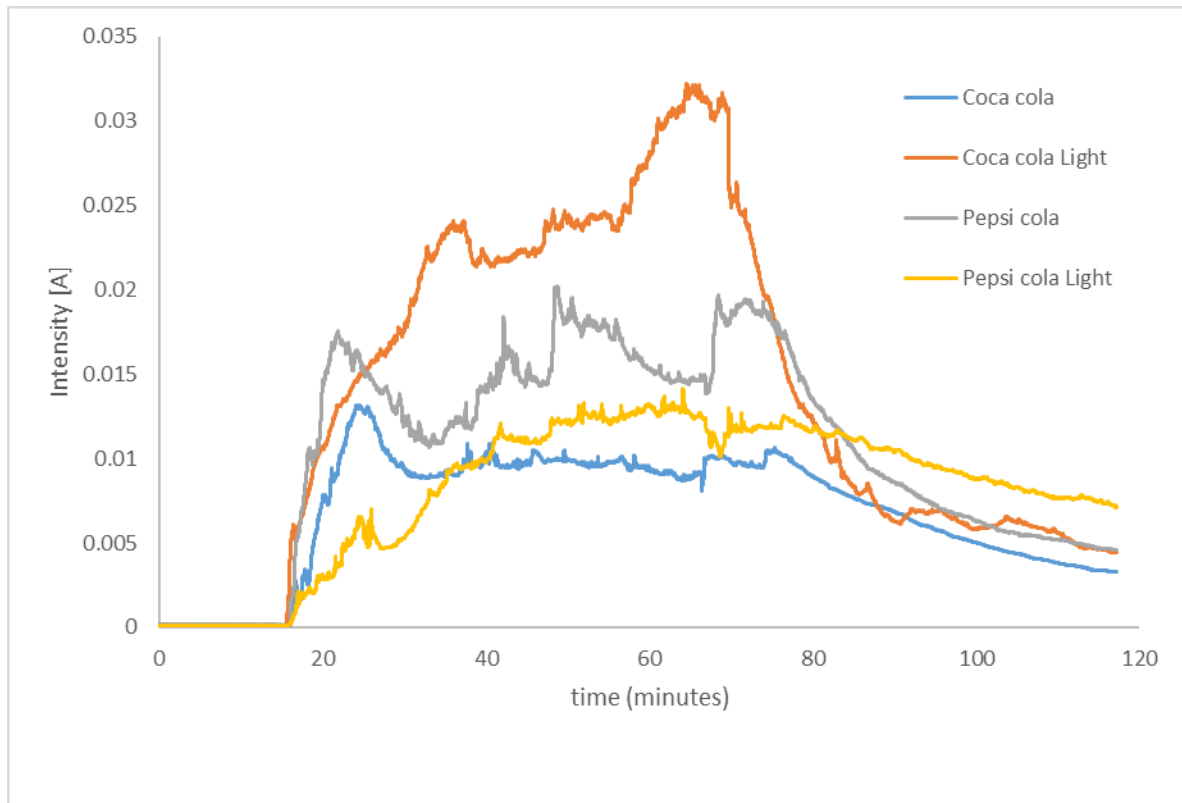


Figure 6. Sensor typical intensity response in a soft drink leak situation.

The highest intensity value was recorded for Coca-Cola Light, reaching 0.03 Amperes. The second-highest value was for Pepsi, which showed a very similar response to Coca-Cola, both around 0.013 Amperes. The lowest value was for Pepsi Light, at approximately 0.01 Amperes. As shown, the values fluctuated slightly but consistently increased for all four beverages.

After 50 minutes, the cable sensor was removed from the soft drink. During the desorption phase, a distinct pattern was observed: initially, the remaining liquid caused some fluctuations around the last recorded intensity value, but after a few minutes, a clear desorption behavior emerged.

Rapid detection is essential in leak events to minimize product loss. Other systems can take several seconds or even minutes to detect a leak. For example, Zhang et al. (2018)

presented a particle swarm optimization-based method that requires upstream and downstream pressure data and takes almost 60 seconds to determine the existence and location of a leak. Fahim et al. (2017) introduced a surface acoustic wave (SAW) sensor system that also needs several seconds to collect and process data. Our system, by contrast, detected the leak within a few seconds and determined the location with minimal error in under one minute. However, it does not measure the intensity or volume of the leak, unlike other methods based on flow rate discrepancies between the inlet and outlet (Romero-Ben et al., 2023; Wan et al., 2022).

As demonstrated, polymer properties play a crucial role in sensor performance. The ratio of monomers significantly influences the copolymer's properties. The high butyl acrylate concentration (70%) in the synthesis process provides flexibility and enhances the adsorption-desorption characteristics

(Kitayama et al., 2011), while the 30% acrylic acid content contributes to polymer cohesion (Zhou et al., 2014).

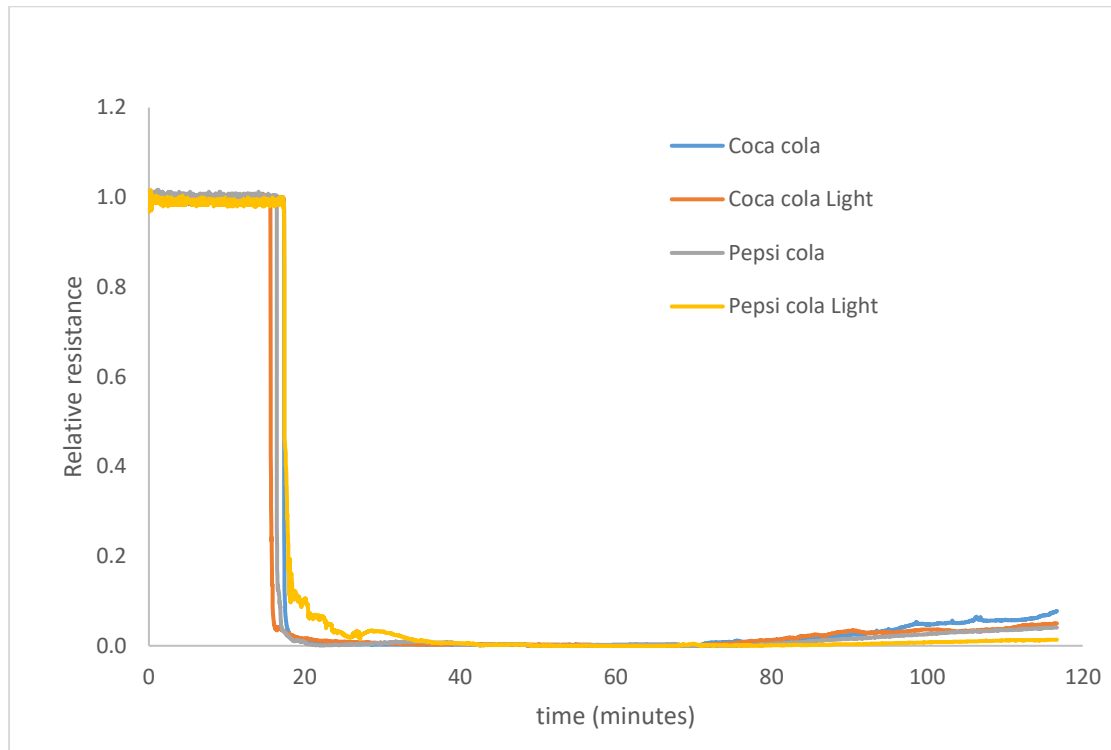


Figure 7. Sensor typical resistance response in a soft drink leak situation.

Figure 7 illustrates the resistance response of the sensor to a soft drink leak. Three distinct phases are clearly visible: the first 16 minutes of baseline data acquisition, followed by a 50-minute drop in resistance in response to liquid exposure (from minute 16 to 66), and finally, the desorption phase.

Considering that Nichrome has a resistance of 13.69 Ohms per meter, the accuracy of the leak location improves as the current is increased at both sensor ends. This is because

increased signal strength outweighs the effect of noise, a result of enhanced electrolyte conductivity as the polymer swells. This behavior is shown in Figure 8, which plots leak location distances for each beverage: Coca-Cola at 194 cm, Coca-Cola Light at 176 cm, Pepsi at 184 cm, and Pepsi Light at 181 cm. Cardell-Oliver (2015) used triangulation and time-of-arrival methods across sensor networks to locate leaks, but this method did not achieve the same level of precision in leak localization.

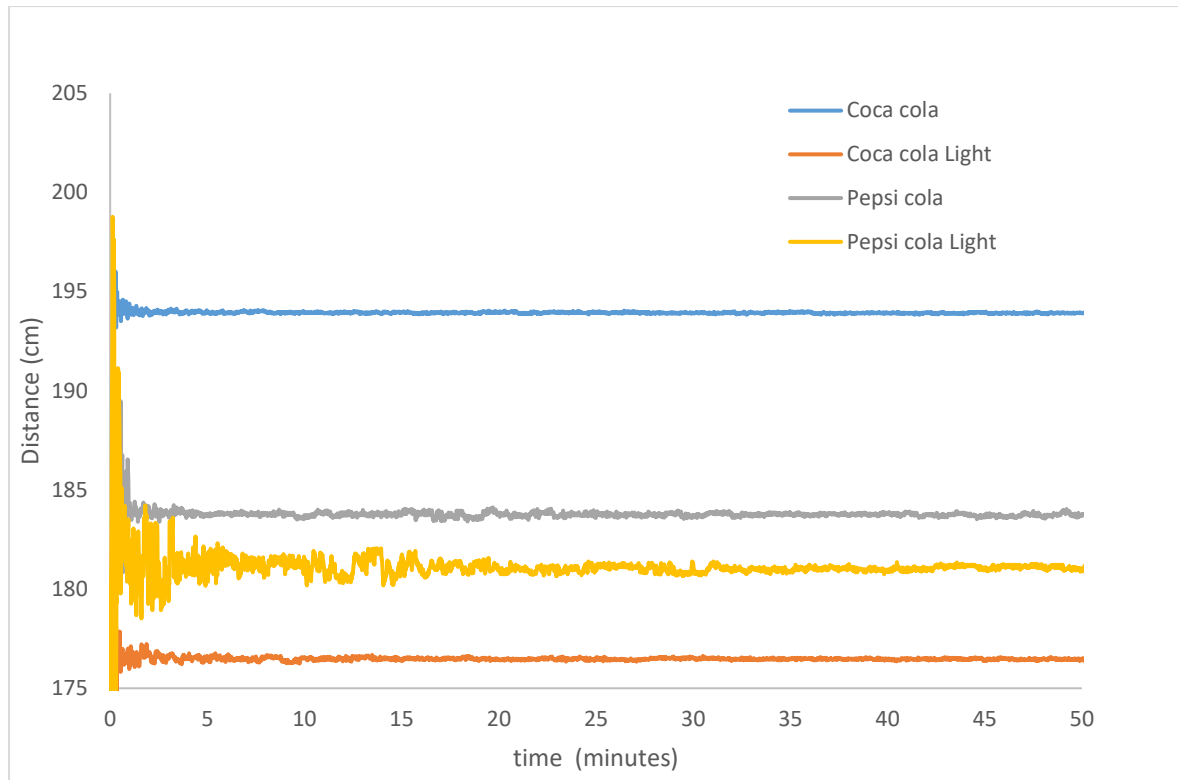


Figure 8. System development for leak localization.

Table 2 shows how the percentage error decreased across all beverage samples during the first five minutes of contact with the sensor. Figure 9 displays the relative error in

leak location over time for the Coca-Cola sample, demonstrating that accuracy improves as more time elapses.

Table 2. Relative error development for all beverage's assays.

Product	30 seconds	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
Coca cola	1.003	1.002	1.001	1.0005	1.0004	1.00008
Coca cola Light	1.007	1.003	1.001	1.001	1.0002	1.0006
Pepsi cola	1.01	1.002	1.002	1.001	1.0001	1.0001
Pepsi cola Light	1.013	1.008	1.008	1.002	1.001	1.001

The sensor operates based on the short circuit formed between both conductors due to the diffusion of beverage fractions into the polymer material. It is important to evaluate how conductivity behaves in relation to °Brix. Figure 10 illustrates the results of the conductivity analysis performed on Coca-Cola and Pepsi samples. Conductivity was measured using a Thermo Scientific Orion VersaStar Advanced Electrochemistry Meter, and °Brix was measured using an ABBE Refractometer (Atago® Model NAR_2T).

It was observed that as water evaporated, the °Brix value increased, and conductivity rose, thereby enhancing the sensor's performance. For Coca-Cola, the °Brix started at 7.48 and increased to 33.4, while conductivity also rose as water evaporated from the sample. Pepsi initially presented a °Brix of 7.48, increasing to 22.45, and similarly showed an increase in conductivity. This behavior facilitates the formation of a short circuit

between the two sensor loops, which is essential for leak localization.

From Figures 6, 7, and 8, we can deduce the sensor's behavior during the initial 16 minutes of operation without a leak. During this time, current levels were low due to the high resistance of the polymer, which introduces two notable system features. The first is a detection threshold a minimum current level that must be exceeded to confirm the presence of a leak. When the current surpasses this threshold, the system initiates leak location calculations. Wu et al. (2017) designed a leak sensor that had to physically move inside the pipe to reach the leak point and required constant fluid velocity. Our system, in contrast, is stationary and does not rely on movement.

The second feature relates to energy efficiency. In its dry state, the sensor

consumes very little power-approximately 0.4 mA. After the first 16 minutes, the subsequent stage marks the sensor's response time. Within a few seconds of contact between the sensor and the soft drink, the current rises to levels sufficient to determine the leak location with high precision.

The final stage involves the desorption phase, which shows a gradual recovery due to the need for mass diffusion from the sensor core to the surface. Additionally, the evaporation of liquid is slowed by the sugar concentration that forms on the polymer surface, as the polymer acts as a medium for water removal. This results in a shallow desorption slope, requiring several hours for the sensor to return to its original dry-state performance. The diffusion coefficient of soft drinks is approximately 10^{-12} m²/s and is strongly temperature-dependent (Salas et al., 2018).

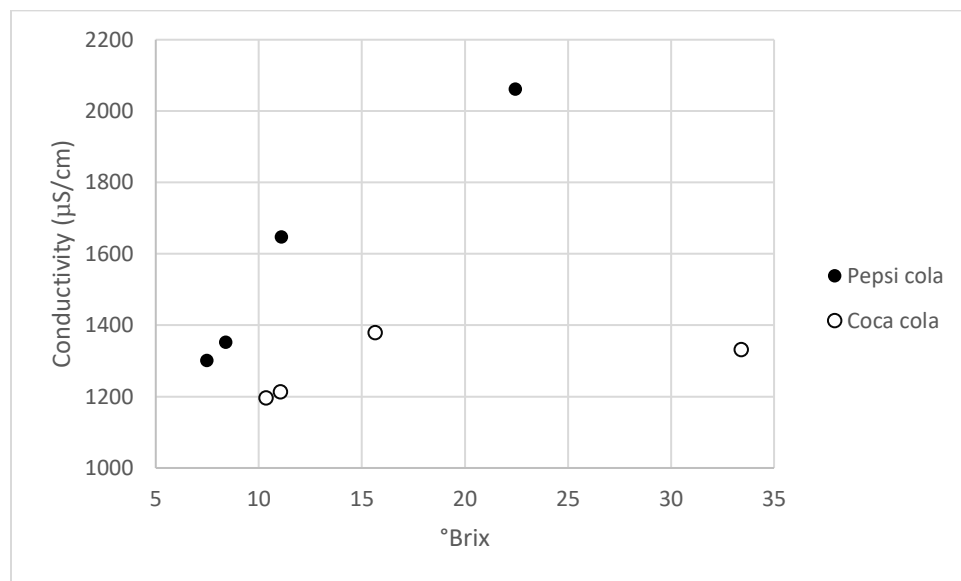


Figure 10. Conductivity analysis of soft drink accord to °Brix.

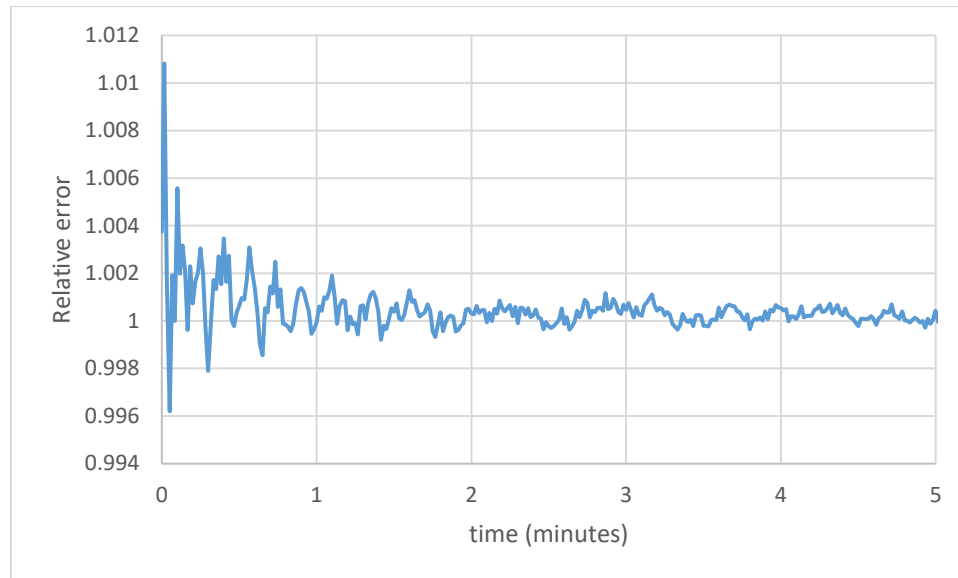


Figure 9. Relative error for leak location when a Coca cola leak was simulated.

Wu et al. (2017) developed sensors that needed to travel at 0.4 m/s to locate a leak. If the flow rate varied, their location calculation became inaccurate (Katalin, 2006). Regarding localization, the current levels across the channels must reach the detection threshold within one minute of contact with the liquid. Beyond this time, the leak localization error remains extremely low—within $\pm 0.001\%$. Jia et al. (2014) used a hoop strain system to locate leaks with an average error of 7.33%, while Luo et al. (2011) reported a location error between 10% and 30% and required an additional correction value of 0.22.

Conclusions

The sensor system presented in this study demonstrates the capability to detect and localize leaks or micro-leaks in soft drink pipeline systems with high accuracy ($\pm 0.002\%$ within 3 minutes). Another notable feature is the sensor's reusability—it only requires a recovery period (desorption step) before being operational again. The system is also highly safe, operating at low voltage and current levels, which eliminates any risk of electrocution.

References

- Ahmed, S., Mouël, F. L., Stouls, N., & Kouyi, G. L. 2023.** Development and Analysis of a Distributed Leak Detection and Localisation System for Crude Oil Pipelines. *Sensors*, 23(9), 4298. <https://doi.org/10.3390/s23094298>
- A. Katalin. 2006.** "Data Acquisition for Pressure Monitoring and Control in Distributed Systems," IEEE International Conference on Automation, Quality and Testing, Robotics, Cluj-Napoca, Romania, 2006, pp. 157-160, doi: 10.1109/AQTR.2006.254622.
- Ashurst, P. R. 2016.** Carbonated beverages. In *Elsevier eBooks*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.03240-6>
- Casillas, M. V., Garza-Castañón, L. E., & Puig, V. 2015.** Sensor placement for leak location in water distribution networks using the Leak signature space. *IFAC-PapersOnLine*, 48(21), 214–219. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.09.530>

Cheng, B., Yuan, L., Zhu, W., Song, Y., & Xiao, H. 2017. A coaxial cable magnetic field sensor based on ferrofluid filled Fabry-Perot interferometer structure. *Sensors and Actuators A: Physical*, 257, 194–197. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.02.024>

Fahim, Mainuddin, U. Mittal, J. Kumar, A. T. Nimal and M. U. Sharma. 2017. "Single chip readout electronics for SAW based gas sensor systems," IEEE SENSORS, Glasgow, UK, 2017, pp. 1-3, <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2017.8233886>.

Grand View Research GVR-2-68038-144-3 consulted 30 april 2024. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/carbonated-soft-drinks-market>

Jia, Z., Ren, L., Li, H., Ho, S., & Song, G. 2014. Experimental study of pipeline leak detection based on hoop strain measurement. *Structural Control & Health Monitoring*, 22(5), 799–812. <https://doi.org/10.1002/stc.1718>

Kitayama, Y., Moribe, H., Minami, H., & Okubo, M. 2011. Emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization of Styrene: Initial stage of polymerization. *Polymer*, 52(13), 2729–2734. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.04.027>

K. Luo, A. Shui, S. Li, Z. Li and J. Chen. 2011. "Sensor cable-based tank leak detection system," Chinese Control and Decision Conference (CCDC), Mianyang, China, 2011, pp. 1320-1324, doi: 10.1109/CCDC.2011.5968394.

Salas M., Martina Hubner, Mykhailo Borisov, Michael Koerdt, Marcel Rennoch, Axel S. Herrmann, Walter Lang. 2018. "Measuring Material Moisture in Fiber Reinforced Polymers by Integrated Sensors,"

in *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, no. 9, pp. 3836-3843, 1 May1, 2018. doi: 10.1109/JSEN.2018.2815029.

Mendoza-Payán, J. G., Gallardo, S. F., & Márquez-Lucero, A. 2009. Design for an ultrafast water distributed sensor employing polyvinylamine cross-linked with Cu(II). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 142(1), 130–140. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.045>

Neeraj, P. K. Suri and V. Yadav. 2017. "Design and implementation of wireless sensor network architecture for leak detection and monitoring in water supply distribution network" 2nd International Conference for Convergence in Technology (I2CT), Mumbai, India, 2017, pp. 559-564, doi: 10.1109/I2CT.2017.8226192.

Oh, S. W., Yoon, D., Kim, G. J., Bae, J., & Kim, H. S. 2018. Acoustic data condensation to enhance pipeline leak detection. *Nuclear Engineering and Design*, 327, 198–211. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2017.12.006>

Olivier Colombani, Markus Ruppel, Frank Schubert, Heiko Zettl, Dmitry V. Pergushov, and Axel H. E. Müller. 2007. Synthesis of Poly(n-butyl acrylate)-block-poly(acrylic acid) Diblock Copolymers by ATRP and Their Micellization in Water. *Macromolecules*. 40(12). 4338–4350. doi.org/10.1021/ma060957815

Penza, M., Cassano, G., Sergi, A., Lo Sterzo, C., & Russo, M. V. 2001. SAW chemical sensing using poly-ynes and organometallic polymer films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81(1), 88–98. [https://doi.org/10.1016/s0925-4005\(01\)00937-6](https://doi.org/10.1016/s0925-4005(01)00937-6)

Cardell-Oliver, R., Scott, V., Chapman, T., Morgan, J., & Simpson, A. 2015. Designing

sensor networks for leak detection in water pipeline systems," IEEE Tenth International Conference on Intelligent Sensors, Sensor Networks and Information Processing (ISSNIP), Singapore. 1-6, doi: 10.1109/ISSNIP.2015.7106909.

Romero-Ben, L., Alves, D., Blesa, J., Cembrano, G., Puig, V., & Duviella, E. 2023. Leak detection and localization in water distribution networks: Review and perspective. *Annual Reviews In Control*, 55, 392-419.
<https://doi.org/10.1016/j.arcontrol.2023.03.012>

Salas, M., Hubner, M., Borysov, M., Koerdt, M., Rennoch, M., Herrmann, A. S., & Lang, W. 2018. Measuring Material Moisture in Fiber Reinforced Polymers by Integrated Sensors. *IEEE Sensors Journal*, 18(9), 3836-3843.
<https://doi.org/10.1109/jsen.2018.2815029>

Wu, Y., Kim, K., Henry, M. F., & Youcef-Toumi, K. 2017. "Design of a leak sensor for operating water pipe systems," IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS), Vancouver, BC, Canada, 2017, pp. 6075-6082, doi:10.1109/IROS.2017.8206506.

Wan, X., Kuhanestani, P. K., Farmani, R., & Keedwell, E. 2022. Literature Review of Data Analytics for Leak Detection in Water Distribution Networks: A Focus on Pressure and Flow Smart Sensors. *Journal Of Water Resources Planning And Management*, 148(10).
[https://doi.org/10.1061/\(asce\)wr.1943-5452.0001597](https://doi.org/10.1061/(asce)wr.1943-5452.0001597)

Zhang, H., Zhang, W., Xu, N., Guo, Z., & Wu, G. 2018. Improved PSO-based method for leak detection and localization in liquid pipelines. *IEEE Transactions on Industrial*

Informatics, 1.
<https://doi.org/10.1109/tii.2018.2794987>

Zhou, J., Wang, H., Zhang, L., & Ma, J. 2014. Ab initio reversible addition-fragmentation chain transfer emulsion polymerization of styrene/butyl acrylate mediated by poly(acrylic acid)-block-polystyrene trithiocarbonate. *Polymer International*, 63(12), 2098-2104.
<https://doi.org/10.1002/pi.4755>



Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riiit.com.mx

Flow rate redistribution: Methodology and case study in an irrigation system

Redistribución de caudales: Metodología y caso de estudio en un sistema de riego

Carrera-Escobedo, J.L.^a, Guirette-Barbosa, O.A.^b, Durán-Muñoz, H.A.^c, Velázquez-Macías, J.^d, Cruz-Domínguez, O.^{a*}

^a Dirección de Ingeniería Industrial, Universidad Politécnica de Zacatecas, C.P. 99059, Fresnillo, Zacatecas.

^b Dirección de Ingeniería en Biotecnología, Universidad Politécnica de Zacatecas, C.P. 99059, Fresnillo, Zacatecas.

^c Facultad de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas, C.P. 98000, Zacatecas.

^d Dirección de Ingeniería en Sistemas Computacionales, Universidad Politécnica de Zacatecas, C.P. 99059, Fresnillo, Zacatecas.

jcarrera@upz.edu.mx; omarguirette@upz.edu.mx; hectorduran3@gmail.com; jvelazquez@upz.edu.mx; ocruz@upz.edu.mx*

Technological innovation: Methodology for redistributing flow rates in open-network irrigation systems.

Industrial application area: Water resource management, precision agriculture, sustainable irrigation systems.

Received: november 26th, 2024

Accepted: april 02th, 2025

Resumen

El estado de Zacatecas, ubicado en la república mexicana, es una región principalmente agrícola que ha sufrido sequías severas en los últimos años, afectando la producción local y resaltando la necesidad de un uso eficiente del agua. En respuesta, la adopción y optimización de sistemas de riego se han vuelto esenciales para apoyar la agricultura y minimizar la escasez de agua. Este artículo presenta una metodología novedosa para redistribuir los caudales en sistemas de riego organizados en red abierta mediante el ajuste de los diámetros de los orificios de salida. Este trabajo emplea principios de mecánica de fluidos, específicamente en el flujo interno y viscoso, para calcular con precisión los tamaños de orificios necesarios que permitan una distribución uniforme y efectiva del agua en toda la red de riego. La metodología se aplica a un caso de estudio en una red abierta con 14 salidas, donde el objetivo fue lograr un flujo homogéneo de agua para satisfacer las necesidades de riego de cultivos al tiempo que se conserva el agua.

Utilizando ecuaciones para la pérdida de carga y la determinación de caudales, junto con cálculos iterativos, el estudio permitió obtener los diámetros de los orificios de salida requeridos para obtener una caudal uniforme en los extremos del sistema de riego. Además, la metodología ofrece flexibilidad para adaptarse a diferentes configuraciones de red y presiones variables, lo que la hace aplicable a una amplia variedad de sistemas de riego agrícola. Los hallazgos de este estudio son relevantes para investigadores y profesionales interesados en mejorar la gestión del agua en áreas agrícolas, especialmente en regiones propensas a la escasez de agua. Este enfoque también tiene potencial para aplicaciones más amplias en sistemas hidráulicos donde se desea una distribución uniforme del flujo.

Palabras clave: Sistema de riego, Sistemas abiertos de tuberías, Mecánica de fluidos aplicada.

Abstract

The state of Zacatecas, located in the Mexican Republic, is a primarily agricultural region that has experienced severe droughts in recent years, affecting local farming and highlighting the need for efficient water use. In response, the adoption and optimization of irrigation systems have become essential for supporting agriculture and minimizing water scarcity. This article presents a novel methodology for redistributing flow rates in open-channel irrigation systems by adjusting the diameters of the outlet orifices. The proposed methodology leverages principles from fluid mechanics, particularly internal and viscous flow, to accurately calculate the necessary orifice sizes that allow for a uniform and effective distribution of water across the entire irrigation network. The methodology is applied to a case study involving an open network with 14 outlets, where the goal was to achieve a homogeneous water flow to meet crop irrigation needs while conserving water. Using equations for head loss and flow rate determination, along with iterative calculations for orifice sizing, the study demonstrates how water flow redistribution can be effectively implemented in irrigation systems with fixed pipe diameters. Additionally, the methodology offers flexibility to adapt to different network configurations and variable pressures, making it applicable to a wide range of agricultural irrigation systems. The findings of this study are relevant to researchers and practitioners aiming to enhance water management in agricultural areas, particularly in regions prone to water scarcity. This approach also has potential for broader applications in hydraulic systems where uniform flow distribution is desired.

Keywords: Irrigation System, Open network system, Applied fluid mechanics.

1. INTRODUCTION

Agriculture is one of the most critical activities for human survival and also one of the most vulnerable to climate change [1,2,13]. Irrigation systems play a crucial role in mitigating this vulnerability by

reducing dependence on rainfall. Researchers worldwide are actively exploring methods to optimize the use of water resources in irrigation. For instance, Su Ki Ooi et al. [3] developed a tool for designing decentralized controls for

irrigation channels. Mareels et al. [4] present a framework for automated irrigation systems using control theory principles, enabling on-demand water delivery and improving overall distribution efficiency.

Given the complexity of hydraulic calculations, personal computers and other technologies are essential tools in this field [5], [6]. This study focuses on achieving uniform flowrate distribution in open-network irrigation systems with fixed pipe diameters. While various methods exist for designing pipelines [7], [8], this work addresses the specific challenge of non-adjustable diameters. Here, using orifices (holes) of varying sizes at each system outlet to achieve uniform flow rates is proposed. Intuitively, the size of the orifice should increase with distance from the water source.

This article presents a methodology for calculating orifice sizes to achieve uniform flow across all outlets. A case study demonstrates the application of the proposed methodology.

2. METHODOLOGY

The objective of this work is to determine the size of the orifices that will allow the achievement of the desired flow rates at each outlet of an irrigation system, regardless of whether the flow rates need to be uniform or not. With this in mind, the proposed methodology takes the desired flow rates at each outlet of the system as input data. Therefore, the first step is to apply the continuity equation at each node or branch of the system in order to determine the flow through each section of pipeline.

With the flow rates for the pipelines determined, the head loss can then be

calculated using Darcy-Weisbach's equation (1).

$$h_{LP} = f \frac{L}{D} \frac{V^2}{2g} \quad (\text{Eq. 1})$$

Where:

f = Frictional resistance (dimensionless).

L = Length of the pipe (m).

V = Velocity of incompressible fluid (m/s).

D = Pipeline diameter (m).

g = Acceleration due to gravity ($g = 9.8 \text{ m/s}^2$).

h_{LP} = Head loss pipeline (m).

Whenever the flow velocity changes direction or magnitude in a conduit (e.g., at fittings, bends, and other appurtenances), additional turbulence is induced. The energy associated with this turbulence is eventually dissipated into heat and produces a minor head loss, also known as local (or form) loss. The local (minor) loss associated with a particular fitting can be evaluated by Equation 2.

$$h_{LS} = K \left(\frac{V^2}{2g} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

Where:

h_{LS} = Head loss pipeline due to turbulence (m).

K = Loss coefficient for the particular fitting involved (dimensionless).

Once the frictional head losses are known, the total piezometric head at each outlet of the irrigation system can be determined by subtracting the frictional head loss from the piezometric head of the preceding node. To illustrate this, the diagram in Figure 1 is provided.

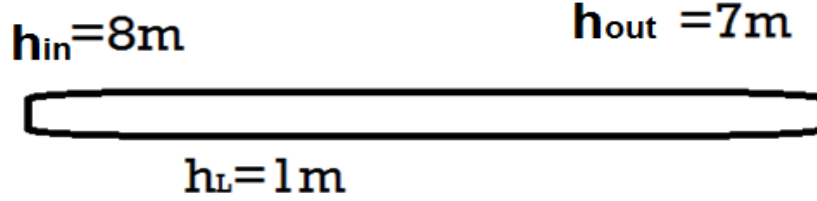


Figure 1. Head reduction due to friction.

This way, the total head at each node of the irrigation system can be calculated. The total head at a node is determined by subtracting the head loss (h_L) between it and the previous node. This process is repeated iteratively until the total head is calculated for all outlets. The flow velocity at the outlet is directly related to the available piezometric head; a higher piezometric head results in a greater fluid velocity. The outlet flow velocity is then determined by the available total head at that point, as described by Torricelli's equation (3), which relates the fluid velocity to the square root of the head.

$$V_s = \sqrt{2gh} \quad (\text{Eq. 3})$$

Where:

V_s = Speed of outflow (m/s).

h = Available head (m).

Finally, once the flow rates and velocities at the outlet are known, the outlet hole diameter can be calculated using the well-known equation $V = Q / A$. Alternatively, this can be achieved by applying the continuity equation between the flow through the pipe and the flow at the outlet hole, and solving for the outlet hole diameter. The diameter of each outlet's orifice is calculated using Equation (4). This calculation relates the orifice diameter to the flow velocity in the pipeline and the pipeline diameter.

$$D_0 = \sqrt{\frac{V_T}{V_s}} D_p^2 \quad (\text{Eq. 4})$$

Where:

D_0 = Diameter of outlet's orifice (m).

D_p = Pipeline's diameter (m).

V_T = Outflow speed through outlet hole (m/s).

V_s = Fluid velocity through main pipe.

This process is repeated at each outlet hole, thus completing the algorithm for calculating the diameters. In this work, the equations resulting from the described formulations are implemented using the Engineering Equation Solver (EES) software, which, as its name suggests, is designed to solve engineering equations.

Figure 2 illustrates the algorithm used to calculate the diameters of the irrigation system's exit orifices.

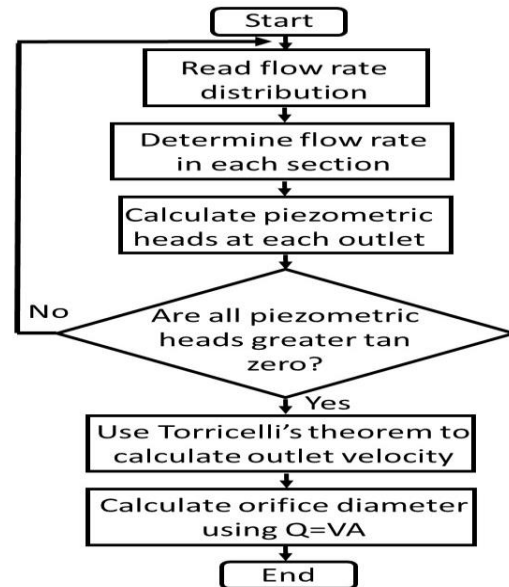


Figure 2. Flowchart of the proposed methodology.

If the flow rates aren't predefined, the algorithm can be used by setting a target flow rate based on empirical knowledge or experience. The target flow rate can be gradually increased in small increments, typically by tenths of a liter per minute, and the maximum value will be the highest one

that ensures no zero or negative flow values at any outlet.

The dimensionless friction factor (f) can be estimated for a pipe having surface roughness ϵ (m) using the Colebrook-White equation:

$$\frac{1}{f^{1/2}} = -2.0 \log \left(\frac{\epsilon / D_p}{3.7} + \frac{2.51}{\text{Re } f^{1/2}} \right) \text{ for } \text{Re} \geq 2100 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\frac{64}{\text{Re}} \text{ for } \text{Re} < 2100 \quad (\text{Eq. 6})$$

Where:

D_p = Pipeline diameter.

Re = Reynolds number.

In Equation (5), the friction factor f appears on both sides of the equation, and there is no explicit solution for it. The calculation of this factor requires an iterative procedure. The EES software provides a built-in function that can be easily called within the code to perform this calculation.

The commonly accepted criteria for Newtonian fluids in laminar flow is that the Reynolds number is less than 2,100, while turbulent flow is characterized by Re exceeding 4,000. However, Freeman [9]

suggests a transitional region between 1,225 and 3,000, and Merkle [10] indicates that laminar flow can only re-establish if Re falls below 1,150. Due to the absence of an explicit equation for calculating the friction factor in the transition zone, the approach shown in Equations (5) and (6) is adopted. These equations are plotted in Figure 3 for a material surface roughness of 3×10^{-7} m, which is typical for plastic pipes. This assumption is conservative, as it may lead to a slight overestimation of the friction factor and, consequently, the head loss. This approach is preferred, as underestimating the friction factor could result in inadequate water delivery to the farthest outlets of the irrigation system.

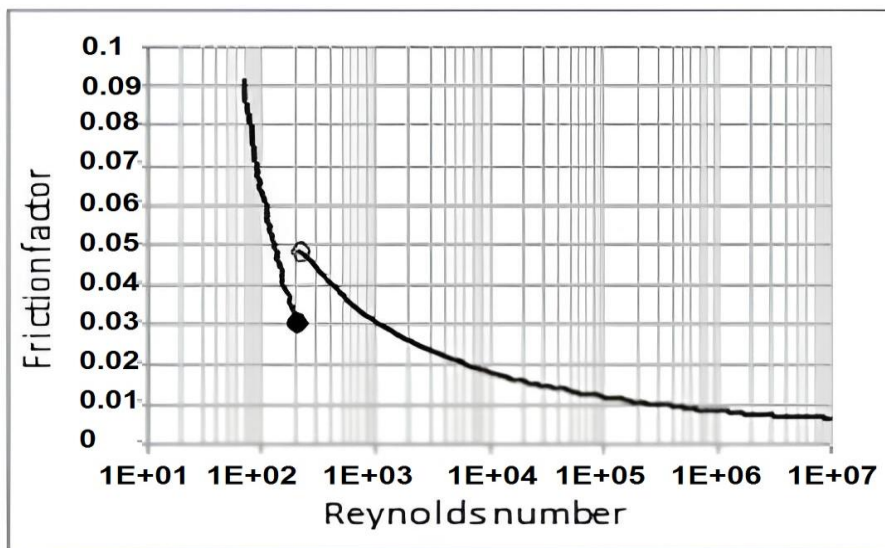


Figure 3. Friction factor calculation.

3. CASES OF STUDY.

A theoretical and real-world case study will be presented in this section.

Figure 4 illustrates the structure of the theoretical case, featuring a main pipeline

with four branches, each branching into three or four outlets. The lengths of the network depicted in figure 4 are provided in Table 1. The diameter of all the pipes is 0.0254 m.

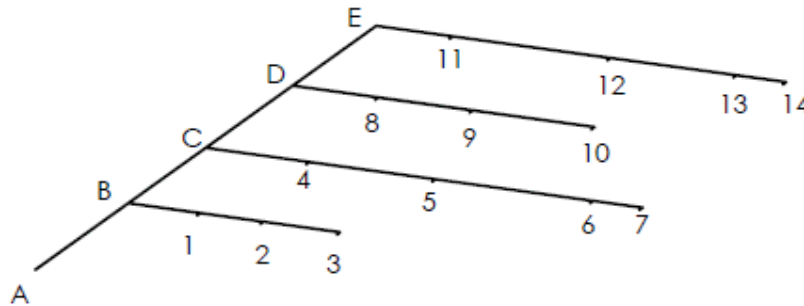


Figure 4. Open-channel irrigation network for the theoretical case of study.

Table 1. Dimensions for the theoretical irrigation system.

Section	Lenght (m)	Section	Length (m)
A-B	30	5-6	35
B-C	25	6-7	11
C-D	28	D-8	19
D-E	27	8-9	21
B-1	16	9-10	27
1-2	14	E-11	17
2-3	17	11-12	35
C-4	23	12-13	28
4-5	28	13-14	11

The water inlet is located at point A. The methodology is applied considering various pressures at point A. For this simplified example, each outlet is treated as a single perforation with a specified diameter. All pipes in this theoretical case study have a nominal diameter of 1 inch.

On the other hand, Figure 5 presents a sketch of a real case located in Zacatecas, Zacatecas, México for a fruit tree irrigation system. The methodology outlined in the previous section is applied to this open-

channel irrigation network. Table 2 summarizes the required dimensions for defining the network geometry. A water reservoir, located five meters above the irrigation system's elevation, supplies the water. Head loss due to accessories, including one pipe inlet, six standard elbows, and three globe valves, between the reservoir and the first irrigation system node was also considered. The pipes as well as the accessories are made from PVC.

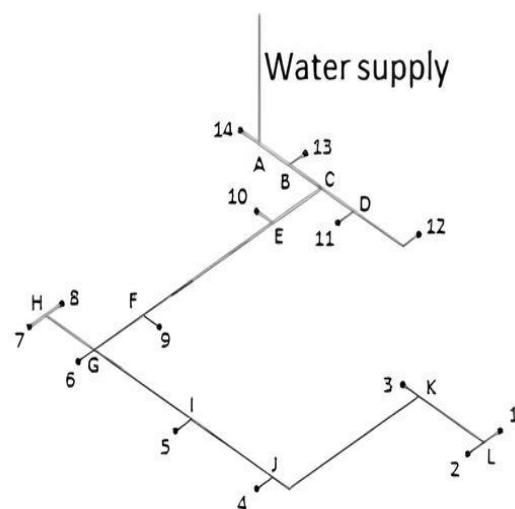


Figure 5. Open-channel irrigation network.

Table 2. Dimensions for the irrigation system.

Section	Lenght (m)	Section	Length (m)
A-14	0.15	H-7	0.3
A-B	0.5	H-8	0.3
B-13	0.26	G-6	0.3
B-C	0.87	G-I	2.01
C-D	1.32	I-5	0.3
D-11	0.3	I-J	2.21
D-12	1.45	J-4	0.3
C-E	1.1	J-K	3.08
E-10	0.8	K-3	0.21
E-F	2.62	K-L	1.21
F-9	0.81	L-2	0.29
F-G	1.06	L-1	0.71
G-H	2.17		

Each outlet was equipped with a set of pipes and fittings, as shown in Figure 6. This set includes a standard elbow, a 30 cm vertical pipe section, a 10 cm horizontal pipe section and a cap with an orifice (diameter to be calculated). All pipes in this real case study have a nominal diameter of ½ inch.

**Figure 6.** Irrigation system outlet pipeline.

4. RESULTS.

The algorithm was tested using the system shown in Figure 4 and the flow rates specified at Table 3. At point A, the system's inlet, a piezometric head of 4 meters is available.

Table 3. Requested caudal distribution.

Outlet number	Caudal Liters/minute	Outlet number	Caudal Liters/minute
1	0.5	8	1
2	1	9	0.5
3	1	10	1
4	1.5	11	1.5
5	0.5	12	1.5
6	1	13	1.5
7	2	14	1.5

Following the steps of the algorithm, the volumetric flow rates are calculated for each section of the irrigation system using the desired outlet flow rates. This volumetric flow rates are shown in Table 4.

Table 4. Volumetric flow rates.

Section	Flow rate	Section	Flow rate
A-B	16	5-6	3
B-C	13.5	6-7	2
C-D	8.5	D-8	2.5
D-E	6	8-9	1.5
B-1	2.5	9-10	1
1-2	2	E-11	6
2-3	1	11-12	4.5
C-4	5	12-13	3
4-5	3.5	13-14	1.5

Then, the energy losses due to friction are calculated, which are shown in Table 5.

Table 5. Energy losses due to friction.

Section	Head loss(m)	Section	Head loss (m)
A-B	1.317	5-6	0.05831
B-C	0.7841	6-7	0.003667
C-D	0.3528	D-8	0.007916
D-E	0.1719	8-9	0.00525
B-1	0.00667	9-10	0.0045
1-2	0.00467	E-11	0.1083
2-3	0.002833	11-12	0.1274
C-4	0.1027	12-13	0.04665
4-5	0.06271	13-14	0.00275

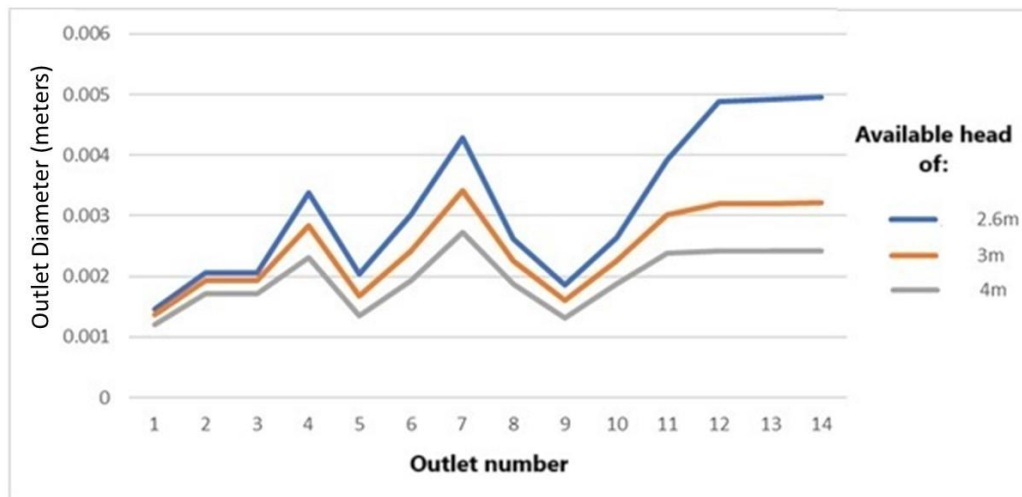
Using these data, the total piezometric head at each point of interest in the system can be calculated. These results are shown in Table 6.

Table 6. Available head at each outlet.

Node	Available head	Node	Available head
1	2.676	11	1.266
2	2.672	12	1.139
3	2.669	13	1.136
4	1.796	14	1.133
5	1.734	A	4
6	1.675	B	2.683
7	1.672	C	1.899
8	1.538	D	1.546
9	1.533	E	1.374
10	1.529		

Finally, the diameters of the outlet orifices are calculated based on the desired flow rates and the piezometric heads. These calculations are repeated for piezometric

heads at the inlet of 3 m and 2.6 m. The required outlet diameters are presented in Figure 7, where the horizontal axis represents the outlet number and the vertical axis represents the outlet diameter. By applying the proposed methodology, the outlet diameters were calculated. As expected, a larger flow rate requires larger outlet diameters. Additionally, it is observed that the required outlet diameters increase as the available head decreases. This explains why the blue line in Figure 7 diverges from the orange line. In this specific case, a minimum head of 2.6 meters is required to achieve the desired flow rates.

**Figure 7.** Outlet diameters for different available head.

Additionally, the algorithm can be used to determine the maximum uniform flow rate for a given available head at the inlet. This can be achieved by iteratively increasing the desired flow rate at each outlet until a zero or negative value is obtained for the piezometric head at one of the outlets. Figure 8 illustrates the maximum flow rate as a function of the available hydraulic head at

point A. This can also be used to calculate the necessary head for a specific uniform flow rate at each outlet. It is important to note that the flow rate does not increase linearly with the head at point A due to the nonlinear increase in pipeline head losses. However, Hower-Cuevas [11] and Echegorri [12] also found a nonlinear relation between flow rate and head loss.

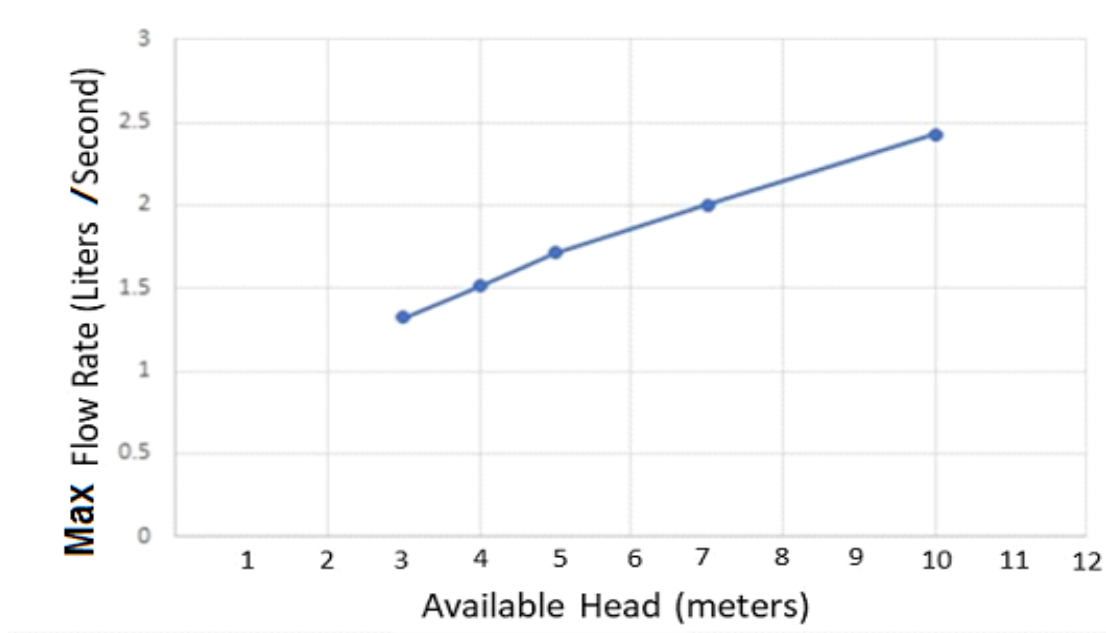


Figure 8. flow rate as a function of the available hydraulic head.

- Based on the preceding results, it can be concluded that the model performs accurately and will be valuable for comparing theoretical and experimental results in the subsequent case study. This second case study aimed to achieve a uniform flow rate distribution across all 14 irrigation system outlets (shown in Figure 4), while maximizing the flow rate for each outlet for a 4-meter available head at the inlet. The proposed methodology was applied iteratively, incrementing the flow rate by 0.05 liters per minute, until a negative total head was encountered at an outlet. The maximum flow rate was defined as the highest flow rate with a non-negative total head at all outlets. The calculated outlet diameters for various flow rates are presented in Figure 9. These results reveal the following:
- Uniform Outlet Diameters at Low Flow Rates:** At low flow rates, the calculated outlet diameters are consistent across all outlets. In this specific case, the maximum achievable uniform diameter is

1 mm, corresponding to a flow rate of 0.35 L/min.

- Maximum Achievable Flow Rate:** The proposed methodology enables the calculation of the maximum flow rate that can be delivered to each irrigation system outlet. For this specific case, the maximum achievable flow rate is 0.51 L/min.
- Diverging Diameters at High Flow Rates:** As the targeted flow rate approaches the maximum achievable value, the calculated outlet diameters begin to diverge significantly.

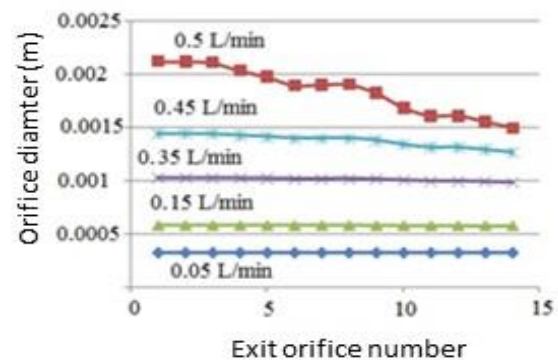


Figure 9. Diameters of the outlet openings for different flow rates.

As previously noted, the maximum achievable flow rate is 0.51 L/min. As a result, the flow rate within the pipeline network ranges from 7 L/min in the main feed pipe to 0.51 L/min at each outlet. The calculations also reveal that the main feed pipe accounts for 76% of the total head loss, while each outlet of the system contributes only 0.1% of the pressure drop. Table 7 summarizes the calculated and implemented orifice diameters, along with the achieved flow rates.

Table 7. Obtained flow rate.

Outlet number	Calculated diameter (mm)	Actual diameter (mm)	Flow rate (L/min)
1	2.68	2.5	0.51
2	2.67	2.5	0.53
3	2.64	2.5	0.58
4	2.44	2.5	0.52
5	2.31	2.5	0.55
6	2.15	2	0.52
7	2.16	2	0.49
8	2.16	2	0.48
9	2.03	2	0.52
10	1.81	2	0.51
11	1.71	2	0.44
12	1.71	2	0.45
13	1.64	1.5	0.43
14	1.56	1.5	0.44

The targeted flow rate in this case study is 0.51 L/min. However, table 7 shows that only exits 1 and 10 deliver the exact targeted flow rate. The remaining exits deliver flow rates ranging from 0.43 to 0.58 L/min. This discrepancy between the calculated and the achieved flow rates can be attributed to several factors:

- **Discrepancy between calculated and implemented diameters:** Minor differences may exist between the calculated orifice diameters and the actual implemented diameters due to manufacturing tolerances or limitations.

- **Transitional flow regime:** From node 5 onwards, the flow likely enters the transitional regime ($2000 < Re < 4000$). In this regime, calculating the friction factor and consequently, the head loss becomes more complex due to the unpredictable flow behavior.
- **Potential impurities:** The presence of impurities within the pipeline, such as glue residue, could introduce additional friction and potentially affect the flow rate.

5. CONCLUSIONS

The proposed methodology demonstrates its effectiveness in redistributing flow rates in situations where pipe diameters cannot be modified, such as in existing or pre-purchased systems. For low flow rates, uniform orifice diameters can be achieved. However, to maximize flow rates, orifices with varying diameters are required.

Predicting energy losses within the transitional flow regime ($2000 < Re < 4000$) and the limitations in manufacturing precise orifice diameters contribute to a $\pm 15\%$ discrepancy between calculated and actual flow rates.

Using equations (5) and (6) to calculate the friction factor remains appropriate for this application, as the majority of head loss occurs in the initial sections of the network, where turbulent flow dominates.

6. REFERENCES

- [1] Alam, A., & Rukhsana. (2023). *Climate Change, Agriculture and Society: Approaches Toward Sustainability*. Springer.
- [2] Fellmann, T. (2012). The Assessment of climate change-related vulnerability in the Agricultural sector: Reviewing conceptual frameworks. In *Building resilience for adaptation to climate change in the*

agriculture sector. Alexandre Meybeck, Jussi Lankoski, Suzanne Redfern, Nadine Azzu and Vincent Gitz. <https://www.fao.org/4/i3084e/i3084e04.pdf>

[3] Ooi, S. K., & Weyer, E. (2007). Control design for an irrigation channel from physical data. *The Proceedings of The IEEE Conference On Control Applications/The Proceedings of The IEEE Conference On Control Applications*, 270-275. <https://doi.org/10.1109/cca.2007.4389242>.

[4] Mareels, I., Weyer, E., Ooi, S. K., Cantoni, M., Li, Y., & Nair, G. (2005). Systems engineering for irrigation systems: Successes and challenges. *Annual Reviews in Control*, 29(2), 191-204. <https://doi.org/10.1016/j.arcontrol.2005.08.001>

[5] Becerra, A., & Tafur Hermann, H. (2006). Hydraulic simulation software of the irrigation by furrows using the Kinematics Wave Model (Part 1: Theoretical Foundation). *Dyna*, 73(149), 108-117.

[6] Ale, S., Su, Q., Singh, J., Himanshu, S., Fan, Y., Stoker, B., Gonzalez, E., Sapkota, B. R., Adams, C., Biggers, K., Kimura, E., & Wall, J. (2023). Development and evaluation of a decision support mobile application for cotton irrigation management. *Smart Agricultural Technology*, 5, 100270. <https://doi.org/10.1016/j.atech.2023.100270>

[7] Saldarriaga, J. G., V. (2019). *Hidráulica de tuberías: abastecimiento de agua, redes, riegos*.

[8] Anchundia, M. N. P., Vera, M. M. M., Bustamante, J. E. V., & Alarcón, L. F. J. (2024). Diseño de sistemas de tuberías aplicando los principios básicos de la mecánica de fluidos. *REVISTA ODIGOS*, 5(3), 27-38. <https://doi.org/10.35290/ro.v5n3.2024.1378>

[9] Steffe, J. F. (1996). *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press.

[10] Merkle, D., Schrader, B., & Thomes, M. (2003). *Hydraulics Basic level*. Festo. <https://btpco.com/download/training/Festo/Basic%20Hydraulics.pdf>.

[11] Hower-Cuevas, I. (2022). Análisis del desarrollo del perfil de velocidades y su relación con las pérdidas de energía en una tubería circular, para diferentes fluidos, utilizando modelación CFD. Universidad Católica de Colombia. Available in: <https://hdl.handle.net/10983/31167>

[12] Echegorri, F. (2019). Velocidad del sonido y pérdidas de energía en tubos cilíndricos. *Enseñanza de la Física*, 1(2). <https://doi.org/10.36411/aef.1.2.10>

[13] Jatoi, W. N., Mubeen, M., Hashmi, M. Z., Ali, S., Fahad, S., & Mahmood, K. (2023). *Climate Change Impacts on Agriculture: Concepts, Issues and Policies for Developing Countries*.



Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riit.com.mx

Análisis exploratorio de datos de la acidez del azufre para implementar un sistema de neutralización

Exploratory data analysis of the sulfur acidity to implement a neutralization system

Álvarez-Pérez, L., Hernández-Márquez, J., Pérez-Pastenes, H.*, Núñez-Correa, S., Medorio-García, H.P.

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana. C.P. 6535, Coatzacoalcos, Veracruz, MÉXICO.
lucalvarez@uv.mx; jaquewinter@outlook.es; huperez@uv.mx*; sarnunez@uv.mx; hmedorio@uv.mx

Innovación tecnológica: Análisis exploratorio de datos con RStudio de los parámetros medidos en el azufre prilado.

Área de aplicación industrial: Industria Química y de Procesos para la obtención de azufre.

Recibido: 07 junio 2024

Aceptado: 11 abril 2025

Abstract

Prilled sulfur is the raw material for a smelting plant, which typically exceeds the specification limits, particularly the allowed acidity levels, for direct use in the process. Excessive acidity in the raw material is aggressive to the melting process equipment, making it crucial to analyze the changes in sulfur properties over time to address the issue. This paper presents an exploratory data analysis (EDA) using RStudio on the parameters obtained from prilled sulfur, as well as sulfur from gas-sweetening plants. The EDA was employed as a tool to establish the foundation for designing a neutralization system for processed sulfur. The analysis revealed that the acidity of prilled sulfur exceeds the maximum allowed acidity specification by 1000 to 2000 ppm, based on the historical average. A proposed neutralization system using hydrated lime achieved 98.86% efficiency in neutralizing H_2SO_4 , enabling the prilled sulfur to meet the specified acidity limits. A comparative analysis with Claus sulfur demonstrated that the latter meets the acidity specifications and serves as a reference for designing the proposal. Based on the EDA results, the impact of the proposed solution on the sulfur melting process was evaluated, and appropriate recommendations were made for ensuring the proper operation of the melting process.

Keywords: Exploratory data analysis, EDA, Prilled sulfur or sulfur prills, Sulfur acidity neutralization, Rstudio, Sulfuric acid production.

Resumen

El azufre prilado es la materia prima para una planta de fundición, el cual generalmente sobrepasa los valores límites marcados por la especificación para ser usado directamente en el proceso, principalmente el límite permitido para la acidez. El exceso de acidez en la materia prima deteriora de manera agresiva a los equipos del proceso de fundición, por lo que es importante analizar los cambios en las propiedades del azufre con respecto al tiempo para poder resolver el problema. En el presente artículo se realiza un análisis exploratorio de datos (EDA) usando Rstudio de los parámetros medidos en el azufre prilado, así como del azufre procedente de plantas dulcificadoras de gas. El EDA se utilizó como herramienta para obtener las bases del diseño de un sistema de neutralización del azufre procesado. Con el EDA se encontró que el promedio histórico de la acidez del azufre prilado supera entre 1000 y 2000 ppm a la acidez máxima permitida por la especificación. Se propuso un sistema de neutralización con cal hidratada que consiguió una eficacia del 98,86% en la neutralización del H_2SO_4 presente, lo que permitió que el azufre prilado cumpliera con los límites de acidez especificados. Además, el análisis comparativo con el azufre de Claus mostró que este último cumple con las especificaciones de acidez y es una referencia en el diseño de la propuesta. Considerando los resultados de EDA, se evaluaron los efectos de la aplicación de la propuesta en la fundición de azufre y se realizaron las recomendaciones pertinentes para el buen funcionamiento del proceso de fundición.

Palabras Clave: Análisis exploratorio de datos, EDA, Azufre prilado, Neutralización de la acidez del azufre, Rstudio, Producción de ácido sulfúrico.

1. Introducción

El azufre es un no metal abundante en la naturaleza de color amarillo característico (Klein & Hulburt, 2018), el cual se usa en múltiples aplicaciones industriales (caucho, plástico, fertilizantes, fungicidas, papel, tintes y pigmentos, etc.), y que especialmente se utiliza en la producción de ácido sulfúrico (Iglesias et al., 2024).

En las plantas de producción de ácido sulfúrico generalmente se utiliza como materia prima el azufre fundido generado por el proceso de Claus (Cruz-Ortiz et al., 2017). El proceso de Claus modificado es la principal tecnología utilizada para la recuperación de azufre elemental a partir de H_2S y SO_2 . Además, existen varias tecnologías comerciales para la recuperación de azufre de gases ácidos, que incluyen procesos de limpieza de gases de cola capaces de alcanzar

eficiencias de recuperación entre el 99% y el 99.9%, incluyendo el azufre recuperado en la unidad de Claus. Entre estos procesos destacan Amoco (adsorción en lecho frío), Sulfreen, Beavon, Wellman-Lord y SCOT (tratamiento de gases residuales), siendo este último el más confiable y flexible en términos de eficiencia de recuperación de azufre, fiabilidad y ventajas operativas (Eow, 2002). Sin embargo, el transporte de esta materia prima es complicado, ya que es necesario el uso de autotanques con sistemas de calentamiento que eviten la solidificación (Marqués Sancho, 2009), además de que las dimensiones de estos vehículos son otra limitante para la producción de ácido sulfúrico (Perales Vilar, 2015).

El azufre prilado, formado por esferas regulares no mayores a 7 mm de diámetro, es una manera práctica de transporte a largas

distancias, evitando las complicaciones de su manejo en estado líquido. Inicialmente, el azufre se obtiene de diferentes procesos de extracción siendo posteriormente tratado para generar los prills (Quera Miro, 1994). En las plantas de fundición se recibe el azufre prilado en auto-tolvas, el cual requiere cumplir con las especificaciones para evitar daños en los equipos usados en la fundición, como son los fundidores, filtros, bombas, agitadores y equipos de instrumentación de la planta (Santander Araya, 2014). Por otro lado, se ha demostrado que los prills presentan una mayor uniformidad en comparación con las partículas de azufre granulado, aunque su resistencia mecánica es inferior (Momoniat & Rahmanian, 2022).

Por lo anterior, se deben realizar constantes análisis de laboratorio en el azufre recibido (Negro Cabrera, 2017). En este caso de estudio, se considera que los parámetros estándar para el azufre como materia prima deben ser: mínimo 99.5% de pureza en base seca, máximo 500 ppm (0.05% peso) de cenizas, 250 ppm de carbono, 3% de humedad, 500 ppm de H_2SO_4 (acidez), y debe tener una apariencia de color amarillo característico sin partículas extrañas a la vista.

En más del 50% de los análisis realizados al azufre prilado, los resultados muestran desviaciones importantes respecto a los parámetros estándar, particularmente en el contenido de acidez, cuyos valores superan

los 500 ppm permitidos por especificación, lo que se atribuye a las condiciones de transporte y almacenamiento. El contenido de ácido en el azufre es una variable crítica para la planta debido a que la corrosión por acidez puede consumir lentamente los materiales, lo que conduce al debilitamiento de partes vitales de un equipo y, finalmente, a una falla (Londoño Beltrán, 2023). Por lo tanto, se requiere una comprensión de las implicaciones de la desviación de los parámetros del azufre, así como una solución para neutralizar la acidez del azufre prilado (Aduviri, 2018).

Para tener las bases de diseño del sistema de neutralización se debe realizar una búsqueda de los datos disponibles; tanto de los obtenidos del azufre prilado como del azufre de Claus. Para el caso de azufre prilado, en cada descarga de auto-tolva se toma una muestra del azufre prilado y es enviado al laboratorio, en donde se analiza: la pureza en base seca, el porcentaje de humedad, la acidez por contenido de H_2SO_4 o H_2S , su apariencia y, los contenidos de carbono, cenizas, hierro y cloruros. Para el azufre de Claus, en cada descarga de pipa (auto-tanque) se toma también una muestra del azufre fundido, se envía al laboratorio en donde se analiza: el porcentaje de humedad, los contenidos de cenizas, Cl, Ca, Al, Fe, Na, K, As y Se, además de la acidez por H_2SO_4 y H_2S (Katz, 2011). En la Figura 1 se muestra el diagrama de flujo de la procedencia del azufre prilado y de Claus.

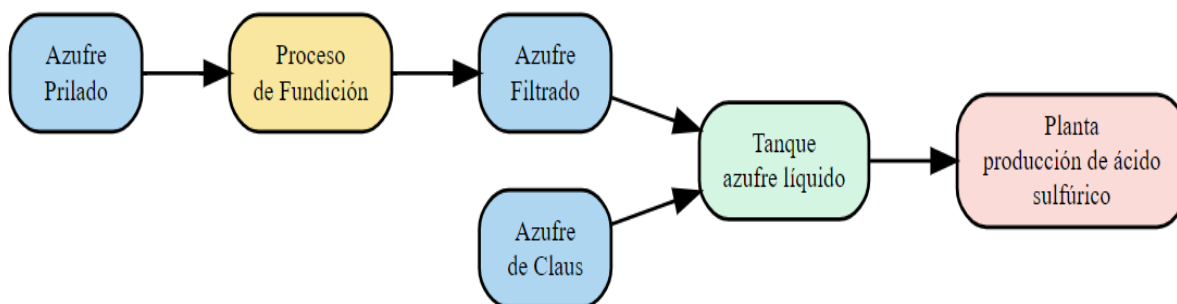


Figura 1. Diagrama de la procedencia del azufre en una planta de producción de ácido sulfúrico.

El Análisis Exploratorio de Datos (EDA, por sus siglas en inglés de Exploratory Data Analysis) es una etapa fundamental en el trabajo de un científico de datos. El EDA permite investigar un conjunto de datos y resumir sus principales características, a menudo empleando métodos de visualización de datos (Rodríguez et al., 2024), además de que proporciona una base sólida para futuros análisis y toma de decisiones, al permitir una comprensión más profunda de los datos y de su potencial para aplicaciones posteriores (Bagnato, 2020). Existen varios programas comerciales que pueden realizar análisis de datos (SPSS, SAS, Minitab, entre otros); sin embargo, RStudio es un software libre con un entorno de desarrollo integrado para R (un código abierto), en donde se maneja, almacena y analiza información para realizar modelos estadísticos que pueden ser sencillos, tales como regresiones y análisis de varianza, o modelos más complejos como es el análisis multivariado, según sea la necesidad del usuario (López Telenchana et al., 2024).

En este trabajo, se realiza un EDA con el programa RStudio, para obtener una comprensión del comportamiento de los parámetros, poniendo especial atención en la tendencia de los valores de la acidez del azufre. Con los resultados obtenidos del análisis de los datos, se planteó una propuesta de neutralización de la acidez del azufre prilado, ya que el azufre de Claus procede de

las plantas endulzadoras de gas, por lo que se puede considerar un azufre de alta pureza. Se pretende que el producto final (azufre fundido) de la planta de fundición cumpla los estándares de acidez, iguales o mejores que los del azufre de Claus.

2. Metodología

Durante la fase inicial del EDA, se examinaron los datos recopilados, en un archivo CSV, recolectados entre los años 2022 y 2023 de una planta de producción de ácido sulfúrico, con el objetivo de comprender su naturaleza y contenido. Lo anterior se realizó para identificar posibles patrones, reconocer distribuciones estadísticas relevantes y obtener una visión general de la información presente en los datos.

El experimento se realizó en dos etapas, limpieza de datos y procesamiento de estos en Rstudio (Quispe, 2023). Para la primera etapa, se utilizó una base de datos de los análisis de laboratorio realizados tanto al azufre prilado como al azufre de Claus, a los cuales se le realizó una limpieza, tomando en cuenta el volumen de información y seleccionando aquellas variables con las que se realizó el análisis. La segunda etapa consistió en el procesamiento de datos con el programa Rstudio con el lenguaje de programación R de acuerdo con la Figura 2.

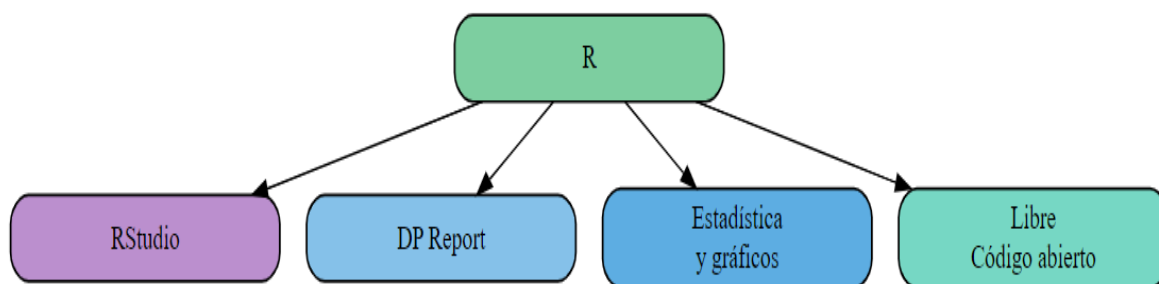


Figura 2. R para EDA.

En lenguaje R se programaron dos objetos, uno de nombre “claus” que contiene toda la base de datos del azufre proveniente del proceso de Claus, y otro de nombre “pril”, referente al azufre prilado. Estos objetos se crearon en el entorno de R como se muestra en la Figura 3.

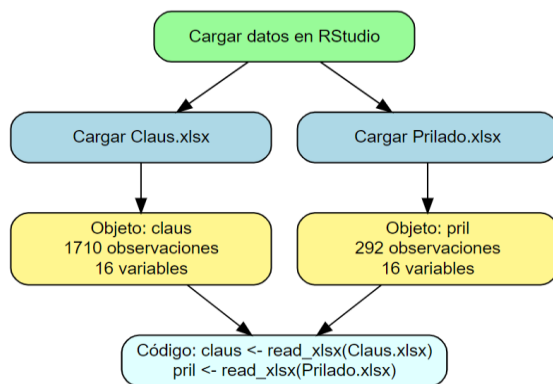


Figura 3. Creación de objetos con la base de datos.

El EDA en Rstudio permite observar uno o más conjuntos de datos y comprender la estructura subyacente de la información que contienen, mediante la metodología mostrada en la Figura 4 (Quispe, 2023).

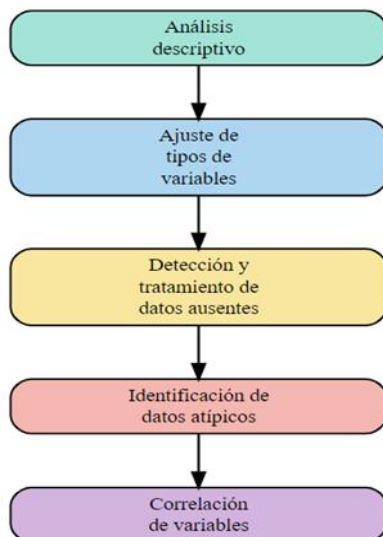


Figura 4. Metodología para EDA.

A. Análisis Descriptivo.

Para obtener una vista descriptiva de los datos se utilizan los comandos *Summary (Claus)* y *Summary (pril)* los cuales generan un resumen general de las variables de la base de datos, mostrando los valores: mínimo, máximo, media, mediana, primer y tercer cuartil para las variables numéricas (ver Figura 5).

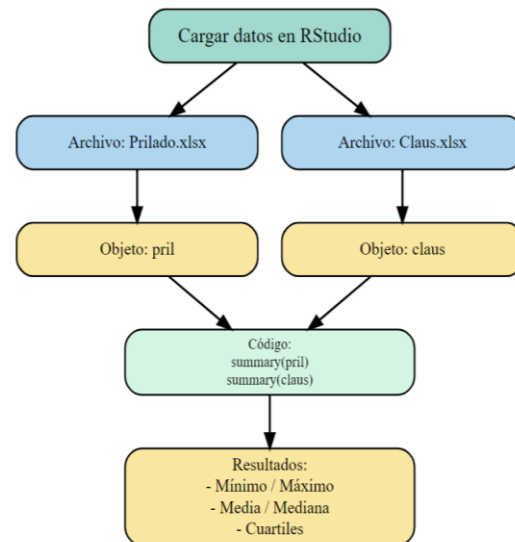


Figura 5. Análisis descriptivo en Rstudio.

B. Ajuste de tipos de variables.

Para esta parte es necesario generar un Data Profiling Report (Informe del perfil de los datos) mediante los comandos `DataExplorer:create_report(claus)` y `DataExplorer: create_report(pril)`.

La generación de los objetos claus y pril en RStudio permitió identificar un total de 16 variables en cada conjunto de datos. Estas variables fueron clasificadas mediante el paquete DataExplorer según su tipo: carácter, fecha y numéricas.

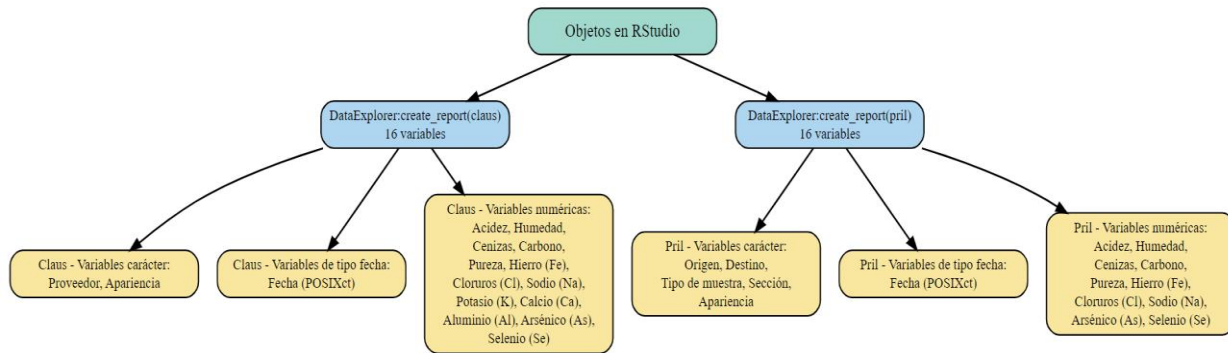


Figura 6. Ajuste del tipo de variables.

En el diagrama del azufre de Claus (Figura 6) se observa que se cuenta con un total de 16 variables, de las cuales los objetos denominados “proveedor” y “apariciencia” están almacenadas como parámetros tipo carácter, las fechas están como “POSIXct”, el cual es un tipo de variable de tiempo en R, y el resto de las variables son numéricas, por lo que todas están almacenadas en forma numéricamente correcta y no se requiere ajustarlas. En lo que se refiere al azufre prilado se puede observar que se cuenta con un total de 16 variables de las cuales los objetos Origen, Destino, Tipo de muestra y

Sección están almacenadas como carácter, las fechas como “POSIXct”, y el resto de las variables son numéricas, por lo que tampoco requieren algún tipo de ajuste.

C. Detección y tratamiento de datos ausentes.

En el Data Profiling Report, también podemos obtener el diagrama “Missing Data Profile” donde se presentan los datos ausentes (NA) de cada variable, así como aquellas que se recomiendan eliminar del análisis debido a la ausencia de datos (Figura 7).

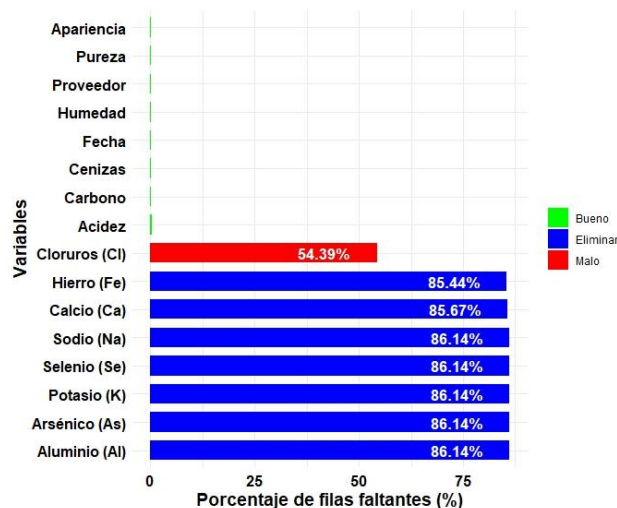


Figura 7. Porcentaje de datos ausentes en la base de datos del azufre de Claus.

De los datos del azufre de Claus, se eliminan las variables Fe, Ca, K, Se, As, Na y Al, tal como recomienda el programa. Por otro lado, se genera un nuevo objeto que contendrá la

base de datos con la que se seguirá trabajando como se muestra en la Figura 8. Únicamente tendrá las variables que no se eliminaron. Se realiza el mismo tratamiento para la base del

azufre prilado, en este caso seleccionan las variables: Fecha, Tipo, Destino, Apariencia, Humedad, Acidez, Carbono, Ceniza y Pureza. Para el caso del azufre prilado, el análisis de datos ausentes mostró que las variables seleccionadas no presentaron valores faltantes, por lo que no fue necesario presentar un diagrama similar al del azufre de Claus (Figura 7).

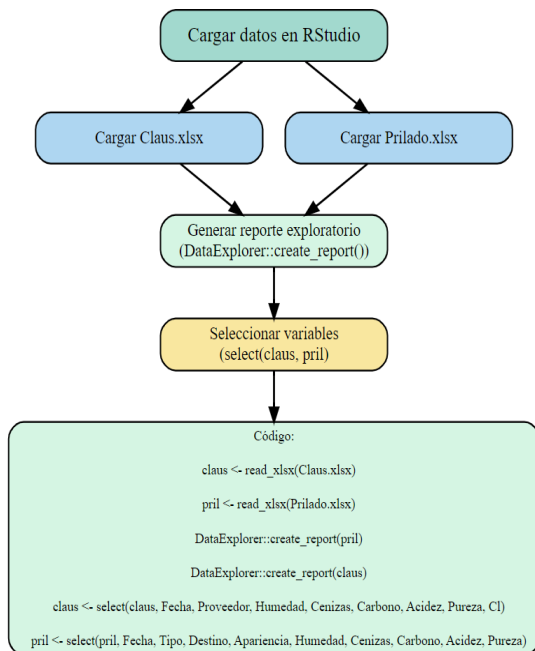


Figura 8. Eliminación de variables con datos ausentes.

D. Detección y tratamiento de datos atípicos.

La presencia de datos atípicos para cada una de las variables se puede visualizar en los histogramas del Data Profiling Report. Sin embargo, para que sean procesados en R y su eliminación posterior, se debe generar un objeto con la información en un diagrama de caja y bigote, como se muestra en la Figura 9. En este caso se realizó el análisis para el azufre de Claus, que, por su origen, no es común que presente valores muy desviados de sus parámetros y hay que tomar en cuenta que los valores atípicos pueden ser debidos a defectos en la medición. Se contaban con 1698 observaciones, de las cuales el programa identificó 358 como atípicas, lo que representó el 21.08% del total. Estos registros mostraron desviaciones extremas en relación con el comportamiento general de los datos, por lo que su exclusión se consideró adecuada y no compromete la validez del análisis. Después de la eliminación de datos atípicos, la base de datos del azufre de Claus queda con 1340 observaciones. En los diagramas de caja y bigote, la marca central representa la mediana de los datos, mientras que el tamaño de las cajas está definido por el rango intercuartílico (IQR), delimitado por el primer cuartil (Q1) y el tercer cuartil (Q3). Los valores extremos, o atípicos, se identifican como aquellos que se encuentran a más de 1.5 veces el IQR, por encima o por debajo de los cuartiles.

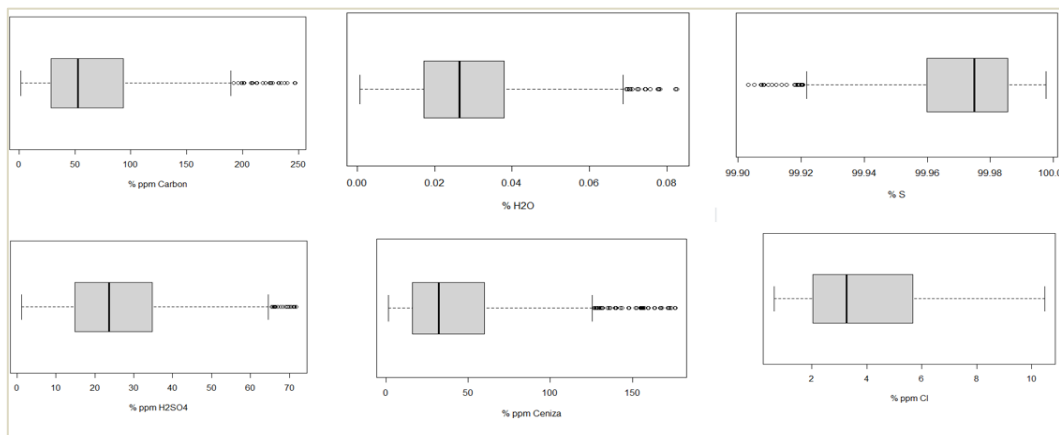


Figura 9. Diagramas de caja y bigote del azufre de Claus.

Se decidió realizar el mismo tratamiento para los datos del azufre prilado, con el cual se encontró que la pérdida de datos no fue significativa ya que, de 292 datos iniciales, con la eliminación de datos atípicos quedaron un total de 260 observaciones. Es posible que estos valores atípicos sean causados por errores en la calibración de los equipos de medición, fallas en el proceso de muestreo o variaciones en las condiciones ambientales durante el almacenamiento y transporte. Estos factores pueden introducir variaciones no controladas en los resultados, generando datos fuera de los parámetros esperados. Para minimizar este tipo de errores, se deben establecer procedimientos estrictos de calibración y verificación de los equipos, así como garantizar condiciones controladas en cada fase del proceso. Aun así, la eliminación de estos valores atípicos no afectó significativamente los resultados generales del análisis.

E. Correlación de variables.

El Data Profiling Report incluye una representación gráfica con los valores de correlación entre cada una de las variables y como ya se realizaron las etapas anteriores del EDA es adecuado elaborar un nuevo reporte mediante los comandos:

I.DataExplorer::create_report(claus_b)

II.DataExplorer::create_report(pril_b)

Estos reportes contendrán:

- I. Histogramas de las variables analizadas: Son representaciones gráficas que muestran la distribución de varias variables, indicando la frecuencia con la que ocurren diferentes valores dentro de intervalos específicos.
- II. Diagrama QQplot de las variables: Comparan la distribución de los datos de las variables estudiadas contra la distribución normal de datos.

- III. Bar Chart: Es un gráfico estadístico que nos permite representar la distribución de frecuencias de variables cualitativas y cuantitativas discretas.
- IV. Análisis de correlación de variables: Es un gráfico de una matriz, coloreando las regiones según el nivel de correlación entre las variables representadas.

Adicional al EDA, se realizan gráficos xy para comprender mejor el comportamiento de las variables utilizando la librería ggplot. La finalidad de estos gráficos es observar la tendencia de los valores de acidez con respecto al tiempo (Figura 10).

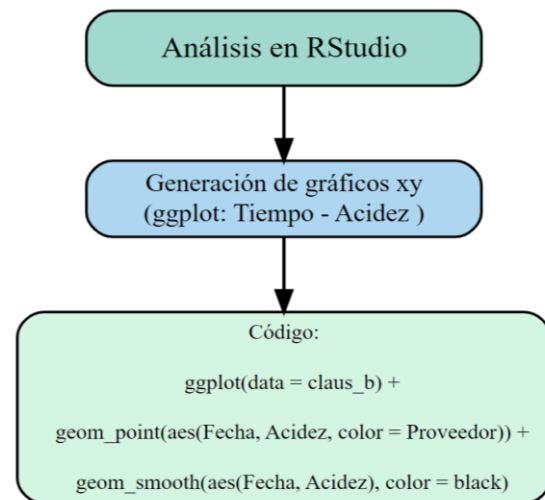


Figura 10. Obtención del diagrama del comportamiento de la acidez en el azufre.

3. Resultados

En esta sección se presentan los resultados EDA de los parámetros medidos en el azufre de Claus y el azufre prilado usando Rstudio. Se estimaron los valores mínimos y máximos de cada una de las variables, los cuales reflejan el rango completo de las 1340 muestras de azufre de Claus y las 260 muestras de azufre prilado, mostrando la variabilidad extrema de cada una de las variables. Estos valores no deben confundirse

con los límites de especificación establecidos por los controles internos de calidad de la planta (límite inferior y límite superior), que determinan si los resultados cumplen o no con los parámetros permitidos. En el caso del azufre de Claus la pureza presenta la mayor parte de sus valores entre 99.96% y 99.99% de S, lo cual cumple con la especificación de

mínimo 99.93%. En el caso del carbono, sus valores rondan entre los 28 y 93 ppm, lo cual también cumple con la especificación de máximo 150 ppm. La presencia de cenizas, acidez, cloruros, humedad, arsénico, sodio y selenio también cumplen con la especificación (ver Tabla 1).

Tabla 1. Variables analizadas en el azufre de Claus (N=1340).

Especificaciones	Límite Inferior	Límite Superior	Unidades	Mín.	Cuartil 1	Mediana	Media	Cuartil 3	Máx.
Pureza	99.93	–	% S	99.900	99.960	99.980	99.970	99.990	100.000
Carbón	–	150	ppm C	1.550	28.710	52.700	66.240	93.300	246.730
Cenizas	–	115	ppm	1.267	15.964	31.929	43.932	59.903	176.047
Humedad	–	5	% H ₂ O	0.001	0.017	0.026	0.029	0.038	0.083
Acidez	–	94	ppm H ₂ SO ₄	1.135	14.785	23.670	26.503	34.815	71.720
Cloruros	–	10	ppm Cl	0.624	2.030	3.257	4.040	5.683	10.475
Hierro	–	15	ppm Fe	1.200	6.420	13.430	25.350	27.220	249.200
Arsénico	–	0.3	ppm As	0.300	0.300	0.300	0.389	0.500	0.500
Sodio	–	2	ppm Na	0.500	0.500	1.160	1.633	2.000	14.000
Selenio	–	1	ppm Se	0.500	0.500	0.500	0.738	1.000	1.000
Calcio	–		ppm Ca	0.500	4.450	7.479	16.177	12.035	968.000
Aluminio	–		ppm Al	0.500	0.500	0.500	0.733	0.500	10.940
Potasio	–		ppm K	0.500	0.500	0.500	0.839	0.500	10.000

En las variables calcio, aluminio y potasio no se tiene una especificación establecida por norma. Sin embargo, se observó que, en el caso del calcio, aunque no hay un límite definido, su valor medio fue de 16.177 ppm y su máximo alcanzó los 968 ppm, lo cual representa una presencia considerable. Por su parte, el aluminio y el potasio presentaron valores bajos en promedio y mediana, lo que indica una concentración menor en el azufre de Claus. En cuanto al hierro, no se cumple con la especificación de máximo 15 ppm, ya

que la media fue de 25.350 ppm.

El azufre prilado presenta la mayor parte de sus valores de pureza en un rango entre 98.63% y 99.79%, además de que tiene por lo menos el 50% de sus valores fuera de la especificación. Esto se debe a que la mediana de pureza (99.32%) está por debajo del límite inferior de especificación (99.5%), lo que indica que más de la mitad de las muestras no cumple con el estándar mínimo, como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Variables analizadas en el azufre prilado (N=260).

Especificaciones	Límite Inferior	Límite Superior	Unidades	Mín.	Cuartil 1	Mediana	Media	Cuartil 3	Máx.
Pureza	99.5	–	% S	97.050	98.630	99.32	99.1600	99.79	99.980
Carbón	–	250	ppm C	9.571	154.790	239.6	244.3690	325.30	621.458
Cenizas	–	500	ppm	7.976	97.465	171.43	205.4700	288.30	640.000
Humedad	–	3	% H ₂ O	0.004	0.734	1.33	1.3926	2.02	3.897
Acidez	–	500	ppm H ₂ SO ₄	10.000	627.400	1015.20	1121.9000	1526.50	3238.000
Cloruros	–	10	ppm Cl	0.796	1.592	2.00	2.6059	3.26	8.140
Hierro	–	15	ppm Fe	9.278	26.145	39.06	143.7280	73.79	9623.000
Arsénico	–	0.25	ppm As	0.300	0.300	0.30	0.3000	0.30	0.300
Sodio	–		ppm Na	1.000	1.000	1.46	42.2590	9.50	1315.000
Selenio	–	2	ppm Se	0.500	0.625	1.00	0.8684	1.00	1.000

El contenido de carbono sobrepasa el mínimo aceptable (250 ppm C) ya que sus valores están en un rango entre 154 y 325 ppm C. Las cenizas, los cloruros y la humedad se mantienen dentro de la especificación. La acidez presenta la mayor parte de sus valores en un rango de entre 627 y 1526 ppm, muy por encima del valor máximo permitido (500 ppm). Los valores del hierro también se encuentran fuera del máximo permitido. Esta situación es un punto relevante que se tendrá que revisar en otro trabajo, ya que el hierro es arrastrado hasta las camas del convertidor y puede afectar la eficiencia del catalizador que es utilizado en esta parte del proceso. En el caso del arsénico, sodio y selenio, no hay un requisito específico, pero están presentes en el azufre prilado. El calcio, aluminio y potasio no son monitoreados en el azufre prilado. Los datos presentados muestran distribuciones

asimétricas, con la mayoría de las variables presentando un sesgo positivo o negativo, por lo que ninguna de las variables sigue una distribución normal.

En la Figura 11 se presentan los diagramas QQplot de correlación de las variables estudiadas en el azufre de Claus y en la Figura 12 las del azufre prilado. En el caso del azufre de Claus, el carbón y la ceniza muestran un sesgo positivo, indicando mayor peso de datos en valores más pequeños. La acidez también presenta un sesgo positivo, pero con una mayor parte de los datos con una distribución normal. Respecto a los cloruros y la humedad, se presentan una mayor cantidad de datos distribuidos normalmente. Por otro lado, la pureza presenta un sesgo negativo con la mayor parte de los datos en valores más altos (Figura 11).

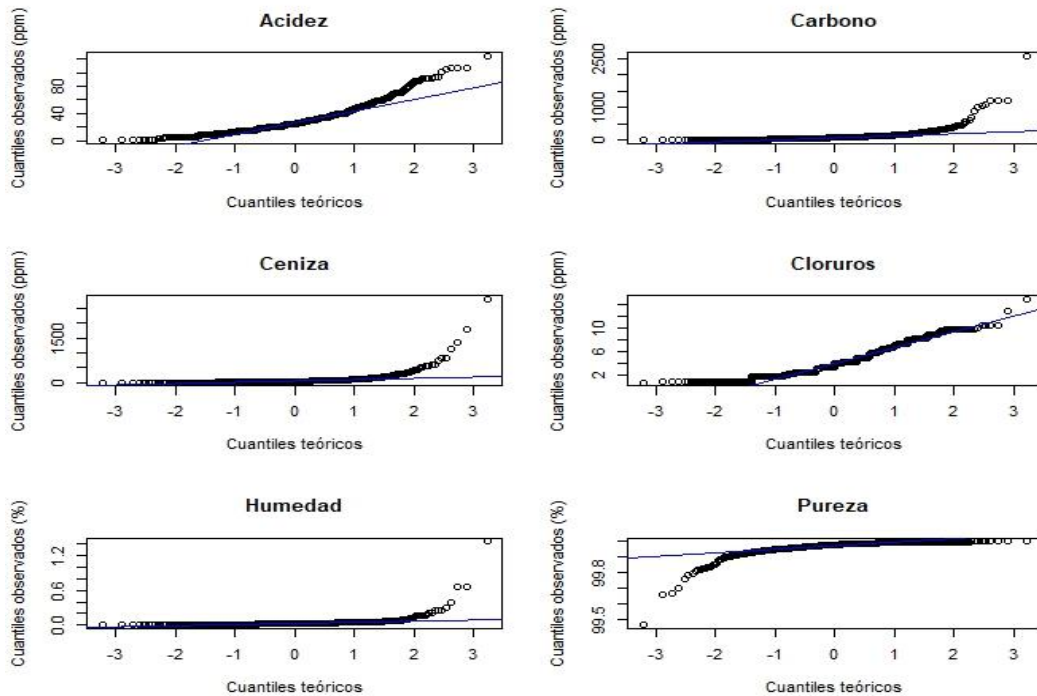


Figura 11. Diagrama QQplot de las variables analizadas en el azufre de Claus.

En el caso del azufre prilado (Figura 12), se observa mayor normalidad en la distribución de los datos de la acidez, el carbono y la humedad, con un ligero sesgo positivo. En el diagrama de las cenizas es más evidente el sesgo y el de la pureza presenta un sesgo negativo. Las gráficas QQplot permiten evaluar visualmente si los datos de una variable siguen una distribución normal. En ellas, el eje horizontal representa los cuantiles teóricos de una distribución normal, mientras que el eje vertical muestra los cuantiles observados en los datos. Si los puntos se alinean aproximadamente sobre una línea recta, se puede considerar que los datos se ajustan a la normalidad. Por el contrario,

desviaciones sistemáticas respecto a esta línea indican la presencia de sesgos o no normalidad en la distribución. Un sesgo positivo se identifica en los diagramas QQplot cuando los puntos en los extremos se desvían hacia arriba, indicando que hay una acumulación de valores mayores que la media en la cola derecha de la distribución. Esto implica que, aunque la mayoría de los datos están alrededor de la media o en valores más pequeños, hay algunos valores altos que afectan la forma de la distribución. Identificar estos sesgos es importante porque puede reflejar la presencia de condiciones atípicas o variaciones en el proceso que generan una mayor dispersión de los datos.

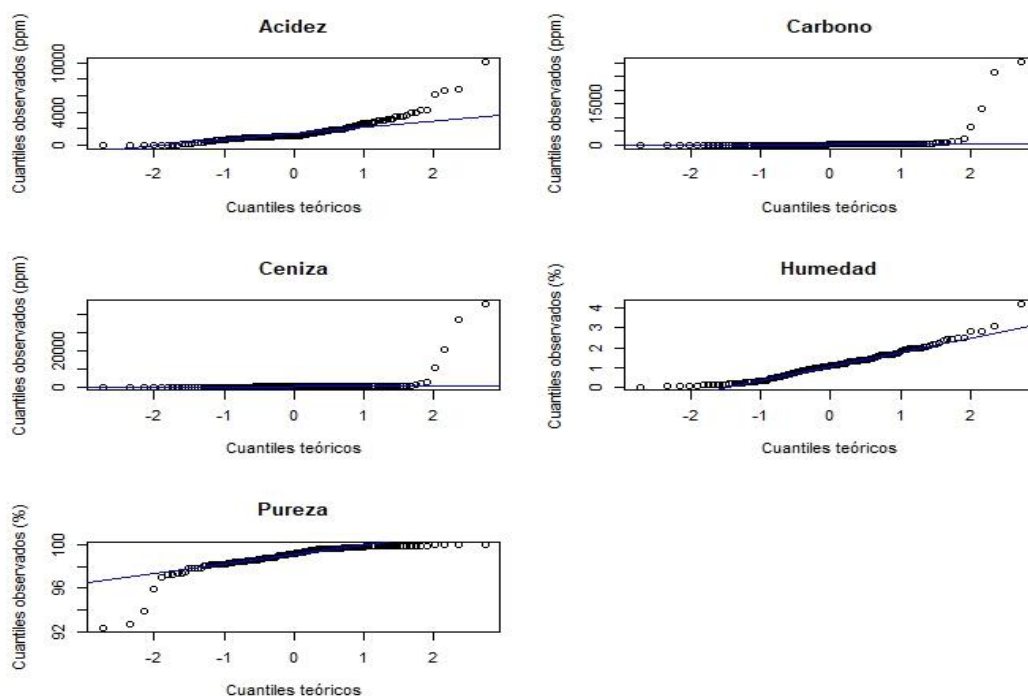


Figura 12. Diagrama QQplot de las variables analizadas en el azufre prilado.

Algunos puntos importantes para analizar son las variables tipo carácter (Destino, Tipo y Apariencia) en el caso del azufre prilado. En la Figura 13 se observa que las muestras de la base de datos en su mayoría son provenientes de la descarga de auto-tolvas de la planta fundidora.

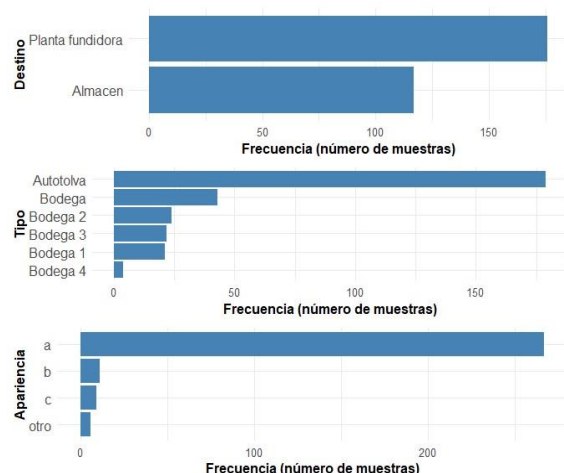


Figura 13. Bar Chart del azufre prilado.

La gráfica “Tipo” se refiere a si es de Auto-tolva o Bodega, pero también se toma en

cuenta el número de bodega. Los datos de “Bodega” (sin numeración) se refieren a aquellos de las que no se tiene información de la bodega de procedencia, o bien, a que son muestras compuestas entre las bodegas numeradas. El gráfico “Apariencia” como su nombre lo indica, está referido a la apariencia de la muestra de azufre observada por el analista al momento de realizar los análisis de laboratorio. Se observa que la mayoría de los datos presenta la apariencia del tipo “a” y pocos son los que presentan apariencia “b”, “c” y “otro”. La apariencia “a” es color amarillo característico sin partículas extrañas a la vista, la apariencia “b” es color amarillo característico con partículas metálicas a la vista y la apariencia “c” color amarillo característico con partículas extrañas de color blanco.

En cuanto al azufre de Claus, también se tiene un registro de la apariencia del azufre descargado. Sin embargo, no se presenta la gráfica de este análisis ya que en el 100% de los registros disponibles, el azufre presenta

una apariencia de tipo “a”. Cuando el azufre presenta una apariencia anormal, el operador de la descarga tiene instrucciones de no procesar el material, aunque esta situación ocurre de manera excepcional.

Otro punto importante es el análisis de correlación de variables. En la Figura 14, se presenta el diagrama de correlación del azufre de Claus, donde se observa que existe una correlación entre el contenido de ceniza y el de carbón en el azufre. Adicionalmente, hay una correlación inversa entre la pureza con los contenidos de carbón, ceniza y humedad. De lo anterior, para los análisis del azufre de Claus, se puede predecir que, al tener un alto contenido de carbón y humedad, la pureza será menor.

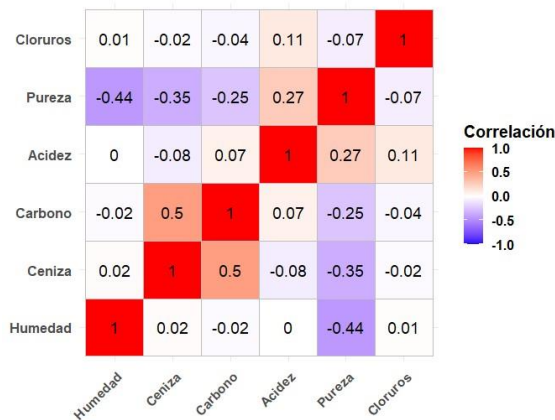


Figura 14. Análisis de correlación de variables en el azufre de Claus.

En la Figura 15, se presenta el análisis de las variables del azufre prilado. En este caso, también existe una correlación entre el contenido de carbón y el de ceniza en el azufre. Por otro lado, se observa que la acidez es más de 20 veces mayor que en el azufre de Claus, por lo que la pureza presenta una correlación inversa con la acidez y la humedad del azufre.

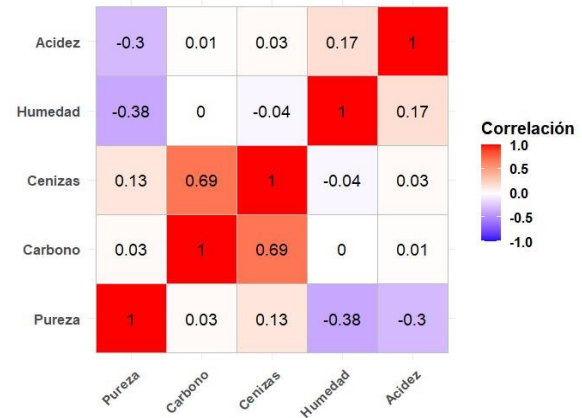


Figura 15. Análisis de correlación de variables en el azufre prilado.

Por otro lado, en la Figura 16 se observa que la tendencia de la acidez en el azufre de Claus disminuyó aproximadamente 20 ppm promedio en el tiempo analizado. El análisis de la gráfica sugiere que no existe una relación directa entre el proveedor y las fluctuaciones de los niveles de acidez, dado que todos los proveedores presentan una tendencia similar. Esto indica que las variaciones observadas en la acidez no están determinadas por el tipo de proveedor, sino que podrían estar relacionadas con otros factores inherentes al proceso de producción.

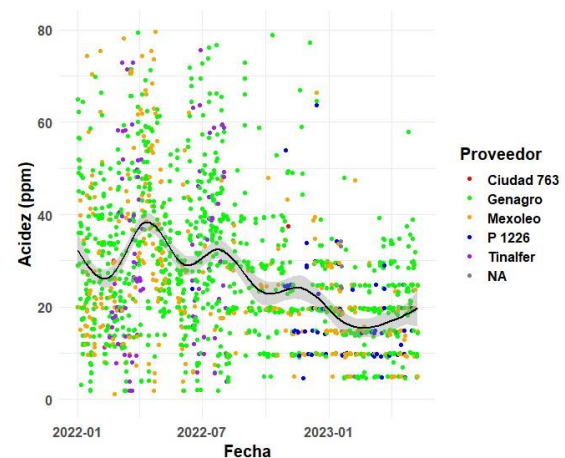


Figura 16. Línea de Tendencia de la acidez en el azufre de Claus respecto al tiempo.

En relación a la acidez del azufre prilado es notable una clara tendencia de aumento

durante el tiempo analizado, desde valores por debajo de las 10 ppm correspondientes a las muestras tomadas de la descarga del barco hasta valores por arriba de 3000 ppm (Figura 17).

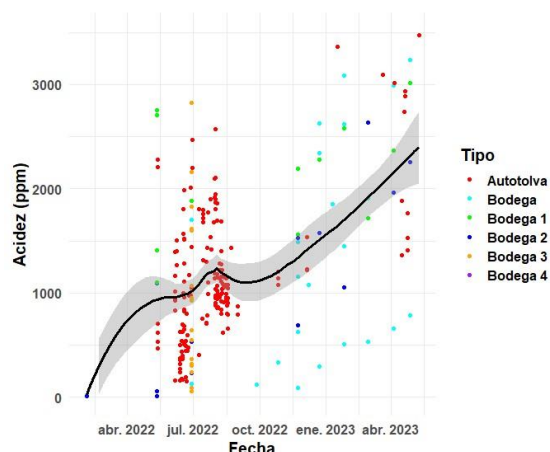


Figura 17. Línea de tendencia de la acidez en el azufre prilado respecto al tiempo.

Los valores de acidez se encuentran principalmente en un rango de entre 1669 y 3268 ppm de H_2SO_4 y la mediana se encuentra en 2625 ppm (Figura 18). El valor mínimo encontrado en el año 2023 de 510 ppm supera el máximo marcado por la especificación de 500 ppm.

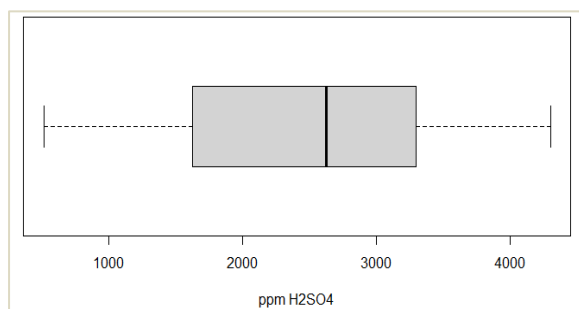


Figura 18. Diagrama de caja y bigote de acidez del azufre prilado en el año 2023.

Así, con los resultados del EDA realizados a los datos de azufre se determinó que es necesario hacer una propuesta de neutralización de la acidez del azufre prilado, debido a que en la mayor parte de los análisis se encuentran fuera de especificación, y que

es necesario contrarrestar los problemas antes mencionados en el proceso de fundición.

4. Propuesta de neutralización de acidez.

El objetivo de la propuesta de neutralización es obtener azufre en los fundidores y equipos subsecuentes dentro de las especificaciones de acidez. Para ello es necesario realizar un monitoreo constante de los valores de acidez con los que llega el azufre prilado y realizar los ajustes necesarios en la neutralización. La media actual de la acidez del azufre prilado es de 2485 ppm y se debe disminuir a un máximo de 94 ppm de H_2SO_4 . El compuesto que se utiliza para neutralizar es cal hidratada (cal) a un mínimo de 75% de acuerdo con la especificación del proveedor (Ávila et al., 2014). La cal se considera un material sin riesgo químico, no inflamable y no tóxico. Sin embargo, no es recomendable que la adición del neutralizante se realice de manera manual por lo que fue necesario contactar a un proveedor de dosificadores de materiales en polvo.

El ácido contenido en el azufre es especialmente corrosivo a altas temperaturas, por lo que es crucial ingresar el azufre junto con la cal en los fundidores para evitar daños a los equipos. Además, durante el proceso de fundición, el control de las emisiones de gases como SO_2 y H_2S es regulado por la Unidad de Control Ambiental (Environmental Control Unit, ECU), la cual asegura que los niveles de gases emitidos se mantengan dentro de los límites establecidos (Figura 19).

Para cumplir con las condiciones de operación de la planta se consideró inicialmente instalar el dosificador en la banda principal, lo cual ofrecía la ventaja de transportar el azufre de manera uniforme y medible según la velocidad de la banda. Además, al utilizar una sola banda, solo se

requeriría un dosificador, lo que simplificaría el proceso. No obstante, esta alternativa fue descartada porque el azufre tendría que descargarse en las tolvas intermedias, lo que generaría un contacto sólido-sólido entre la cal y el azufre. Esto podría provocar que la cal se escurriera hacia la parte inferior de las tolvas, impidiendo que todo el azufre que ingresa al fundidor reciba la cantidad adecuada de cal para su neutralización.

También se evaluó la posibilidad de dosificar la cal en la caída de la banda central. Sin embargo, se observó que la distribución de la cal no sería homogénea hacia las tres tolvas intermedias, lo que podría generar un exceso de cal en algunos fundidores y deficiencia de neutralización en otros. Además, la acumulación de cal en la parte inferior de las tolvas podría obstruir la salida del azufre. Del mismo modo, dosificar la cal directamente en las tolvas intermedias presentaba los mismos inconvenientes, lo que llevó a descartar esta opción.

Finalmente, se consideró instalar el dosificador en las bandas intermedias ubicadas entre la plataforma de descarga y el fundidor (Figura 19). Esta opción resultó más viable, ya que la incorporación de la cal se realiza de forma adecuada, garantizando que el azufre se neutralice adecuadamente antes de ingresar al fundidor. Además, la instalación en estas bandas específicas evita la acumulación de cal en las tolvas intermedias, previniendo obstrucciones y deficiencias en la neutralización. Por lo tanto, se decidió colocar los dosificadores en las bandas intermedias, ya que esta configuración requiere menos potencia que un solo dosificador en la banda central y cumple con todas las condiciones necesarias para un proceso controlado.

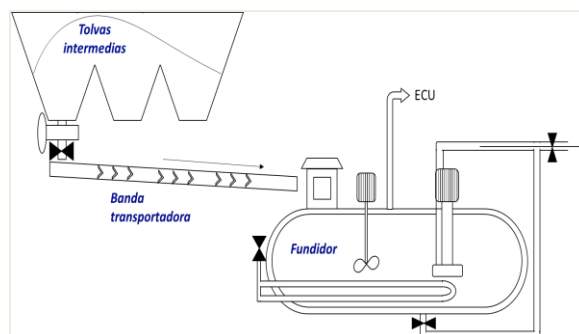


Figura 19. Diagrama de fundición de azufre.

La reacción de neutralización con cal hidratada es la siguiente:



Se realizaron los cálculos sobre la cal necesaria para neutralizar el azufre, tomando como base las 2485 ppm de acidez (0.2485% peso) en 1 tonelada (TM) de azufre prilado, por lo que, de acuerdo con la Ecuación 1, se utilizaron 1.877 kg de cal por cada tonelada de azufre para ese valor de acidez. En este caso, se requieren 2.503 kg de cal al 75% por cada tonelada de azufre prilado. De la misma forma, para una acidez de 5000 ppm se necesitan 5.036 kg por cada tonelada.

Para que la propuesta de neutralización funcione de manera adecuada se diseñó un esquema de trabajo de acuerdo con la Figura 20. En primera etapa, se requiere que en cada descarga de auto-tolva se tome una muestra de azufre. Se debe hacer por lo menos 2 análisis completos del azufre descargado al día y un análisis únicamente de la acidez, de modo que cada 3 meses se tendrán 180 datos de todos los parámetros medidos en el azufre y 270 de la acidez.

Los valores de los análisis realizados al azufre se registran en una base de datos. Para determinar el valor de la acidez que se requiere neutralizar se considerarán aquellos valores de acidez que no superen los 3 meses de antigüedad y tomando en cuenta que el comportamiento de la acidez no haya

cambiado bruscamente en ese periodo. De ser así, se deberán tomar datos con menor antigüedad.

El valor de acidez obtenido será ingresado en un HMI (interface hombre máquina) y se mantendrá en ese valor a menos que sea cambiado por el operador responsable. Con esa información, la lógica registrada en un PLC (controlador lógico programable) coordinará la dosificación de cal. El azufre con cal ingresará al fundidor en donde terminará de neutralizarse al fundirse y agitarse, para después pasar a la fase de filtrado y finalmente a la fosa receptora.

Se debe hacer por lo menos un análisis completo de azufre filtrado diario que incluya la acidez, de esta forma se monitoreará que el azufre fundido se encuentre dentro de la especificación.

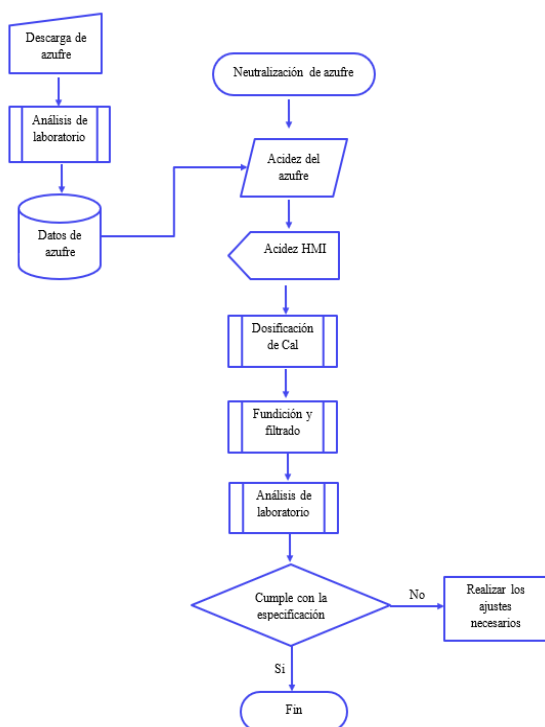


Figura 20. Proceso de neutralización de azufre.

Neutralizar el azufre tendrá un impacto general en el proceso de fundición: al añadir cal serán mayores los residuos producidos por

la filtración y será más frecuente la limpieza y regeneración de los filtros.

Para aprobar esta metodología se realizaron pruebas de fundición con dosificación de cal, con el objetivo de verificar la eficacia de la cal como neutralizante y el comportamiento de la filtración. Para estas pruebas, se dosificaron cantidades de cal directamente en la banda alimentadora del fundidor durante el traslado del material, simulando el dosificador de cal. Se realizaron un total de 9 pruebas de filtrado y se tomó una muestra de azufre en cada prueba. En la Tabla 3 se muestra el promedio del calculado en R de los componentes presentes en el azufre filtrado. Las impurezas presentes y la acidez cumplen con la especificación para usarse como materia prima en la planta de ácido sulfúrico. De las 2485 ppm de H_2SO_4 promedio en el azufre prilado, el azufre filtrado quedó con 28.26 ppm promedio, lo que indica una neutralización del 98.86% de efectividad.

Tabla 3. Valores promedio del azufre filtrado (N =9).

Parámetro	Resultado
Carbón	48 ppm
Cenizas	46 ppm
Humedad	0.055%
Acidez	28.26 ppm

Con los resultados del azufre filtrado y el EDA del azufre prilado se realizó el respectivo balance de materia tomando como base una tonelada de azufre prilado. En la Figura 21 se muestra el diagrama del proceso de fundición, con las corrientes del balance de materia. Se tomó en cuenta la ubicación propuesta para el dosificador, por lo que la corriente de cal se ubicó en el trasiego de las tolvas intermedias y el fundidor.

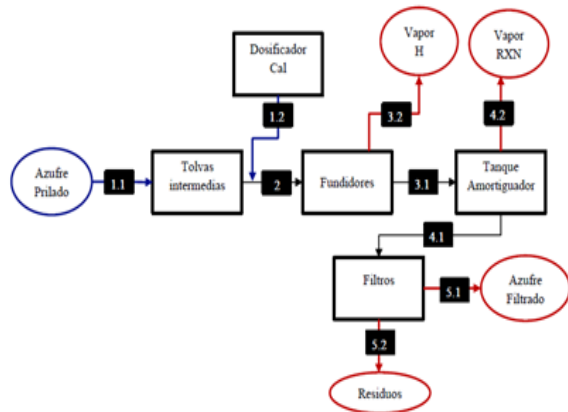


Figura 21. Diagrama de Proceso de la fundición de azufre con neutralización.

Del balance de materia realizado se obtiene la composición del azufre en cada una de las corrientes. Se determinó que por cada tonelada de azufre prilado y 2.5 kg de cal se obtienen 983.8 kg de azufre filtrado con una pureza del 99.932%, y que se desprenden 14.288 kg de agua en forma de vapor, el cual es producto de la humedad que contenía el azufre y el agua formada por la reacción de neutralización.

Se calcularon 4.414 kg de residuos por cada

TM procesada, los cuales tienen su mayor proporción en CaSO_4 (77.36%) producido durante la neutralización y del residuo de la cal (14.17%). Por lo tanto, al aplicar la neutralización se incrementa considerablemente la producción de residuos y por tanto una reducción del tiempo de ciclo de los filtros. Dado que el incremento de los sólidos suspendidos es primordial en la operación de los agitadores y bombas, se debe garantizar que se efectúe un mezclado adecuado y que todos los sólidos sean captados en los filtros y no se acumulen en los tanques.

Finalmente, en la descripción de la operación de la planta de fundición de azufre, se conoce que el filtro trabaja hasta alcanzar una presión diferencial de 276 Kpa. En caso de llegar a este punto, sería necesario limpiarlo y regenerar la precapa. En la Figura 22, se presenta el gráfico de cómo se fue comportando la diferencial de presión en el filtro en relación con la producción y la cantidad de residuos acumulados, durante las pruebas realizadas.

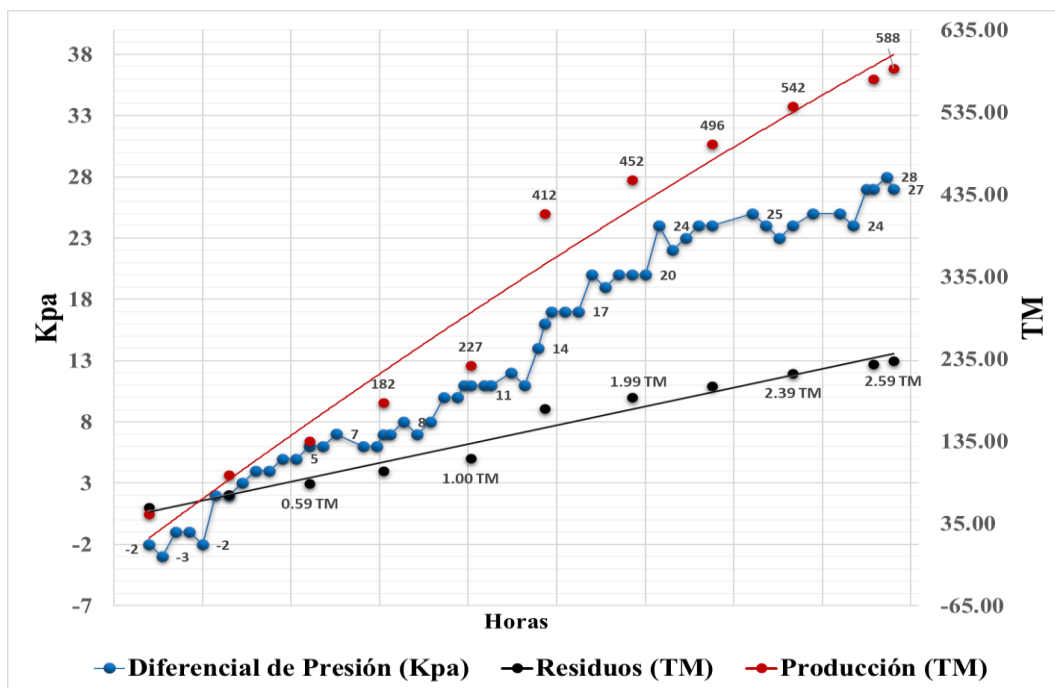


Figura 22. Ensuciamiento filtros de hoja en el proceso de fundición de azufre.

Durante las pruebas se procesaron un total de 588 TM de azufre en un período de 2 semanas. Como se observa en el gráfico, la presión diferencial dentro del filtro fue incrementando, llegando a un valor máximo de 28 kPa, y se acumularon 2.59 TM de residuos más los 66 kg de ayuda filtrante. La capacidad máxima de producción es de 8 TM/hora por cada fundidor, lo que implica 576 TM diarias. Con la producción diaria a las condiciones actuales del azufre no se alcanza a tapar el filtro en un día, por lo tanto, el impacto de la neutralización sería perfectamente soportada por la capacidad de la planta.

5. Conclusiones

Este estudio ofrece una solución innovadora para el problema de acidez en el azufre prilado, mediante la implementación de un sistema de neutralización con hidróxido de calcio, a partir del análisis exploratorio de datos (EDA) con RStudio, con el que se obtuvo información clara y precisa de los parámetros clave del azufre, identificando desviaciones importantes en los niveles de acidez, carbono y cenizas.

Respecto al azufre de Claus, se concluyó que la mayoría de los parámetros se encuentran dentro de las especificaciones, a excepción del contenido de hierro, que podría generar taponamientos en las camas del convertidor de sulfúrico. En cuanto al azufre prilado, se detectaron niveles elevados de carbono y cenizas, pero principalmente un incremento continuo en el contenido de acidez, que supera los límites establecidos en más de 1000 ppm, lo que constituye un riesgo significativo en el proceso.

La implementación del sistema de neutralización basado en Ca(OH)_2 resultó ser altamente efectiva, logrando una neutralización del 98.86% del ácido sulfúrico presente en el azufre. A pesar de que este

proceso genera un aumento en los residuos de filtración, compuestos principalmente por sulfato de calcio y otras impurezas, el estudio demostró que la planta puede operar en toda su capacidad sin necesidad de paradas frecuentes para la limpieza de los filtros.

El uso de RStudio y las técnicas avanzadas de análisis de datos no solo facilitaron la identificación de problemas, sino que también sentaron las bases para el desarrollo de una solución escalable y reproducible. La metodología empleada puede ser replicable en otras plantas con desafíos similares, proporcionando una mejora significativa en la calidad del azufre producido y optimizando el proceso operativo.

Finalmente, se recomienda seguir monitoreando el comportamiento de la acidez en el azufre prilado, ajustando el proceso de neutralización según sea necesario, y mejorar las condiciones de almacenamiento y transporte para evitar que el producto final quede fuera de las especificaciones de calidad.

6. Referencias

- Aduviri, O. (2018). *Técnicas de prevención y control de la generación ácida en minería*. Revista de Medio Ambiente y Minería, (4), 24-31.
- Ávila, J. H., Rodríguez, E. S., Piñón, A. B., & Sáenz, E. C. (2014). Carbonato de calcio en México. Universidad autónoma del estado de hidalgo – Conacyt – aactym (México). Universidad técnica de esmeraldas “Luis Vargas Torres” – facultad de ingenierías y tecnologías (ecuador). ISBN: 978-84-942118-6-7 DL: B-27133-2014 DOI: <http://dx.doi.org/oms.239>
- Bagnato, J. I. (2020). Aprende Machine Learning en español: teoría + práctica Python. Amazon Italia Logística.

Cruz-Ortiz, B. R., Díaz-Jiménez, L., Cortés-Hernández, D. A., & Múzquiz-Ramos, E. M. (2017). *Catalizadores de TiO₂ utilizados en procesos Claus: causas de desactivación y actividad catalítica*. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16(1), 229-236.

Eow, J. S. (2002). *Recovery of sulfur from sour acid gas: A review of the technology*. *Environmental Progress*, 21(3), 143-162. <https://doi.org/10.1002/ep.670210312>

Iglesias, G., Reyes, Y., & Manso, Y. (2024). *Asimilación y puesta en marcha de una planta industrial de ácido sulfúrico concentrado*. *Revista Científica Ciencias Ingenieriles*, 4(1), 24-29. <https://doi.org/10.54943/ricci.v4i1.379>

Katz, M. (2011). *Materiales y materias primas*. *Minerales de Hierro*, 9-25. Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica.

Klein, C. & Hulburt, C.S. (2018) *Manual de Mineralogía*, 4ta. Edición, Reverte.

Londoño Beltrán, W. (2023). *Análisis y caracterización de causas de falla en tubería de serpentines de tanques tipo reactor para planta de aceites y grasas vegetales*. [Universidad Antonio Nariño] <http://repositorio.uan.edu.co/handle/123456789/9040>.

López Telenchana, L. S., Yanqui Avilés, M. V., & Quintana López, X. A. (2024). *Determinación de dependencia estadística de la temperatura de trabajo de rodamientos rígidos en procesos industriales mediante ANOVA en RStudio*. *ConcienciaDigital*, 7(1), 82-99. <https://doi.org/10.33262/concienciadigital.v7i1.2904>

Marqués Sancho, J. M. (2009, June 25).

Unidad de recuperación de azufre (Proyecto/Treball Final de Carrera). UPC, Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Vilanova i la Geltrú, Departament d'Expressió Gràfica a l'Enginyeria. Retrieved from <http://hdl.handle.net/2099.1/8002>

Momoniat, F., & Rahmanian, N. (2022). *Characterization of sulphur particles: prills vs. granules*. *Particulate Science and Technology*, 40(4), 391-400. <https://doi.org/10.1080/02726351.2021.1942342>

Negro Cabrera, C., Abián Vicén, M., Anía, L., & Uxué, M. (2017). *Estudio de la oxidación de H₂S para la minimización de contaminantes en el proceso Claus*. *Escuela de Ingeniería y Arquitectura Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente*.

Perales Vilar, F. A. (2015). *Impacto de la reactivación de la fábrica de ácido sulfúrico COSSMIL, en la producción del sector industrial*. Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Ciencias Económicas y Financieras, Carrera de Economía.

Quera Miró, M. (1994, February 11). *Modelo numérico de cálculo y simulación de torres de Prilling* (Tesi doctoral). UPC, Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Terrassa. Retrieved from <http://hdl.handle.net/2117/93199>

Quispe, A.M. (2023). *Análisis estadístico con R*. UTEC Press. <https://hdl.handle.net/20.500.12815/317>

Rodríguez, K. O., Oviedo, B. J., & Fernández, E. A. (2024). *Introducción a la visualización de datos con ggplot2: Introduction to data visualization with ggplot2*. *Mathematics, Education and Internet Journal*, 24(2).

Santander Araya, C. (2014). Recuperación de ácido sulfúrico desde una solución de ácido débil de planta de ácido sulfúrico usando extracción por solventes (Tesis de postgrado, Magíster en Ciencias de la Ingeniería, Mención Química). Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología.

[https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/130](https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/130322)

322



Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riit.com.mx

Tecnologías y conectividad en la satisfacción de los turistas de la Alcaldía Coyoacán, Ciudad de México

Technologies and connectivity in the satisfaction of tourists in the Coyoacán Municipality, Mexico City

Moncayo-Gómez, A., Miranda-Zavala, A.M.*, Cruz-Estrada, I.

Universidad Autónoma de Baja California.

alejandro.moncayo@uabc.edu.mx; amiranda@uabc.edu.mx*; icruz@uabc.edu.mx

Innovación tecnológica: Tecnologías de la Información y Comunicación.

Área de aplicación: Comunicación y Tecnología.

Recibido: 01 agosto 2024

Aceptado: 04 abril 2025

Abstract

The objective of this research is to analyze the correlation between digital accessibility and connectivity experienced by visitors to the tourist areas of the Coyoacán Municipality, as well as the satisfaction obtained during their trip. The methodology is quantitative; a survey was administered to 385 visitors to Coyoacán, and multiple linear regression and bivariate correlation were applied to address the research objectives. The results revealed a low positive correlation between digital accessibility and connectivity experienced by visitors to the Coyoacán Municipality, and the satisfaction derived from their visit to the tourist areas. Additionally, the three technological tools most positively evaluated by visitors were: information through social networks, the website of the tourist site, and videos on YouTube. It is concluded that improvements in digital accessibility and connectivity within the municipality will likely lead to increased visitor satisfaction. In destinations characterized by cultural and historical wealth, such as Coyoacán, technologies play a positive role in enhancing the overall travel experience and satisfaction.

Keywords: Digital accessibility, Tourist experience, Digital interactivity, ICT, Cultural tourism.

Resumen

El objetivo de la investigación versa en analizar la correlación entre la accesibilidad digital y la conectividad experimentada por los visitantes de las zonas turísticas de la Alcaldía Coyoacán, con la satisfacción obtenida durante su recorrido en las zonas turísticas. La metodología es cuantitativa, se aplicó una encuesta a 385 visitantes de Coyoacán, se realizó la regresión lineal múltiple y correlación bivariada para dar respuesta a los objetivos. Como resultado se encontró una correlación baja positiva entre la accesibilidad digital y la conectividad experimentada por los visitantes de la Alcaldía Coyoacán, con la satisfacción conseguida durante su estancia en las zonas turísticas. Asimismo, las tres herramientas tecnológicas mejor evaluadas por los visitantes son: Información a través de las redes sociales, página web del lugar turístico e información mediante videos en YouTube. Se concluye: conforme se mejoren las condiciones de accesibilidad digital y la conectividad en la alcaldía tendrá efecto en el incremento de la satisfacción en los visitantes. En destinos caracterizados por su riqueza cultural e histórica como Coyoacán, las tecnologías son un aliciente positivo en la experiencia y satisfacción del viaje.

Palabras clave: Accesibilidad digital, Experiencia turística, Interactividad digital, TIC, Turismo cultural.

1. Introducción

En el entorno actual de la sociedad la digitalización está presente en muchas de las actividades cotidianas que realizan las personas, esto ha conducido a la introducción de tecnologías que facilitan el acceso a los servicios que consume la población destacándose nuevas experiencias basadas en la transformación digital que requieren los consumidores online. De acuerdo con Montaudon-Tomas *et al.* (2020) y Martínez-Sala (2020), el turismo no es ajeno en requerir tecnologías asociadas con la industria 4.0, considerando las necesidades de servicios y seguridad que demandan los viajeros. El desarrollo de nuevas tecnologías de información y comunicación (TIC) es un factor en los cambios del comportamiento del turista, que tiene la necesidad de interacción con los atractivos de los lugares que son de su interés (Duffus y Briley, 2021; Ramos y Campo, 2022).

De esta manera, Herrera-Prado *et al.* (2024) destaca que las TIC están siendo utilizadas como herramientas de base para crear nuevos modelos de turismo, que se distinguen por

buscar el bienestar de acceso a los turistas en todas las etapas del viaje. Las organizaciones pueden utilizar las tecnologías que les permitan mejorar el desempeño del servicio ofertado, considerando la necesidad de transformación del desarrollo de los destinos que desean implementar la gestión inteligente para ser más competitivos (Jovicic, 2019; Machado *et al.*, 2021). Para Vinodan y Meera (2020) y Centenero y Faria (2022) es importante tomar en cuenta que, las personas durante el viaje desean que exista una red de servicios que promuevan hacer más efectivo el aprovechamiento del tiempo durante su estancia.

En la actualidad existen países que aplican metodologías para destinos turísticos inteligentes (DTI) innovadoras, como es el caso de España, la Sociedad Mercantil Estatal para la gestión de la Innovación y las Tecnologías Turísticas, S.A.M.P (SEGITTUR), es un organismo especializado en la gestión de DTI, dicha institución presenta un nuevo marco de referencia al servicio de la gestión turística de los destinos del siglo XXI, como es el caso Marbella

municipio perteneciente a la provincia de Málaga (España) que adopta principalmente estrategias tecnológicas y sostenibles (Santos-Júnior *et al.*, 2017), asimismo el prototipo de museo virtual en Cartagena de Indias (Chanchí *et al.*, 2020).

Según Santillán y Delgado (2023) la eficiencia del uso de las TIC, su complementariedad y novedad son atributos que impactan en la percepción de los usuarios respecto a la atención del servicio en los museos de la ciudad de Toluca, Edo. de México. En el contexto del caso de estudio, la Alcaldía Coyoacán está ubicada en la Ciudad de México, se destaca por su importante historia y diversidad cultural, ha sido testigo de la influencia de diversas culturas, siendo un escenario de importantes eventos históricos (Delegaciones-CDMX, 2023). El Gobierno de la Ciudad de México (GOB-CDMX) refiere que en este destino se puede destacar el centro histórico considerado como una parte influyente de la Ciudad de México, los visitantes pueden disfrutar de lugares como el museo Frid Kahlo, jardines centrales y calles que representan una parte importante de la cultura mexicana (GOB-CDMX, 2023).

De acuerdo con Navarrete (2019) el turismo cultural es uno de los más influyentes para decidir viajar a un determinado destino, la tecnología digital se ha convertido en una herramienta importante para innovar en las nuevas formas de consultar y consumir servicios turísticos, que son de interés para las personas que desean explorar el turismo cultural. Según Pardo y Delgado (2022) los espacios para la cultura y el turismo, están cada vez más asociados al crecimiento de los canales de comunicación digital, incorporando modelos de gestión para la promoción y aprovechamiento de los recursos turísticos disponibles mediante su digitalización.

Según Jovicic (2019) y Mahat y Hanafiah (2020) los viajeros tienen mayor interés por consultar mediante aplicaciones digitales (TripAdvisor, WhatsApp, Tripcast, HearPlanet, entre otras) información referente al destino, considerando la inmediatez y actualización de datos que necesitan para satisfacer sus necesidades de viaje. Esto ha estado influyendo en lugares que ofrecen atractivos culturales, con la necesidad de mejorar su presentación e interacción con los turistas, así ofrecer un producto más completo donde las personas se informen y disfruten la experiencia. De esta manera, mediante el presente estudio que tiene por objetivo analizar la correlación que tienen la accesibilidad digital y la conectividad detectada por los visitantes de las zonas turísticas de la Alcaldía Coyoacán, con la satisfacción obtenida durante su recorrido en las zonas turísticas. La digitalización de la riqueza cultural, gastronómica y de los eventos que forman parte de la oferta turística, puede lograr mayor alcance y aprovechamiento tanto para los residentes y personas que tienen gran interés en el destino.

La presente investigación parte de la revisión de literatura acerca de las necesidades actuales y comportamiento del consumidor turístico contemporáneo, para lograr obtener una experiencia satisfactoria en el destino que visita. De esta manera, se fundamentan los beneficios de la accesibilidad digital y la conectividad disponible con la satisfacción de los visitantes de lugares asociados con el turismo cultural. Mediante el método cuantitativo de cuestionario, se obtuvieron resultados de la accesibilidad y conectividad experimentada por los visitantes de las zonas turísticas de Coyoacán, así como su relación con la satisfacción durante su recorrido en esta Alcaldía.

2. Marco teórico

2.1. Necesidades del consumidor turístico contemporáneo.

De acuerdo con Raccanello y Cuamatzin (2019) mientras existan barreras por cumplir con las necesidades de accesibilidad física y digital, el mercado mostrará menor interés por la oferta turística de los lugares que desatienden esta necesidad de apertura. Para Lemoine *et al.* (2020) el consumidor actual tiene una fuerte influencia en la gestión comercial de los destinos turísticos por causa de la apertura global y demanda de información de los lugares que desea visitar. Esto ha propiciado la necesidad del turista en apoyarse de diversas tecnologías, adaptándolas como una herramienta o accesorio indispensable en sus travesías (Akhtar *et al.*, 2021). Con base en Kečkeš y Tomić (2017) la realidad aumentada y las redes sociales son algunas de las tecnologías que están sirviendo de gran apoyo para quienes realizan viajes y negocios asociados al turismo, estableciendo un panorama de su experiencia.

Para lograr experiencias turísticas inmersivas requeridas por los turistas, Guo *et al.* (2023) destaca que se están utilizando tecnologías de vanguardia en diversos contextos aplicadas en el enoturismo, en parques nacionales, atracciones históricas, destinos de patrimonio cultural y museos, las cuales añaden valor a dicha experiencia. Si bien los viajeros reciben beneficios de las tecnologías dispuestas en el destino, las cuales son una estrategia donde se han integrado los esfuerzos de las empresas, el gobierno y los residentes, este entorno digital con base en Jovicic (2019) permite que los turistas se conviertan en generadores de contenido, actividad que sin duda atraerá la atención de personas interesadas en satisfacer necesidades de viaje similares.

Una de las necesidades prioritarias de los turistas durante los viajes, con base en

Prabawati (2020) es sentirse seguros y determinar de forma anticipada la movilidad que tendrá durante su estancia en los destinos que visitan, garantizando con esto el cumplimiento de su itinerario de viaje. Por tal motivo, Montaudon *et al.* (2020) y López-Rodríguez *et al.* (2021) señalan que las organizaciones turísticas deben adaptarse con base en los recursos que poseen, desde establecer una comunicación por correo electrónico y páginas de Internet estáticas, conseguir sistemas de reservación electrónica, interacción en redes sociales, programas de fidelidad y de gestión de relaciones con el clientes, incorporar aplicaciones móviles propias, chat instantáneo, hasta disponer de mecanismos para el conocimiento en tiempo real del comportamiento del consumidor turístico digital. Es cierto que no todas las empresas tienen las mismas posibilidades de digitalizar sus servicios, pero la estrategia está en innovar los procesos aprovechando las herramientas y talento del capital humano (Pardo y Delgado, 2022), así como alianzas con otros negocios que tienen los mismos objetivos (Álvarez y Soares, 2019).

Según Vinodan y Meera (2020) y Dieckow (2021) por seguridad y comodidad los turistas prefieren realizar transacciones electrónicas correspondientes al pago de los servicios utilizados en sus viajes, por lo tanto, es un compromiso para las micro y pequeñas empresas contar los mecanismos necesarios para lograr la confianza de los visitantes en realizar sus transacciones digitales, en lugar del pago en efectivo, aunque esto último sigue siendo común en destinos que cuentan con la infraestructura de Internet y tecnologías limitadas. De esta manera, Guo *et al.* (2023) establecen que, en la medida en que los viajeros establezcan confianza en la digitalización de los servicios turísticos, conectividad y compras que resuelven sus necesidades, la recomendación de estas

experiencias será transmitida entre su círculo social.

En opinión de Carrasco (2019) y Llontop (2021) esto ha estado sucediendo en los últimos años, por causa de que las personas aprovechan estar conectadas a la red mundial, y pueden saber las distancias, geografía y atributos de los lugares turísticos que se destacan, con los cuales interactúan desde antes de salir de viaje, para después hacer real esta experiencia. Con base en resultados de la investigación de (Alamsyah *et al.*, 2021; Munjal, 2021) estas intenciones de visitas turísticas, se ven respaldadas por las necesidades de los turistas digitales, que encuentran soluciones y preferencia por las características descubiertas del destino, comparando con otros lugares que se encuentran en su lista de opciones.

De acuerdo con Vinodan y Meera (2020) y Morales-Martínez (2022) la adopción del turismo digital en todas las etapas: antes, durante y después del viaje se debe a que las personas encuentran elementos de apoyo que contribuyen para que su experiencia tenga mayores probabilidades de éxito. Los consumidores siempre están buscando información con el fin de satisfacer sus necesidades relacionadas con el destino, acceden a las plataformas digitales desde dispositivos móviles, laptops, smartwatch y teléfonos inteligentes (Alamsyah *et al.*,

2021). Cabe destacar que, la satisfacción turística, con base en Oliver (1997) y García y Moral-Jiménez (2022) la definen como un juicio de origen cognitivo, carácter afectivo o emocional, que resulta de la experiencia de la persona con los servicios turísticos a los que llega a tener acceso en el destino.

Por lo anterior, la imagen percibida de destino es una variable vinculada con efecto en la motivación de viaje y con la satisfacción turística (García y Moral Jiménez, 2022), en este sentido Mendoza-Reategui *et al.* (2022) señala que la digitalización del turismo permite profundizar sobre la imagen del destino desde la etapa de la planeación del viaje. Así mismo, para Devesa y Palacios (2005) y Mendoza-Reategui *et al.* (2022) la satisfacción turística existe dos elementos fundamentales: 1) el factor humano y 2) el nivel de accesibilidad de los servicios turísticos. Según Angarita *et al.* (2020) las herramientas digitales contribuyen en la divulgación y acercamiento del turismo, teniendo la oportunidad de lograr una experiencia anticipada que se consolide apoyada de las tecnologías que faciliten disfrutar cada uno de los atributos que caracterizan al lugar visitado. En la Figura 1, se muestra una síntesis de las necesidades que logra solventar el consumidor turístico mediante las tecnologías utilizadas durante sus viajes.

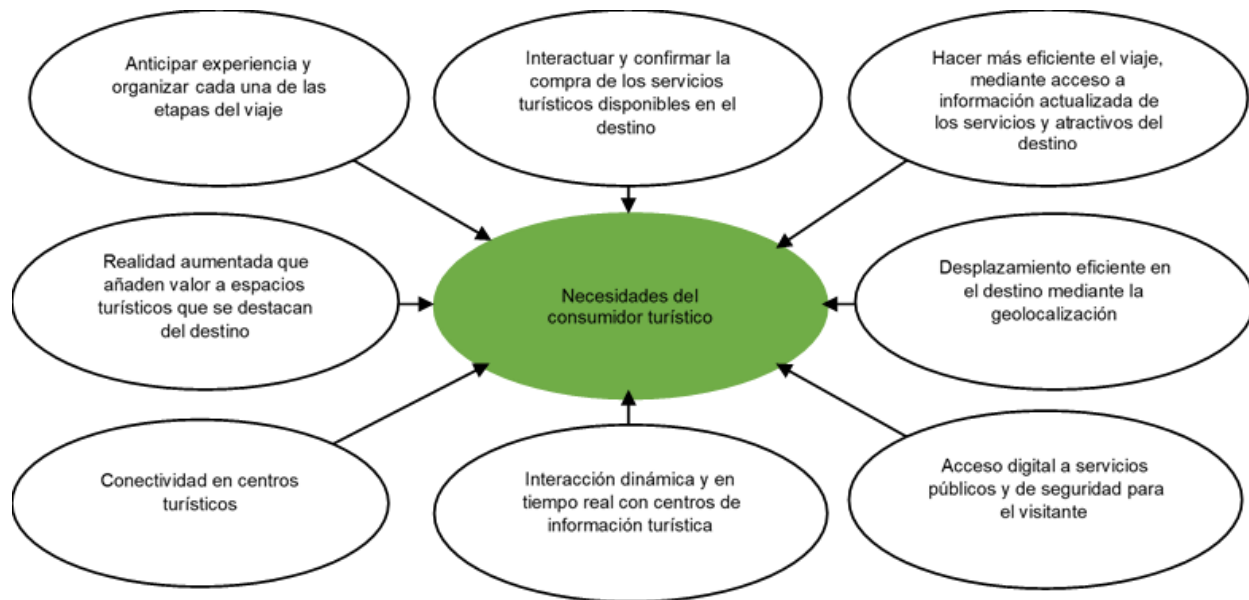


Figura 1. Contribución de las tecnologías en la satisfacción de las necesidades del turista.

Fuente: Elaboración propia.

Sin duda las necesidades del consumidor turístico pueden variar dependiendo de los objetivos trazados antes del viaje, así como el contexto del lugar seleccionado y tipo de turismo, pero es imperativo la presencia de tecnologías o innovación en la actualidad, ya que por motivos de seguridad y accesibilidad a la información es un condicionante para establecer un plan de viaje efectivo. Esta planeación, conduce a la compra y reserva de servicios, para que la aventura programada contemple las bondades y riesgos calculados que son parte de la experiencia.

2.2. Accesibilidad digital y la conectividad para el turismo cultural

De acuerdo con Chanchí *et al.* (2020), una de las vertientes más destacadas del turismo es el turismo cultural, con base en los atributos del destino se puede enfocar en la divulgación del patrimonio histórico, artístico y cultural presentes. Testón-Franco (2017) destaca que, México cuenta con una gran diversidad de productos culturales, entre zonas arqueológicas, museos, monumentos, fiestas tradicionales y costumbres propias de algunas regiones del país. Este tipo de turismo puede ser comprendido como un fenómeno social

asociado a la herencia histórica que refiere a los lugares donde acontecieron eventos que marcaron el desarrollo de ciudades y regiones que en la actualidad son depositarios de un legado patrimonial (Chanchí *et al.*, 2020). En el caso de estudio, la Alcaldía Coyoacán, incrustada en la zona centro de la Ciudad de México, es conocida por su riqueza cultural, histórica y belleza estética, siendo testigo grandes acontecimientos históricos en México (Crossa, 2013).

Con base en Testón-Franco (2017) por mucho tiempo este tipo de turismo se consideraba estar reservado para un grupo selecto de personas que buscaban ampliar sus conocimientos intelectuales, la tendencia apoyada de la globalización ha dado como resultado un cambio favorable de accesibilidad mediante las tecnologías. Algunas soluciones que se han aplicado gracias a la apertura del turismo cultural según Chanchí *et al.* (2020) son las redes sociales, los sistemas de geolocalización y la tecnología de realidad aumentada y virtual. Las TIC con base en Nindito *et al.* (2021), se han convertido en un canal que permite descubrir el significado histórico de las

comunidades locales, regiones y el desarrollo de culturas de todo el mundo.

En opinión de Guzmán *et al.* (2020) y Ammirato *et al.* (2022) es fundamental impulsar la innovación empleando herramientas que tengan el propósito de acercar y satisfacer las necesidades de los consumidores turísticos interesados en tener la experiencia de los atributos históricos, culturales y arquitectónicos, al mismo tiempo incorporar a todos los actores (gobierno, empresas, instituciones educativas, residentes) que puedan aportar para su desarrollo. Así mismo, Chanchí *et al.* (2020) coinciden en que no solamente se trata de migrar a plataformas digitales, si no que el éxito en muchas ocasiones está asociado al cambio de actitud e integración de las organizaciones y la comunidad, además de escuchar al turista para colocarlo en el centro de la campaña, que permita la creación de una estrategia de digitalización del turismo cultural que añada valor satisfaciendo sus expectativas del viaje.

Según conclusiones de las investigaciones de Pardo y Delgado (2022) y Mustafa y Gökbulut (2022), la creación de sitios de internet, apps turísticas y herramientas innovadoras asociadas al turismo cultural, deben ser capaces de crear un impacto positivo no solamente sobre la imagen global del destino, sino también en el número de visitantes que fueron atraídos por el valor utilitario encontrado en las tecnologías convirtiéndose en una variable de motivación del viaje. Incluso en sitios muy particulares como los museos (Guo, 2023; Kerdpitak, 2022) destacan en su investigación la satisfacción de los visitantes, al contar con apoyo tecnológico de señales audiovisuales y auditivas dispuestas para mejorar su experiencia holística. Además, (Mendoza-Reategui *et al.*, 2022; Schuhbauer y Hausmann, 2022) hacen énfasis en que los destinos tanto urbanos como rurales, deben

ofrecer conectividad en las zonas o centros turísticos, para que las personas puedan continuar explorando e interactuando en tiempo real con los servicios de la localidad.

En este sentido Zhang *et al.* (2022) coinciden en que, cuando los destinos tienen potencial para presentar datos relevantes sobre su cultura e historia, es fundamental la calidad de acceso a Internet en todo su territorio, ya que en ciertos momentos del viaje las personas puedan consultar información relevante que se comparte de estos lugares a través de fotografías, videos cortos (*reels*), reseñas que han dejado celebridades o personajes influyentes que desearon compartir su experiencia en las redes sociales etiquetando los sitios visitados, esta dinámica turística contribuye en la satisfacción de los viajeros al sentirse parte del entorno del destino (Rodríguez-Hidalgo *et al.*, 2023). De esta manera, Moric *et al.* (2021) señalan que para lograr el desarrollo de un proyecto innovador apoyado de la digitalización que deriven productos turísticos que generen valor y satisfacción en los visitantes, es indispensable que las autoridades que inviten a las empresas locales y residentes a participar en los trabajos.

Así mismo, Agüero-Bravo (2021) señala que las necesidades tecnológicas que se deben contemplar en los destinos turísticos para beneficio de la satisfacción y experiencia de los viajeros son la accesibilidad digital a servicios del destino, conectividad y fuentes interactivas de información de los sitios a destacar. Cada lugar, centro urbano o rural, museo, centro histórico y zona de conectividad, debe contemplar los recursos con los que se cuenta, pero sin duda tendrá que tener una evolución paulatina hacia la accesibilidad e innovación que detone el potencial del destino. Por tal motivo, en las conclusiones del estudio de Sariago (2020) precisa la necesidad de favorecer la digitalización, siendo una de las principales

prioridades en destinos culturales que tienen efecto en la confianza, seguridad y vínculo con el turista.

De esta manera, la hipótesis que se deriva en el presente artículo es la siguiente H1: la accesibilidad a tecnologías de apoyo para acceder a los servicios y productos culturales de la Alcaldía Coyoacán y la disponibilidad de conectividad en el destino, tienen

correlación con la satisfacción del visitante de las zonas turísticas de Coyoacán (Figura 2). El efecto de la satisfacción, puede incrementarse en la medida en que existan mejores condiciones de accesibilidad digital y conectividad para los visitantes (Sariego, 2020; Zhang *et al.*, 2022; Guo, 2023). Lo anterior, considerando la apertura, seguridad y efectividad para cumplir las expectativas consideradas desde la planeación del viaje.

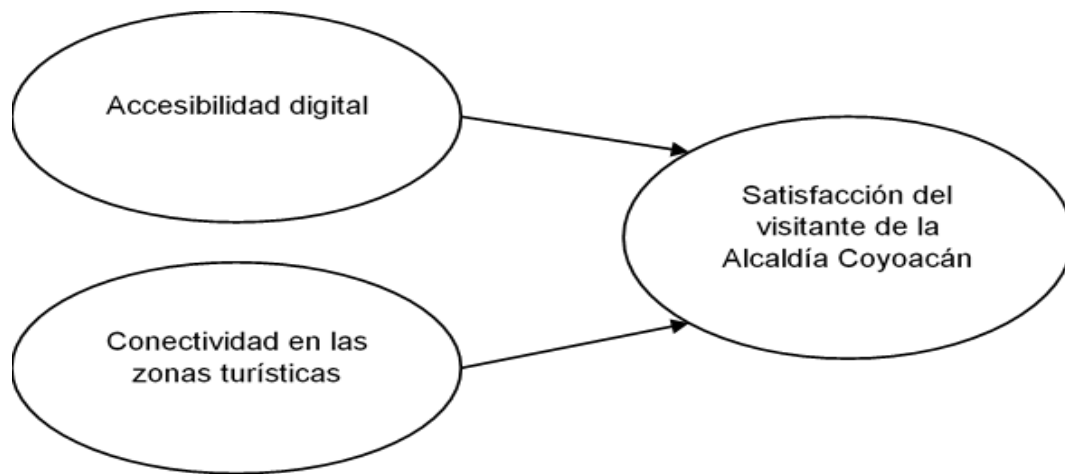


Figura 2. Correlación: accesibilidad digital y la conectividad experimentada por los visitantes de Coyoacán con la satisfacción durante su estancia en las zonas turísticas de la Alcaldía.

Fuente: Elaboración propia.

Los dispositivos tecnológicos como el Smartphone y las apps programadas para esta tecnología móvil, están influyendo y cambiando la perspectiva de experiencia en el comportamiento de los visitantes (Bernad, 2020). De acuerdo Santacana *et al.* (2018) las aplicaciones de temática histórico-patrimonial tiene un efecto positivo en la satisfacción de las personas mediante la exposición eficaz de imágenes y detalles informativos, que sumergen a las personas en las anécdotas asociadas con el pasado histórico o el patrimonio del lugar. La existencia de apps de carácter lúdico, permite la creación de juegos, actividades de recreación y dinámicas de gamificación, en donde los visitantes participan en la solución de tareas y preguntas, así como guías que convierten al individuo en artista y protagonista, esto crea valor al insertar esta

experiencia en un entorno que aconteció en el pasado.

3.- Metodología

La metodología empleada para la investigación de la que se desprende el artículo, tiene un diseño no experimental transeccional, se registraron y analizaron los datos recabados para dar respuesta al objetivo del trabajo (Namakforoosh, 2005), que precisa en analizar la correlación: accesibilidad digital y la conectividad experimentada por los visitantes de las zonas turísticas de la Alcaldía Coyoacán, con la satisfacción obtenida por las personas que dieron respuesta a la encuesta aplicada en las zonas turísticas de la Alcaldía. De esta manera, para determinar la población de estudio, se utilizó el Cuarto Informe de

Gobierno de la Ciudad de México sobre turismo (GOB-CDMX), que precisa el número de turistas en promedio que visitaron Coyoacán en 2022, siendo un total de 121,467 individuos (GOB-CDMX, 2022).

Para obtener el tamaño de muestra que respondió a la encuesta, se utilizó la fórmula para población finita de Fisher y Espejo (2017), estableciendo un 95% de confianza y 5% de error, como resultado resultó la aplicación de 385 cuestionarios, utilizando un muestreo aleatorio simple (Hernández *et al.*, 2010) en las zonas turísticas. El trabajo de campo se realizó los fines de semana en los meses de octubre, noviembre de 2022 y enero de 2023. Los participantes fueron individuos que al menos tenían un día de estancia en la Ciudad de México, con propósito de recorrer las zonas turísticas de la Alcaldía Coyoacán, los cuales tenían la experiencia para opinar

acerca de su satisfacción en la visita a museos, centros de arte y cultura, parques, corredores turísticos, transporte público y seguridad percibida en los sitios turísticos. Cabe destacar que las dimensiones empleadas para este artículo, se desprenden de un proyecto terminal más extenso donde se determinaron las necesidades de la Alcaldía Coyoacán para la gestión inteligente.

En la tabla 1 se presentan las dimensiones del instrumento que se aplicó a los visitantes de las zonas turísticas, con la finalidad de encontrar la correlación entre las variables: accesibilidad digital y la conectividad detectada por los visitantes de las zonas turísticas de la Alcaldía Coyoacán, con la satisfacción obtenida por las personas que dieron respuesta a la encuesta, a partir de los beneficios de accesibilidad digital y conectividad disponibles.

Tabla 1. Dimensiones del instrumento aplicado a los visitantes de Coyoacán.

Dimensión	No. de ítems	Escala
Atractivos turísticos visados en la Alcaldía Coyoacán	1	Opción múltiple
Evaluación de accesibilidad a tecnologías y herramientas digitales presentes en el destino:	12	Escala de Likert de cinco puntos
1).- Pantallas táctiles y kioscos de información virtual en puntos importantes en Coyoacán.		
2).- Pantallas publicitarias de los lugares turísticos.		
3).- Redes sociales de los organismos turísticos federales (FONATUR, SECTUR, etc.).		
4).- Página web de los lugares turísticos.		
5).- Información de los sitios turísticos a través de redes sociales de la Alcaldía Coyoacán (Facebook, Instagram, etc.).		
6).- Chat oficial de la Alcaldía Coyoacán a través de las redes sociales (Facebook, Instagram, WhatsApp, etc.).		
7).- Call center virtual (Skype, etc.).		
8).- Redes sociales turísticas (Tripadvisor, Yelp, etc.).		
9).- Información de la Alcaldía Coyoacán a través de influencers.		
10).- Información de la Alcaldía Coyoacán a través de videos en YouTube, Vimeo, etc.		
11).- Información a través de publicidad online.		
12).- Buzón de quejas digital.		
13).- Disponibilidad para reservar dispositivos tecnológicos en oficinas de información turísticas (Tablet, Laptop, etc.).		
Evaluación del servicio de conectividad WIFI en lugares turísticos en Coyoacán:	4	Escala de Likert de cinco puntos
1) Wifi-free en los lugares turísticos (museos, centros de artes y cultura, etc.).		
2) Wifi-free en lugares públicos de afluencia (parques, paseos peatonales, Monumentos, etc.).		
3) Wifi-free en lugares que ofrecen servicios turísticos (hoteles, restaurantes, comercios, etc.).		
4) Wifi-free en transportes públicos.		
Satisfacción durante su visita en la Alcaldía Coyoacán, a partir de los beneficios de accesibilidad digital y conectividad:	6	Escala de Likert de cinco puntos
1) Museos.		
2) Centros de artes y culturales (CENART, etc.).		
3) Parques.		
4) Corredores turísticos.		
5) Transporte público (zona turística).		
6) Seguridad en sitios turísticos.		
Datos sociodemográficos: Edad, Nivel académico, género, Estado civil.	4	Abierta y opción múltiple

Fuente: elaboración propia.

La obtención del cuestionario final se derivó de las siguientes etapas: 1) búsqueda de los artículos citados en la sección de revisión de literatura, en donde se menciona la importancia y necesidades del consumidor turístico para el uso de tecnologías durante su viaje, además como estas presentan beneficios en la satisfacción de los viajeros que visitan destinos con atractivos turísticos culturales, considerando que la Alcaldía Coyoacán se clasifica en este tipo de destino; 2) el cuestionario fue revisado por cinco académicos expertos con publicaciones relacionadas con el comportamiento del consumidor turístico digital y turismo cultural; 3) lo anterior derivó una prueba piloto en el mes de septiembre, que permitió corregir errores en la redacción y acomodo de

algunas preguntas con la finalidad de que sean comprendidas por los visitantes de las zonas turísticas de la Alcaldía Coyoacán (Zonas de aplicación: Jardín Hidalgo, Museo Frida Kahlo, Calle Francisco Sosa, Ciudad Universitaria, Museo Nacional de las Culturas Populares, Mercado Coyoacán; 4) para revisar la confiabilidad del instrumento mediante el estadístico Alfa de Cronbach se utilizó el programa estadístico IBM SPSS Statistics 20, permitiendo validar la consistencia interna de la aplicación del cuestionario en la población de estudio. Los estadísticos obtenidos se encuentran por encima de 0.7 con base en Celina y Campos (2016), se encuentran en el rango de buena confiabilidad (ver tabla 2).

Tabla 2. Confiabilidad obtenida con el coeficiente alfa.

Evaluación de accesibilidad a tecnologías y herramientas digitales presentes en el destino		Evaluación del servicio de conectividad WIFI en lugares turísticos en Coyoacán		Satisfacción a partir de los beneficios de accesibilidad digital y conectividad	
Alfa de Cronbach	N de elementos	Alfa de Cronbach	N de elementos	Alfa de Cronbach	N de elementos
0.812	13	0.825	4	0.747	6

Fuente: Elaboración propia.

4.- Resultados y discusión

Para entrar en el contexto de los resultados obtenidos, en la Figura 3 se presentan los lugares más frecuentados por los visitantes que dieron respuesta a la encuesta aplicada, en donde se destacan los seis principales en el siguiente orden: 1) Museo Frida Kahlo; 2) Ciudad Universitaria; 3) Mercado Coyoacán; 4) Viveros Coyoacán; 5) Jardín Hidalgo; Cineteca Nacional. La Alcaldía Coyoacán,

presenta dentro de su demarcación un cúmulo de historia y diversidad cultural representativa en México, que incluye la presentación de jardines que son de interés para los viajeros (GOB-CDMX, 2023). Hay una oportunidad importante para aprovechar toda la información disponible de estos lugares, colocándolos en una antesala virtual para los interesados en este tipo de turismo que se desarrolla en la Ciudad de México.

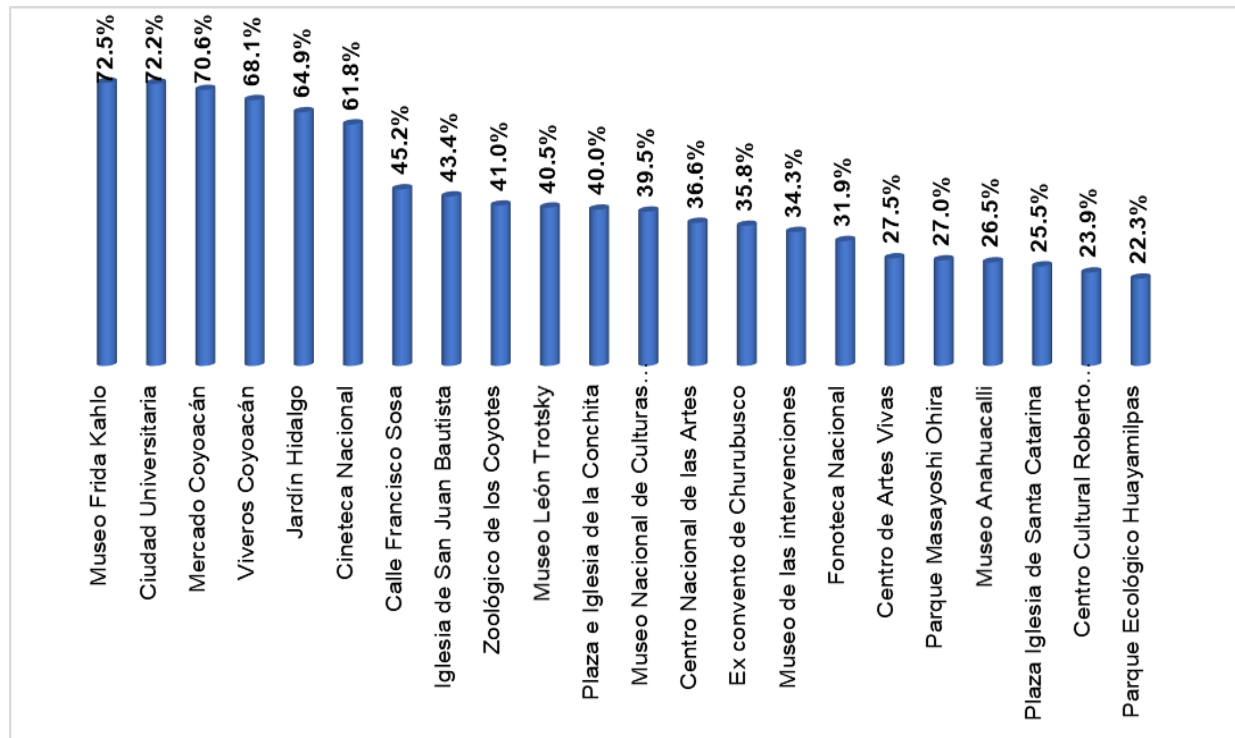


Figura 3. Lugares frecuentados por los visitantes durante su estancia.

Fuente: Elaboración propia.

Con base en una escala de Likert de 5 puntos, en la figura 4 se presenta la evaluación de los visitantes acerca del acceso a herramientas tecnológicas para consultar datos del destino y hacer más eficiente el recorrido y su estancia en las zonas turísticas visitadas. Cabe destacar que las valoraciones en su mayoría se encuentran por debajo de la media (2.5), esto indica la necesidad de mejorar tanto la selección de las herramientas turísticas, plataformas y aplicaciones, así como supervisión y beneficio del servicio que se proporciona, además de eficientizar la difusión y verificar la funcionalidad del proceso online, de tal manera que el visitante

encuentre la utilidad que añade valor. Con base en, Chanchí *et al.* (2020) no se trata solamente de contar con las mejoras herramientas digitales a disposición de los viajeros interesados en consultar información turística útil, es indispensable el cambio de actitud de las organizaciones públicas y privadas de la localidad con metas claras en innovar en las áreas y procesos donde sean necesarias la incorporación de tecnología aplicada al turismo (Zhang *et al.*, 2022), debe convertirse en parte de una política turística de mejora continua vinculada en atender las necesidades de los viajeros (Kerdpitak, 2022).

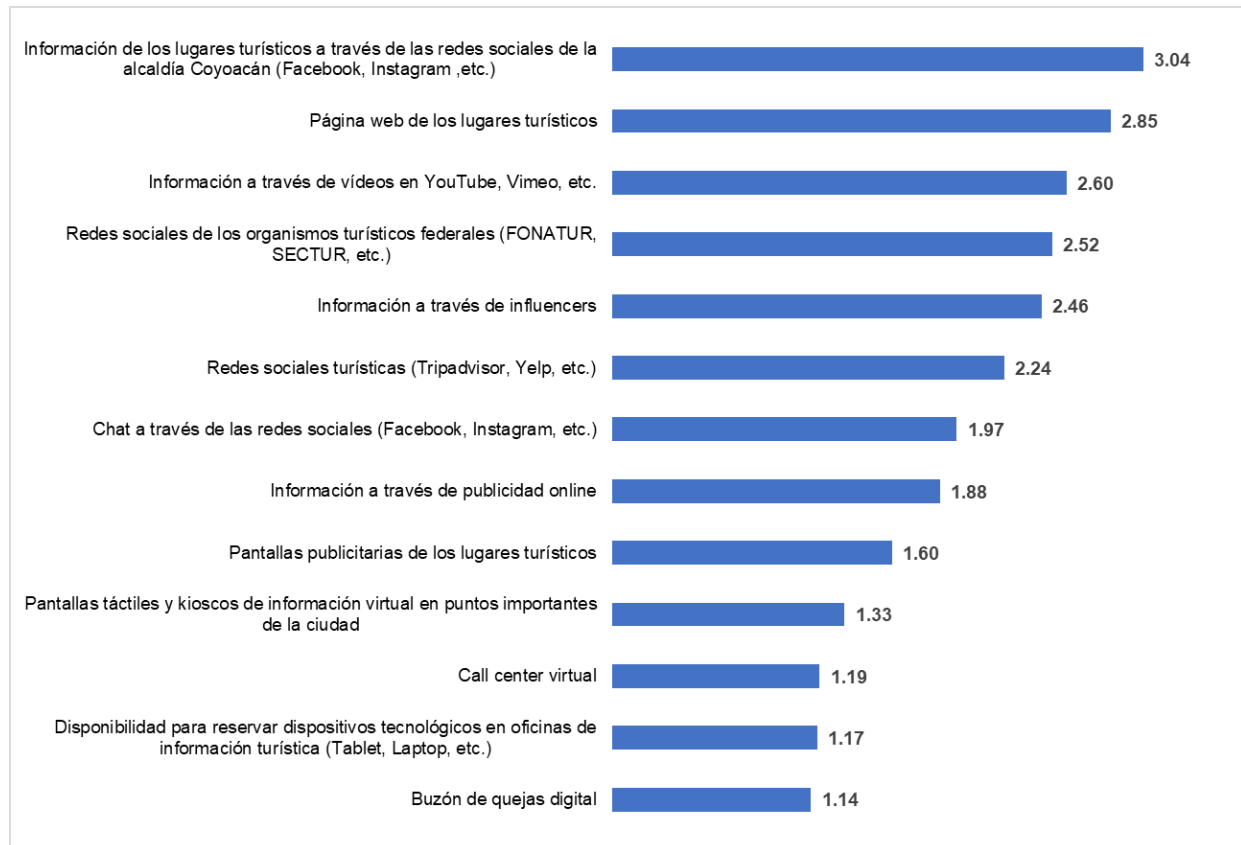


Figura 4. Evaluación del acceso a herramientas tecnológicas para consultar datos del destino y eficientizar la visita en las zonas turísticas visitadas.

Fuente: Elaboración propia.

Utilizando la evaluación en escala de Likert de cinco puntos, los visitantes con base en su experiencia calificaron el servicio de conectividad a internet mediante WIFI con valoraciones por debajo de la media (2.5), las dos áreas de mayor oportunidad detectadas por la muestra que participó señalan los lugares de afluencia turística (parques, paseos peatonales monumentos, etc.) seguido de lugares turísticos como lo son museos, centros de artes y cultura (ver Figura 5). Con base en los hallazgos de Zhang *et al.* (2022), los destinos que tienen potencial para

presentar datos relevantes acerca de la cultura e historia, como es el caso de la Alcaldía Coyoacán, es fundamental contemplar la calidad del servicio de Internet en todo su territorio, durante su recorrido las personas tendrán la necesidad de consultar información disponible que los sensibilice conectándolos con los diversos lugares, encuentren valor en disfrutar su estancia en la localidad. Esta dinámica de acuerdo con Rodríguez-Hidalgo *et al.* (2023) tendrá un efecto positivo en la satisfacción de los turistas.

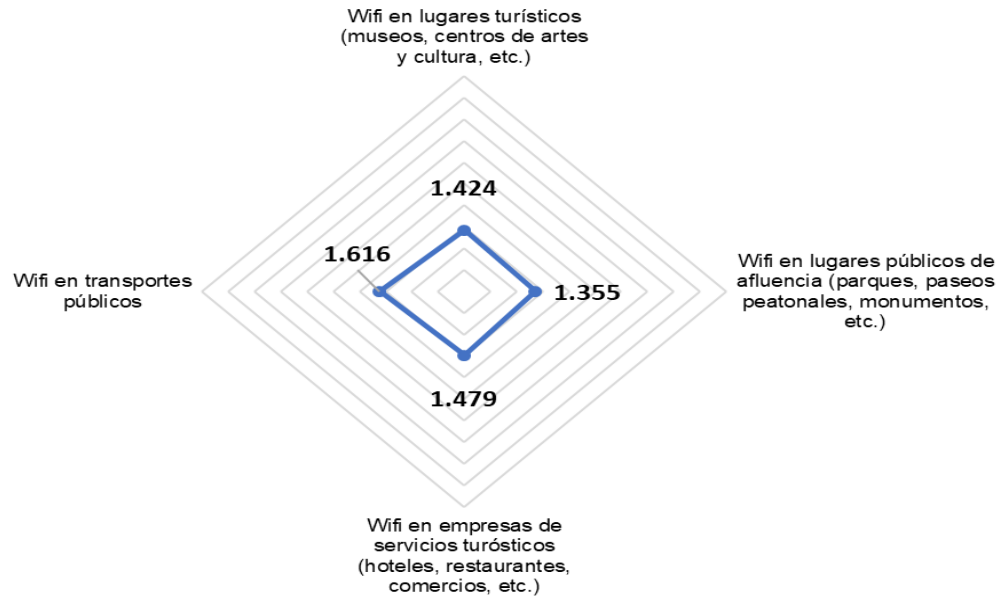


Figura 5. Evaluación del servicio de conectividad mediante WIFI.

Fuente: Elaboración propia.

Con base en Zhang *et al.* (2022) y Guo (2023), la eficiente incorporación de las tecnologías incorporadas para que los visitantes disfruten de los atractivos del destino, información turística digital y la conectividad son elementos que pueden incidir en la satisfacción de los visitantes. Las valoraciones obtenidas en relación a la satisfacción que encuentran los visitantes de la Alcaldía Coyoacán se quedan en un

promedio de 3.8 considerando que el valor máximo es en una escala del 1 al 5. Cabe destacar que, esta evaluación se realiza a partir de los beneficios que consideran han tenido la accesibilidad digital y la conectividad al servicio WIFI en la satisfacción, para hacer uso de los servicios y disfrutar los lugares turísticos visitados en Coyoacán.

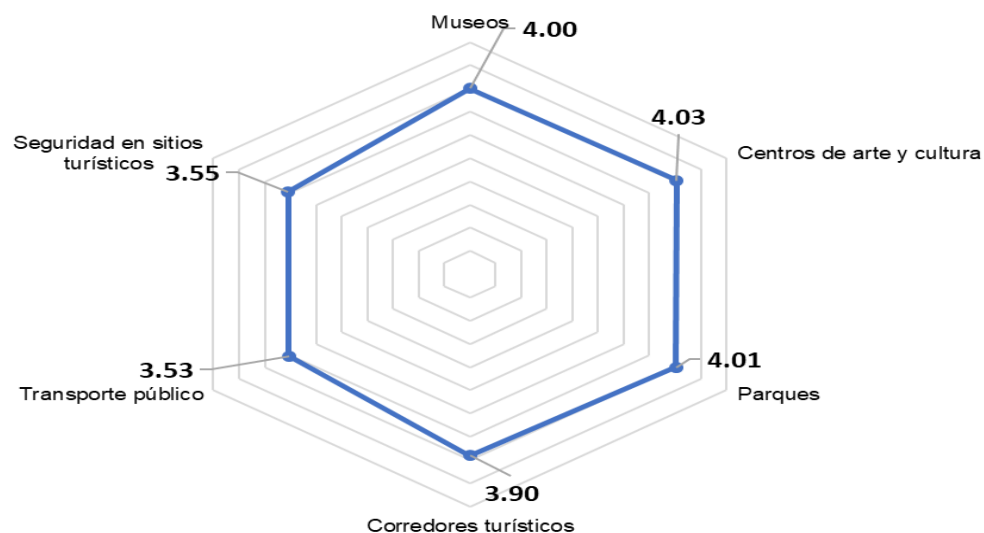


Figura 6. Satisfacción de los visitantes en la Alcaldía Coyoacán, a partir de los beneficios de accesibilidad digital y conectividad disponibles en la Alcaldía.

Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 3 se muestra el resumen del modelo de regresión, contemplando como variables independientes: accesibilidad digital (accetec_herratec) y la conectividad experimentada (conec_wifi1) por los visitantes de Coyoacán; asociadas con la variable dependiente: satisfacción durante su estancia en las zonas turísticas de la Alcaldía (satisvisitalugtur1), se obtiene un valor correlación (R) de 0.365, así mismo el valor de R cuadrado ajustado (0.128) precisa la medida de la varianza es asociada entre las variables dependientes con la dependiente. La regresión lineal es válida, el valor estadístico (1.658) de Durbin-Watson debe estar entre 1.5 y 2.5 (Maddala, 1996; Pérez, 2006), el cual se presenta dentro del rango permitido. Si bien el nivel de correlación está en un nivel débil, esto puede incrementarse considerando

que esta asociación es positiva, entre más se generen proyectos para mejorar el nivel de accesibilidad digital, la conectividad y herramientas que sirvan para mejorar la experiencia de los visitantes de Coyoacán, esto tendrá un efecto en la satisfacción. Con base en Agüero-Bravo (2021) y Sariago (2020), las necesidades de los viajeros en destinos que tienen una oferta turística vinculada con la cultura y riqueza histórica requieren de accesibilidad digital y servicios tecnológicos, que les permita desde la planeación de viaje hacer más eficiente su estancia, disfrutando cada punto de su itinerario, apoyados de las herramientas disponibles, con la finalidad de apreciar cada momento y contenido que los hará sentirse parte de la riqueza cultural e histórica del territorio visitado.

Tabla 3. Regresión lineal múltiple: accesibilidad digital y la conectividad experimentada por los visitantes de Coyoacán con la satisfacción durante su estancia en las zonas turísticas de la Alcaldía.

Modelo	Resumen del modelo ^b				
	R	R cuadrado	R cuadrado ajustado	Error estándar de la estimación	Durbin-Watson
1	0.365 ^a	0.133	0.128	3.39439	1.658
a. Predictores: (Constante), accetec_herratec, conec_wifi1					
b. Variable dependiente: satisvisitalugtur1					

Fuente: elaboración propia.

La correlación entre la accesibilidad digital (accetec_herratec) y la conectividad experimentada (conec_wifi1) por los visitantes de Coyoacán, con la satisfacción durante su estancia en las zonas turísticas de la Alcaldía corresponde un nivel de significancia de 0.01, de acuerdo con el estadístico ANOVA que se presenta en la tabla 4. Las habilidades que han adoptado los turistas en los últimos años precisan en la necesidad constante de información mediante dispositivos móviles durante sus viajes, con base en Bernad (2020) y Santacana *et al.* (2018) los turistas que buscan una experiencia asociada a una temática cultural e histórica, encuentran un beneficio positivo en

Tabla 4. Estadístico ANOVA: Nivel de significancia.

la satisfacción al experimentar los beneficios de la accesibilidad digital, aplicaciones tecnológicas y la conectividad, considerando que los viajeros en la actualidad desean hacer más eficiente su estancia, disfrutando cada uno de los atractivos seleccionados antes del viaje, añadiendo nuevas experiencia inesperadas a causa de su disponibilidad en los servicios turísticos digitales en el destino, por este motivo las tecnologías y el nivel de digitalización son elementos fundamentales en la accesibilidad de los atractivos que incidirán en el cumplimiento de sus motivaciones de viaje y satisfacción durante su estancia (Oliver, 1997; García y Moral Jiménez, 2022).

ANOVA ^a					
Modelo	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1 Regresión	674.537	2	337.268	29.272	.000 ^b
Residuo	4401.370	382	11.522		
Total	5075.906	384			
a. Variable dependiente: satisvisitalugtur1					
b. Predictores: (Constante), accetec_herratec, conec_wifi1					

Fuente: elaboración propia.

La correlación Bivariada entre la variable dependiente la satisfacción durante su estancia en las zonas turísticas de la Alcaldía y las variables independientes: accesibilidad digital es de 0.199 y la conectividad

experimentada por los visitantes de Coyoacán es de 0.340, con un nivel de significancia del 0.01 (véase tabla 5). Es decir, la variable de conectividad experimentada es la que se asocia mayor con la satisfacción del visitante.

Tabla 5. Correlación Bivariada.

		satisvisitalugtur1
accetec_herratec	Correlación de Pearson	.199**
	Sig. (bilateral)	.000
	N	385
conec_wifi1	Correlación de Pearson	.340**
	Sig. (bilateral)	.000
	N	385

**. La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

Fuente: elaboración propia.

5.- Conclusiones

Las turistas en la actualidad utilizan la tecnología como una valiosa herramienta, que puede significar estar preparado en todo momento del viaje. Si bien siempre hay sucesos que no se tienen previstos, el apoyo de la información efectiva obtenida antes y durante el viaje se considera un recurso indispensable al momento de establecer expectativas, las cuales formarán parte de una evaluación de la experiencia durante la travesía y después del viaje. Esto podrá significar la oportunidad para la generación de contenido por parte de los visitantes, escribiendo comentarios, compartiendo fotografías y videos mediante los canales

disponibles en los que se podrán etiquetar diversos lugares que tuvieron un importante efecto en su experiencia y satisfacción. Se recomienda a la administración de los lugares turísticos de la Alcaldía, la gestión constante de los diferentes medios de comunicación digital.

Los visitantes que participaron en el estudio, reconocen con base en su experiencia un nivel bajo de accesibilidad a herramientas turísticas digitales, información en plataformas tecnológicas para la difusión del destino, así como un promedio bajo en la disponibilidad de conectividad WIFI en zonas turísticas. Son áreas de oportunidad, considerando la

importancia y efecto positivo presentado en la literatura y en los resultados de la investigación, entre accesibilidad digital y la conectividad experimentada por los visitantes de Coyoacán con la satisfacción durante su estancia en las zonas turísticas de la Alcaldía. La correlación positiva encontrada en los resultados, puede incrementarse en la medida en que se mejoren las condiciones de accesibilidad digital y conectividad del destino.

En los destinos culturales y con riqueza histórica como se caracteriza la Alcaldía Coyoacán, la información es fundamental ya que los turistas antes de realizar el viaje están creando una experiencia previa mediante datos importantes, los cuales serán reconocidos en cada etapa del viaje de acuerdo con los lugares que desea visitar. Por lo tanto, esta información siempre debe estar actualizada y en diversos medios digitales, cada plataforma debe atraer y convencer del beneficio de su disponibilidad.

Además, hay herramientas tecnológicas que pueden crear valor en ciertos lugares como son los museos, las cuales sumerjan en una experiencia fuera de lo ordinario a las personas, estos recuerdos que tuvieron un impacto positivo podrán ser compartidos por los viajeros entre su círculo social ocasionado por la emoción del momento. Así, la interactividad con los encargados de contestar los chats, y otras aplicaciones de mensajería instantánea puede resolver diversas dudas de los viajeros al instante y mantener su interés por otros atractivos que pudieron no estar considerados antes de salir de viaje. De esta manera, la conectividad disponible mediante WIFI para los turistas y residentes es un beneficio que debe ofrecer toda zona turística, en especial las dificultades de acceso al servicio de Internet que pueden enfrentar las personas que proceden de otros lugares de México y del extranjero considerando que acceden a una red distinta a la de sus lugares

de origen. Todo lo anterior, tendrá una asociación con la satisfacción del visitante de la Alcaldía Coyoacán, al contar con información valiosa, seguridad de lo que acontece en su alrededor, interactuar con los atractivos turísticos y estar siempre conectado con su círculo social de confianza.

Cabe destacar las limitaciones de la investigación, solamente se tomó como población de estudio a los visitantes de las zonas turísticas de Coyoacán, debe considerarse en otro proyecto a las organizaciones turísticas en conjunto con los funcionarios encargados de la implementación de la política turística local, los cuales puedan exponer las limitaciones actuales en accesibilidad digital y conectividad. De esta manera justificar la solicitud de implementación de una estrategia integral para la digitalización de la oferta turística y los atractivos que distinguen a Coyoacán, apoyada por autoridades de la Alcaldía y la Ciudad de México.

Referencias

- Agüero-Bravo, F. (2021). Aplicación de las TIC y realidad como iniciativa para la puesta en valor del patrimonio arquitectónico. Estudios de casos españoles para su posible implementación en contextos patrimoniales costarricenses. *Tecnología en Marcha*, 34(5), 62–77. <https://orcid.org/0000-0002-5820-161X>
- Akhtar, N., Khan, N., Mahroof-Khan, M., Ashraf, S., Hashmi, M. S., Khan, M. M., y Hishan, S. S. (2021). Post-COVID 19 Tourism: Will Digital Tourism Replace Mass Tourism? *Sustainability*, 13(10), 1-18. <https://doi.org/10.3390/su13105352>
- Alamsyah, D. P., Indriana, C., Ratnapuri, C., y Lusya, E. (2021). DIgital marketing:

- the implementation of digital advertising preference and digital consumer needs. *Journal of Theoretical and Applied Information Technology*, 99(21), 4977–4988. <https://www.jatit.org/volumes/Vol99No21/6Vol99No21.pdf>
- Álvarez, D. y Soares, J. (2019). Innovación en turismo y startups en Brasil, España y Portugal. *International Journal of Information Systems and Tourism (IJIST)*, 4(1), 53–61. <http://uajournals.com/ojs/index.php/ijist/article/view/450/316>
- Ammirato, S., Felicetti, A. M., Linzalone, R. y Carlucci, D. (2022). Digital business models in cultural tourism. *International Journal of Entrepreneurial Behavior & Research*, 28(8), 1940-1961. <https://doi.org/10.1108/IJEBr-01-2021-0070>
- Angarita1, L. B., Valencia, F. J. y Torres, E. (2020). Aplicaciones Web y Móviles Orientadas al Turismo de Naturaleza: Una Revisión Sistemática de la Literatura, *RISTI*, (36), 52-55. <https://www.risti.xyz/issues/ristie36.pdf>
- Bernad, M. S. (2020). Nuevas tecnologías y difusión del turismo cultural: descubriendo a Goya con. *ROTUR*, 14(1), 81-93. <https://doi.org/10.17979/rotur.2019.14.1.5945>
- Carrasco, R. T. (2019). Marketing digital como una estrategia para el turismo. *Explorador digital*, 2(4), 20-33. <https://doi.org/10.33262/exploradordigital.v2i4.338>
- Celina, H. y Campo, A. (2005). Aproximación al uso del coeficiente alfa de Cronbach. *Revista Colombiana de Psiquiatría*, 34(4), 572-580. <https://www.redalyc.org/pdf/806/80634409.pdf>
- Centenero, M. J. y Faria, F. (2022). Turismo millennial. Una aproximación a la influencia de la publicidad de Instagram para un turismo digital. *Turismo Y Patrimonio*, (19), 37-58. <https://doi.org/10.24265/turpatrim.2022.n19.03>
- Chanchí, G., Saba, M. y Monroy, R. (2020). Propuesta de una arquitectura software basada en realidad virtual para el desarrollo de aplicaciones de turismo cultural. *Revista Ibérica de Sistemas e Tecnologías de Informação (risti)(E36)*, 157–170. <https://www.risti.xyz/issues/ristie36.pdf>
- Crossa, V. (2013). Defendiendo los espacios públicos del centro histórico de Coyoacán. *Alteridades*, 23(46), 39-51. <https://alteridades.izt.uam.mx/index.php/Alte/article/view/754/707>
- Devesa M. y Palacios, A. (2005). Predicciones en el nivel de satisfacción percibida por los turistas a partir de variables motivacionales y de valoración de la visita. *ICE, Revista De Economía*, 1(821). <https://revistasice.com/index.php/ICE/article/view/768>
- Delegaciones-CDMX. (2023). *Delegación Coyoacán, Contacto y cómo llegar*. Recuperado el 8 de febrero de 2024, de <https://delegacionescdmx.online/delegacion-coyoacan/>
- Dieckow, L. M. (2021). Los nuevos paradigmas económicos y tecnológicos en la actividad turística y

- su relación con el ambiente. *Visión de Futuro*, 25(1), 124-144. <https://dx.doi.org/10.36995/j.visionde futuro.2021.25.02.006.es>
- Duffus, D. y Briley, D. (2021). Turista digital: variables que definen su comportamiento de compra. *Investigaciones Turísticas*, (21), 1–21. <https://doi.org/10.14198/INTURI2021.21.1>
- Fischer, L., y Espejo, J. (2017). *Introducción a la investigación de mercados*. México: McGraw-Hill.
- García, M. G. y Moral Jiménez, M. de la V. (2022). Motivación para viajar y satisfacción turística en función de los factores de personalidad. *PASOS Revista de Turismo y Patrimonio Cultural*, 20(1), 31-44. <https://doi.org/10.25145/j.pasos.2022.20.002>
- Gobierno de la Ciudad de México – GOB-CDMX. (2023). *Coyoacán Centro*. Recuperado el 1 de febrero de 2024, de <https://mexicocity.cdmx.gob.mx/tag/centro-de-coyoacan/?lang=es>
- Gobierno de la Ciudad de México – GOB-CDMX. (2022). *Cuarto informe de la Ciudad de México sobre turismo, 2019-2022*. Recuperado el 1 de febrero de 2024, de https://www.turismo.cdmx.gob.mx/storage/app/media/2022/Cuarto_informe_turismo.pdf
- Guo, K., Fan, A., Lehto, X. y Day, J. (2023). Immersive Digital Tourism: The Role of Multisensory Cues in Digital Museum Experiences. *Journal of Hospitality & Tourism Research*, 47(6), 1017-1039. <https://doi.org/10.1177/10963480211030319>
- Guzmán, B., Parra, R. y Tarapuez, E. (2020). Integración productiva y desarrollo del turismo cultural. *Espacios*, 41(49), 292-304. <https://dx.doi.org/10.48082/espacios-a20v41n49p25>
- Hernández, R., Fernández, C. y Baptista, P. (2010). *Metodología de la investigación*. Quinta edición, Editorial McGraw Hill
- Herrera-Prado, A. L., Velarde-Valdez, M. y Olmos-Martínez, E. (2024). Participación de las TIC en los modelos de Destinos Turísticos Inteligentes. *Investigaciones Turísticas*, (27), 1-28. <https://doi.org/10.14198/INTURI.20111>
- Jovicic, D. Z. (2019). From the traditional understanding of tourism destination to the smart tourism destination. *Current Issues in Tourism*, 22(3), 276–282. <https://doi.org/10.1080/13683500.2017.1313203>
- Kečkeš, A. y Tomičić, I. (2017). Augmented Reality in Tourism—Research and Applications Overview. *Interdiscip. Descr. Complex Syst*, 15(2), 157-168. <http://orcid.org/0000-0002-8626-9507>
- Kerdpitak, C. (2022). The effects of innovative management, digital marketing, service quality and supply chain. *Uncertain Supply Chain Management*, 10, 771–778. <https://dx.doi.org/10.5267/j.uscm.2022.4.005>
- Lemoine, F., Montesdeoca, M. G., Villacís, L. M., y Hernández, N. R. (2020). El comportamiento del consumidor en la

- gestión comercial de destinos turísticos Sucre-San Vicente. Un acercamiento desde las ciencias sociales, Ecuador 2017. *3C Empresa*, 9(1), 17-39. <http://doi.org/10.17993/3comp.2020.090141.17-39>
- Llontop, V. (2021). El marketing digital y la promoción del turismo local. *Business Innova Sciences*, 2(2), 52-64. <https://doi.org/10.58720/bis.v2i2.39>
- López-Rodríguez, A. L., Sierra-Rodríguez, M. A., Mendoza-Patiño, D. E., Barriga-Barriga, C. L., y Plazas-Quintero, D. M. (2021). Marketing digital con aplicaciones tic y neuromarketing en el turismo. *Publicaciones e Investigación*, 15(4), 1-7. <https://doi.org/10.22490/25394088.5602>
- Machado, C., Nassif, D. M., Noronha, A. B., y Furlaneto, C. J. (2021). The development of cities supported by communication and information technologies. *Estudios Gerenciales*, 37(161), 657-667. <https://doi.org/10.18046/j.estger.2021.161.3973>
- Maddala, G. S. (1996). *Introducción a la econometría* (2da. edición ed.). México: Prentice Hall.
- Mahat, N. Z., y Hanafiah, M. H. (2020). Help me TripAdvisor! Examining the relationship between TripAdvisor e-WOM attributes, trusts towards online reviews and travellers' behavioural intentions. *Journal of Information and Organizational Sciences*, 44(1), 83-112. <https://doi.org/10.31341/jios.44.1.4>
- Martínez-Sala, A. M. (2020). ¡Hay turismo después del covid-19! Una crisis para la reflexión y el cambio. *Desarrollo economía y sociedad*, 9(1), 41-48. <https://doi.org/10.38017/23228040.656>
- Mendoza-Reategui, A. M., Solano-Lavado, M. S., García-Chumioque, F. G., y Martín-Hermenegildo-Coletti, M. Á. (2022). El aporte de las herramientas digitales en el desarrollo del turismo comunitario en un centro poblado de la selva peruana. *INNOVA Research Journal*, 7(1), 166-183. <https://doi.org/10.33890/innova.v7.n1.2022.1951>
- Montaudon-Tomas, C., Pinto-López, I., y Yáñez-Moneda, A. (2020). Tendencias de la digitalización en la hospitalidad y el turismo. *Vinculatégica EFAN*, 6(2), 1169-1181. http://www.web.facpya.uanl.mx/Vinculategica/Vinculategica6_2/15_Montaudon_Pinto_Ya%C3%B1ez.pdf
- Morales-Martínez, R. I. (2022). La transformación digital y la influencia de la inteligencia de negocios en las empresas del sector de turismo de reuniones en México. *Revista Politécnica*, 18(35), 40-51. <https://doi.org/10.33571/rpolitec.v18n35a3>
- Moric, I., Pekovic, S., Janinovic, J., Perovic, D., y Griesbeck, M. (2021). Cultural Tourism and Community Engagement: Insight from Montenegro. *Business Systems Research Journal*, 12, 164-178. <https://doi.org/10.2478/bsrj-2021-0011>
- Munjal, P. G. (2021). Charting the role of digital platforms for cultural heritage tourism in India. *Worldwide Hospitality and Tourism Themes*, 13(2), 186-198.

- <https://doi.org/10.1108/WHATT-10-2020-0126>
- Mustafa, Y. y Gökbulut, B. (2022). Effectiveness of Usage of Digital Heritage in the Sustainability of Cultural Tourism on Islands: The Case of Northern Cyprus. *Sustainability*, 14(6), 1-20. <https://doi.org/10.3390/su14063621>
- Namakforoosh, M. (2005). *Metología de la investigación (2da. ed.)*. México: Limusa.
- Navarrete, T. (2019). Digital heritage tourism: innovations in museums | Turismo digital cultural. *World Leisure Journal*, 61(3), 200-214. <https://doi.org/10.1080/16078055.2019.1639920>
- Nindito, H., Prabowo, H., Harco, H. W. y Sfenrianto. (2021). Cultural Tourism Technology Used and Themes: A Literature Review. In *Proceedings of 2021. 1st International Conference on Computer Science and Artificial Intelligence*, 355-360. <https://doi.org/10.1109/ICCSAI5327.2.2021.9609765>
- Oliver, R. L. 1997. *Satisfaction: A Behavioural Perspective on the Consumer*. Boston: McGraw -Hill.
- Pardo, C. J. y Delgado, J. (2022). Transformación digital y presentación de contenidos web en destinos turísticos de patrimonio industrial. *Anales de Geografía de La Universidad Complutense*, 42(1), 209-237. <https://dx.doi.org/10.5209/aguc.81803>
- Pérez, C. (2006). *Técnica de Análisis Multivariante de Datos*. Madrid: Pearson.
- Prabawati, N. (2020). Desa Canggu, Bali Sebuah Basecamp Bagi Digital Nomad? Identifikasi Produk Wisata Berdasarkan 4 A (Attraction, Amenity, Accessibility, Ancillary). *Jurnal Kepariwisata Indonesia*, 14(2), 91-108. <https://doi.org/10.47608/jki.v14i22020.91-108>
- Raccanello, K. y Cuamatzin, Y. (2019). La demanda de turismo accesible para adultos mayores: discapacidad y barreras. *Gran tour, Revista de investigaciones turísticas*, (19), 54-78. <https://eutm.es/grantour/index.php/grantour/article/view/90>
- Ramos, A., y Campo, L. (2022). Destinos Turísticos Inteligentes: las tecnologías y el turismo en el destino Tandil, Argentina. *Turismo, gestión e impactos sociales*, 2(2), 1-15. <https://doi.org/10.24215/27186717e021>
- Rodríguez-Hidalgo, A. B., Tamayo-Salcedo, A. L. y Castro-Ricalde, D. (2023). Marketing de Influencers en el turismo: Una revisión sistemática de literatura. *Revista de Comunicación de la SEECI*, 56, 99-124. <https://doi.org/10.15198/seeci.2023.56.e809>
- Santacana, J., López, V., Martínez, T. y Asensio, M. (2018). *La evaluación de las «apps» en el patrimonio cultural*. Gijón: Ediciones Trea.
- Santillán, A. y Delgado, A. (2023). Valor de las tecnologías de la información y la comunicación (TIC) en museos. *Turismo y Sociedad*, XXXII, 389-413. <https://doi.org/10.18601/01207555.n32.16>

- Santos-Júnior, A., Mendes-Filho, L., Almeida-García, F., y Manuel-Simões, J. (2017). Smart tourism destinations: um estudo baseado na visão dos stakeholders. *Revista Turismo Em Análise*, 28(3), 358-379. <https://doi.org/10.11606/issn.1984-4867.v28i3p358-379>
- Sariego, I. (2020). Los retos del turismo cultural en la ciudad de Santander para convertirse en un destino seguro pos-COVID-19. *Estudios Turísticos*, (219), 59–70. <https://doi.org/10.61520/et.2192020.65>
- Schuhbauer, S. L. y Hausmann, A. (2022). Cooperation for the implementation of digital applications in rural cultural tourism marketing. *International Journal of Culture, Tourism and Hospitality Research*, 16(1), 106-120. <https://doi.org/10.1108/IJCTHR-08-2020-0171>
- Testón-Franco, N. (2017). Turismo Cultural en México. Alcances y perspectivas. *Boletín Científico De Las Ciencias Económico Administrativas Del ICE*, 5(10). <https://doi.org/10.29057/icea.v5i10.2486>
- Vinodan, A. y Meera, S. (2020). M-tourism in India: Symbolic versus intended adoption. *IIMB Management Review*, 32(2), 177-188. <https://doi.org/10.1016/j.iimb.2019.10.004>
- Zhang, Y., Jin, X., Wang, Y., Liu, R. y Jing, Y. (2022). Characterizing Spatial-Temporal Variation of Cultural Tourism Internet Attention in Western Triangle Economic Zone, China. *Land*, (11), 1-19. <https://doi.org/10.3390/land11122221>



Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riit.com.mx

Análisis del comportamiento anticorrosivo de vidrios metálicos eutécticos binarios Ni-Nb en medio básico mediante técnicas electroquímicas

Analysis of anticorrosive behavior of Ni-Nb binary eutectic metallic glasses in a basic medium using electrochemical techniques

Soriano-Carranza, A.G.^a, Espinoza-Vázquez, A.^{b*}, Figueroa, I.A.^{a*}, Rodríguez-Gómez, F.J.^c

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Coyoacán, Ciudad de México, México.

^b Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, 94292, Veracruz, México.

^c Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Coyoacán, Ciudad de México, México.

asoriano@pceim.unam.mx; araespinoza@uv.mx^{*}; iafigueroa@unam.mx^{*}; fxavier@unam.mx

Innovación tecnológica: Aleaciones vítreas que presentan un alto comportamiento anticorrosivo en medio básico.

Área de aplicación industrial: Metal mecánica, salud, militar, otros.

Recibido: 05 diciembre 2023

Aceptado: 20 marzo 2025

Abstract

Metallic glasses have emerged as innovative materials in the manufacture of everyday electronic devices such as mobile phones, smartwatches, memory cards, and hard drives. Due to these applications, they are frequently exposed to alkaline pH substances in products such as soaps, lotions, and creams, posing challenges in terms of chemical stability and corrosion resistance. An electrochemical corrosion study was therefore carried out on Ni-Nb binary metallic glasses with eutectic composition (Ni_{59.5}Nb_{40.5}) in 1M NaOH. The synthesis method was with fast solidification by Melt Spinner, three tape thicknesses obtained by varying the wheel spinning speed (6, 12 and 25 m/s) were studied. The structure of the ribbons was characterized by X-ray diffraction (XRD) to corroborate the vitrification. The electrochemical techniques used to evaluate the anticorrosive behavior of the metallic glasses were: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic polarization curves (CPC). The XRD results revealed that the vitrification of the material is maintained in the different thickness worked. The Electrochemical tests in alkaline medium

indicated that the thickest sample exhibited the highest corrosion potential (E_{corr}) and the lowest corrosion rate. Additionally, the CPC results a pseudo-passivation behavior was observed at 10^{-3} mA/cm². Upon potential reversal, a negative hysteresis was observed, which has been reported in the literature as indicative of immunity to localized corrosion. These findings suggest that Ni-Nb metallic glasses demonstrate high corrosion resistance in alkaline environments, reinforcing their potential for applications in electronic devices exposed to aggressive conditions.

Keywords: Corrosion, Melt Spinner, Ni-Nb, Passivation, Metallic glasses.

Resumen

Los vidrios metálicos han emergido como materiales innovadores en la fabricación de dispositivos electrónicos de uso cotidiano como teléfonos móviles, relojes inteligentes, tarjetas de memoria y discos duros, estos usos hacen que tengan una exposición frecuente a sustancias de pH alcalino presentes en productos como jabones, lociones y cremas que plantean desafíos en términos de estabilidad química y resistencia a la corrosión. Por lo que se realizó un estudio electroquímico de la corrosión en vidrios metálicos binarios Ni-Nb de composición eutéctica (Ni_{59.5} Nb_{40.5}) en NaOH 1M. El método de síntesis fue con solidificación rápida mediante Melt Spinner, se estudiaron tres espesores de cinta obtenidos al variar la velocidad de giro de rueda (6, 12 y 25 m/s). La estructura de las cintas se caracterizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) para corroborar la vitrificación. Las técnicas electroquímicas realizadas para evaluar el comportamiento anticorrosivo de los vidrios metálicos fueron: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Curvas de Polarización Cíclicas (CPC). Los resultados de DRX mostraron que en los diferentes espesores trabajados se mantiene la vitrificación del material. Las pruebas electroquímicas en medio básico arrojaron que el mayor espesor presentó el valor más alto potencial de corrosión (E_{corr}), y una velocidad de corrosión baja. Finalmente, en las curvas de polarización cíclicas se observó una pseudopasivación en 10^{-3} mA/cm², y al invertir el potencial el material presentó una histéresis negativa lo que se ha reportado como inmunidad a la corrosión localizada. Por lo que los vidrios metálicos han mostrado ser muy resistentes a la corrosión en medio básico.

Palabras clave: Corrosión, Melt Spinner, Ni-Nb, Pasivación, Vidrios metálicos.

I. Introducción

Los vidrios metálicos en bulto (BMG) se caracterizan por su estructura de corto alcance, y han llamado la atención debido a sus excelentes propiedades mecánicas, como la alta dureza, alta resistencia y buena resistencia a la corrosión [2-4] esto hace que sean de particular interés en áreas como la militar, arquitectura, biología, tratamientos médicos e industrias catalíticas [5]. Se ha

estudiado su comportamiento anticorrosivo en diversos medios, principalmente ácido como HCl 1M [6], HNO₃[7] y NaCl a diferentes concentraciones [8], identificando que los principales mecanismos que incrementan su resistencia a la corrosión son [9]: 1) adición de elementos aleantes, 2) formación de capa pasiva, 3) homogeneidad en la estructura y composición química.

Por otra parte, los vidrios metálicos binarios reducen su costo al tener menos elementos, y poseen propiedades similares a los sistemas multicomponentes debido a que mantienen la misma estructura de corto alcance. La composición eutéctica $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ se muestra en el diagrama de fases Ni-Nb (figura 1), en

este punto disminuye el punto de fusión de la aleación, volviéndola una opción más barata de producir. Para este trabajo se estudia el comportamiento anticorrosivo del sistema binario Ni-Nb eutéctico en medio básico, mediante técnicas electroquímicas.

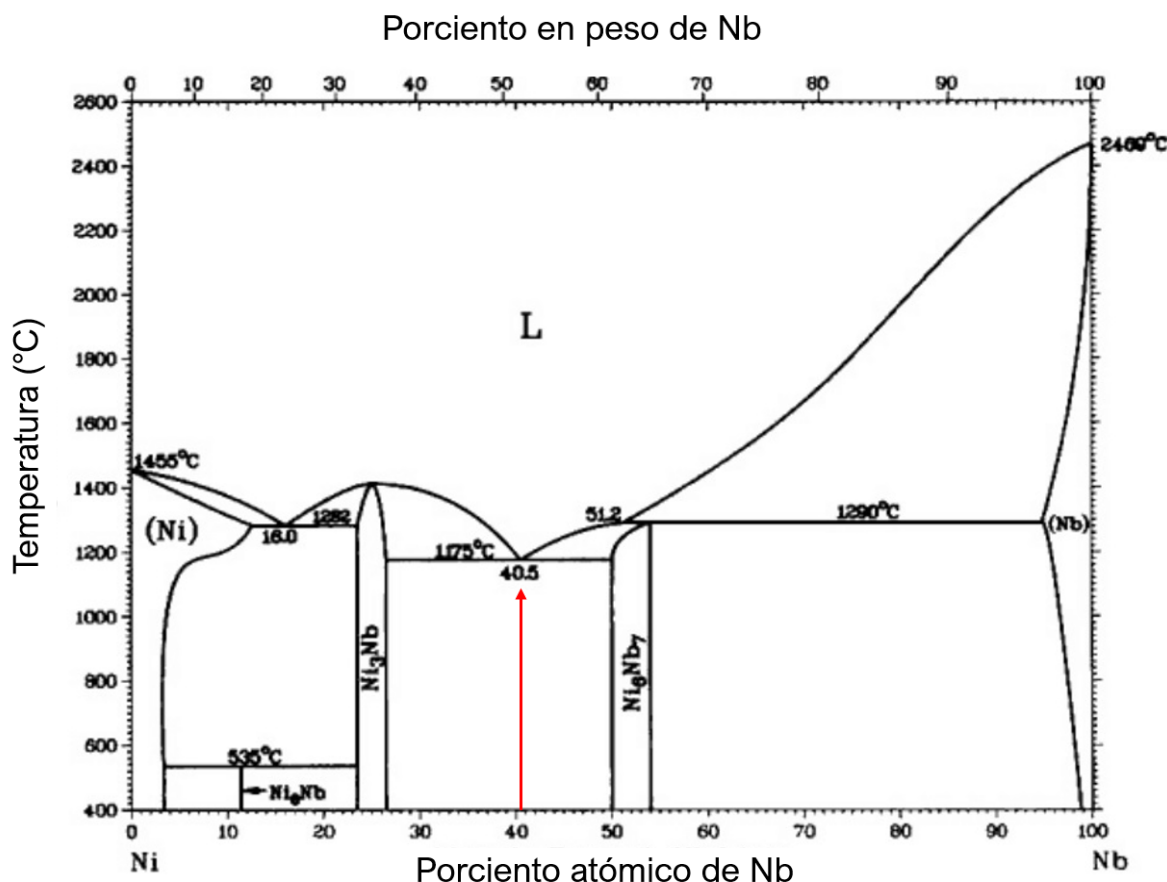


Figura 1. Diagrama de fases Ni-Nb adaptado de [1], se marca la composición eutéctica de $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ % at. con una flecha roja.

II. Materiales y equipos

Para la síntesis de los vidrios metálicos se utilizaron los elementos: Níquel y Titanio, ambos con 99.9% de pureza marca Sigma Aldrich, y Niobio con 99.99% de pureza marca American Elements. El lingote de titanio se utilizó para atrapar el oxígeno remanente en la cámara del horno. Para mantener la atmósfera inerte dentro de los hornos, se utilizaron Helio y Argón, ambos de la marca Infra. Para las pruebas electroquímicas se utilizó Hidróxido de Sodio

al 99.9% de pureza marca Meyer. Los electrodos empleados fueron: una barra de grafito como contraelectrodo y el electrodo de referencia Ag/AgCl marca Cole-Parmer.

Los equipos utilizados para la síntesis de los vidrios fueron: Horno de arco eléctrico modelo MAM-1 y Melt Spinner modelo SC, ambos de la marca Edmund Bühler. Para difracción de rayos X se utilizó un difractómetro de la marca Siemens, modelo D5000, con lámpara de Cobalto con radiación

$K\alpha$ de 0.1792 nm. Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciostato-galvanostato modelo Gill AC

marca ACM Instruments. En la figura 2 se muestra el procedimiento experimental y los equipos utilizados.

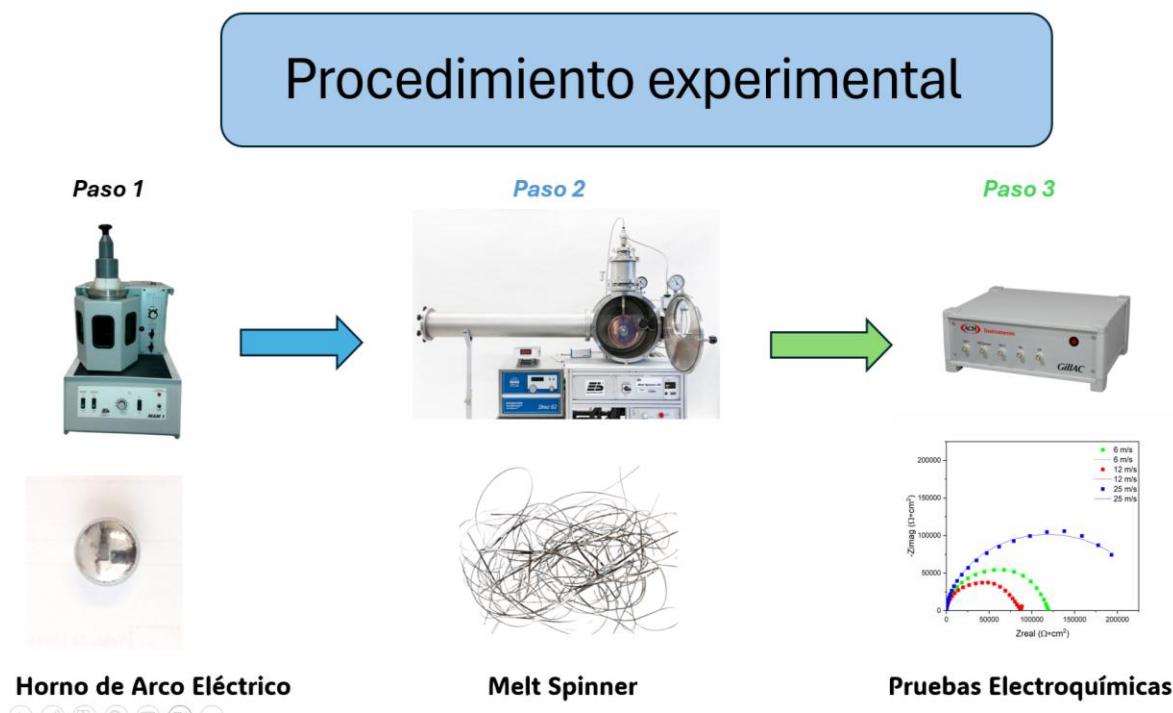


Figura 2. Procedimiento experimental.

III. Métodos experimentales

a) Síntesis de la aleación

Los vidrios metálicos se sintetizaron por la técnica de Melt Spinner. Previamente se fundió la aleación maestra a partir de Ni 99.9% de pureza marca Sigma Aldrich, y Nb 99.99% pureza marca American Elements. Una vez pesados los elementos para obtener la composición eutéctica, se fundió el lingote de la composición deseada en un horno de arco eléctrico marca Edmund Bruhler con atmósfera inerte de Ar, y un lingote de Ti que actúa como esponja absorbiendo el oxígeno residual dentro de la cámara.

Una vez obtenido el lingote de 5 g, se fundió la cinta en el Melt Spinner de marca Edmund Bruhler. Se utilizó atmósfera inerte de He con 0.30 Bar de presión de inyección, un crisol de cuarzo con un diámetro de boquilla de 0.7 mm, y se varió la velocidad de giro tangencial

de la rueda para obtener diferentes espesores a 6, 12 y 25 m/s.

b) Caracterización por DRX

Para corroborar la vitrificación de las cintas, se caracterizaron en un difractómetro marca Siemens modelo D5000. Se utilizó una lámpara de Cobalto como fuente de radiación. El barrido se hizo de 30° a 100° en 2θ . Las cintas se montaron sobre un portamuestras para asegurar las condiciones de difracción de acuerdo con la ley de Bragg.

c) Caracterización Electroquímica

La secuencia de pruebas electroquímicas fue: potencial vs tiempo, espectroscopia de impedancia electroquímica, y curvas de polarización cíclicas. Las pruebas se realizaron en NaOH 1M, en una celda cúbica con arreglo de 3 electrodos: la cinta como electrodo de trabajo, una barra de grafito

como contraelectrodo y electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado. La prueba de potencial vs tiempo se realizó con una cuenta por segundo por 1800 segundos para estabilizar el potencial. La impedancia se realizó con una amplitud de onda de 10 mV, y un barrido de frecuencias de 10^4 a 10^{-2} Hz. Posteriormente, se le dio una pausa de 5 minutos, y se corrió la prueba de curva de polarización cíclica de -500 mV a 1000 mV con respecto al Ecorr, y se invirtió el potencial, con una velocidad de barrido de 60 mV/min.

IV. Discusión de los resultados

a) Caracterización de la aleación

Los patrones de difracción de los vidrios metálicos eutécticos Ni-Nb se observan en la figura 3. En los tres casos se observa un pico amplio y difuso característico de los materiales vítreos [10] que abarca de 45° a 55° en 2θ . No se observa la presencia de picos definidos que denoten cristalinidad de la muestra. Al tener el máximo de intensidad en el mismo valor de 2θ indica que se trata de la misma aleación, con la misma composición. Por esta técnica se corrobora que la estructura del material es completamente vítrea [11], independientemente de la velocidad de enfriamiento durante la colada, haciendo que varíe únicamente el espesor de la cinta pudiendo así obtener mayores dimensiones en las piezas con estructura de corto alcance.

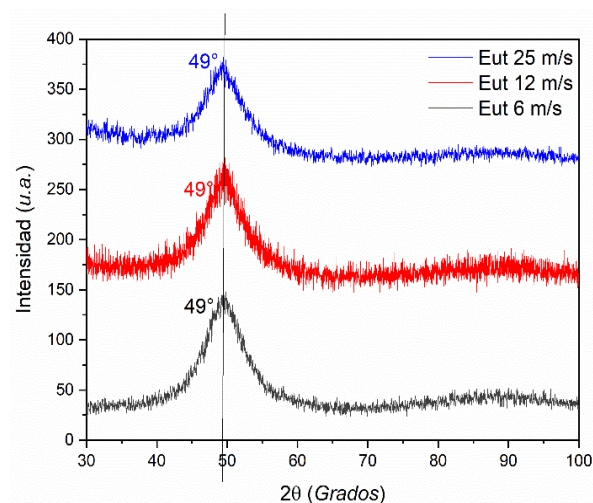


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de los vidrios metálicos eutécticos fundidos a 6, 12 y 25 m/s.

b) Pruebas electroquímicas mediante EIS

El diagrama Nyquist se muestra en la figura 4 en la cual se observa un arco capacitivo para los tres casos, siendo el de 25 m/s el que tiene el mayor diámetro del semicírculo, seguido del de 6 m/s y el más pequeño el de 12 m/s, lo cual se asocia a que presenta mayor resistencia a la corrosión, debido a que se forma una especie de película pasiva de productos de corrosión en la superficie electrolito-metal solución, impidiendo el paso de las especies iónicas hacia este [12]. Para estos diagramas de Nyquist se proponen 2 constantes de tiempo acopladas, siendo una la resistencia de poros relacionada a la formación de una capa pasiva, y la segunda a la resistencia de transferencia de carga por la disolución de la aleación [13].

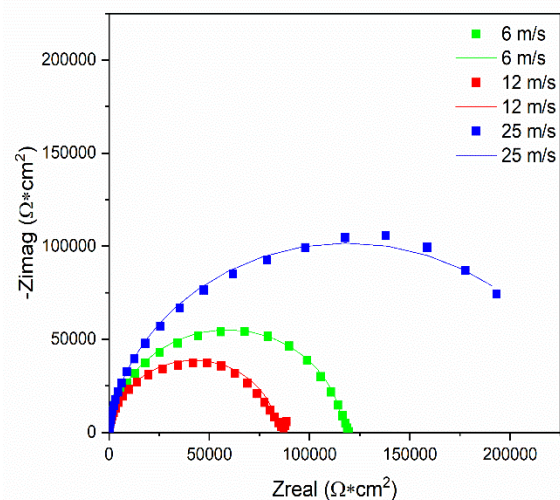


Figura 4. Diagrama Nyquist de los vidrios metálicos eutécticos Ni-Nb inmersos en 1M NaOH.

El circuito eléctrico equivalente utilizado para la interpretación de la figura 4 se muestra en la figura 5, el cual es conformado por tres resistencias, donde R_s es la resistencia de la solución, R_{po} la resistencia de poros es asociada al flujo de corriente a través de los poros generados por la degradación de la película pasiva formada, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, y sus dos respectivos CPE que son los elementos de fase constante (Q) debido a que el comportamiento del sistema no es el de un capacitor ideal [14].

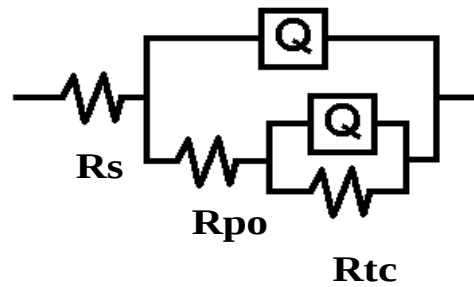


Figura 5. Circuito eléctrico equivalente utilizado para el ajuste.

Los parámetros electroquímicos obtenidos de los elementos del circuito eléctrico equivalente mediante la simulación en el programa Zfit, se muestran en la tabla 1. Se observó que la resistencia a la transferencia de carga aumentó cuando la velocidad fue mayor (25 m/s), y las CPE disminuyen conforme se disminuye el espesor de la cinta. En el caso de la resistencia de poros para la cinta de 25 m/s, se observó un ligero incremento para las diferentes cintas estudiadas cuando mayor fue la velocidad, lo que se atribuye a que la película pasiva formada tiene propiedades de barrera mejoradas [15].

Tabla 1. Valores del ajuste con el circuito eléctrico equivalente obtenidos con Zsim.

Velocidad (m/s)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE1 (S sec ⁿ)	n1	R_{po} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE2 (S sec ⁿ)	n2	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)
6	4.111	8.04×10^{-6}	0.973	5.27×10^4	8.98×10^{-6}	0.9897	2.42×10^4
12	1.976	5.43×10^{-6}	0.9744	5.90×10^4	1.14×10^{-5}	0.8525	2.52×10^4
25	8.176	3.16×10^{-6}	0.9801	5.97×10^4	1.82×10^{-6}	0.9868	1.98×10^5

c) Curvas de polarización cíclicas

Para evaluar la susceptibilidad a corrosión se realizaron curvas de polarización cíclicas que se muestran en la figura 6. Las tres aleaciones muestran el mismo comportamiento, se observa una transición activo-pasiva

mostrando una pseudopasivación en torno a 10^{-6} A/cm^2 . En torno a -300 mV de potencial se observa la ruptura de la capa pasiva, formando otro pico y teniendo una segunda ruptura en -450 mV que al invertir el potencial los valores de corriente se regresan por el mismo camino, este comportamiento

está asociado a una reacción reversible, usualmente la formación de un gas en la superficie del electrodo. Pasado este punto de potencial en reverso, los valores de corriente son menores que los valores de ida formando una histéresis negativa, la cual se ha reportado como inmunidad a picaduras [16]. Las variaciones de densidad de corriente se

asocian a la formación de óxidos sucesivos en la capa pasiva, pues los valores coinciden con las zonas de transición de especies del diagrama de Pourbaix para el Ni [17] formando diferentes óxidos protectores, y al llegar el valor cercano de 500 mV, se daría la descomposición del agua, formando oxígeno.

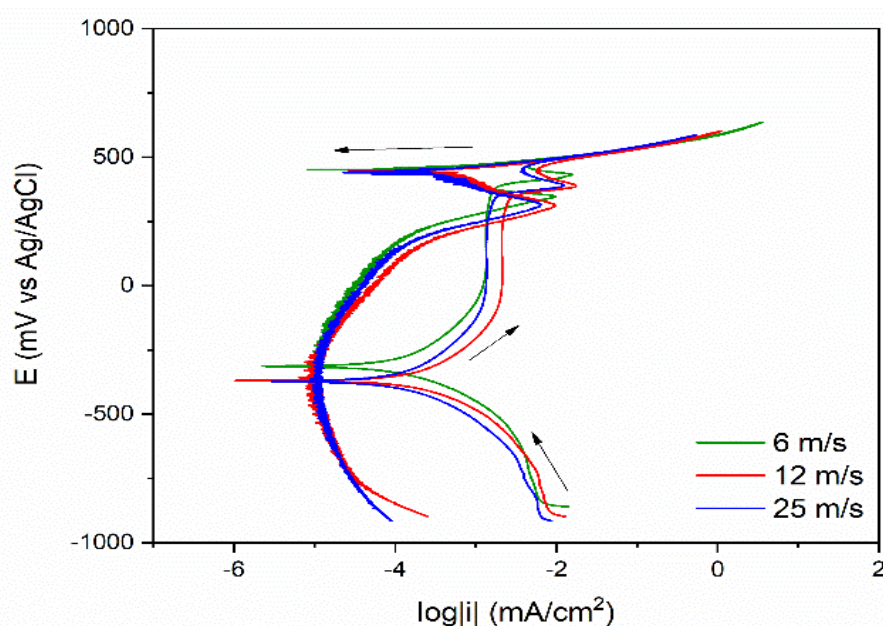


Figura 6. Curvas de polarización cíclicas para los vidrios metálicos inmersos en NaOH 1M.

La parte previa a la pasivación se analizó con extrapolación Tafel, y los valores obtenidos se encuentran en la tabla 2. Las pendientes de Tafel (ba y bc) presentan valores similares lo que corrobora que las reacciones son las mismas en los 3 casos. El E_{corr} disminuye conforme se aumenta la velocidad de giro de rueda, teniendo una mayor zona de estabilidad a mayor grosor de la cinta. Los

valores de i_{corr} obtenidos muestran que la de 12 m/s tiene la mayor, seguido de la de 6 m/s, siendo la de 25 m/s la más resistente a la corrosión. Para la i de pasivación, 6 y 25 m/s tienen valores muy cercanos de $10^{-2.86}$ mA/cm², siendo la de 12 m/s la que está más desplazada a la derecha, corroborando que es más susceptible a la corrosión en medio básico.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de los vidrios metálicos Ni/Nb inmersos en NaOH por el método de extrapolación de Tafel.

Velocidad (m/s)	E_{corr} (mV)	I_{cor} (μ A/cm ²)	ba (mV/dec)	-bc (mV/dec)	Log i_{pass} (mA/cm ²)
6	-319.491	0.232	390.2	207.1	-2.86899
12	-369.915	0.331	349.5	206.6	-2.67301
25	-370.625	0.162	393.1	203.8	-2.86761

V. Conclusiones

El sistema Ni-Nb vitrifica por enfriamiento rápido en Melt Spinner aún a bajas velocidades de giro de rueda. Los vidrios metálicos eutécticos Ni-Nb muestran un comportamiento resistente a la corrosión en medio básico. La histéresis negativa denota que es inmune a la corrosión localizada.

VI. Agradecimientos

Los autores agradecen al SNII (Sistema Nacional de Investigadores) por la distinción y el estipendio recibido. AGSC agradece a SECIHTI por la beca. IAFV agradece el apoyo financiero aportado por DGAPA-PAPIIT UNAM "IN103225". Por el apoyo en la parte técnica a: C. Flores, A. Tejeda y L. Bazan.

VII. Bibliografía

- [1] Baker, H., & Okamoto, H. (1992). ASM handbook. vol. 3. alloy phase diagrams. *ASM International, Materials Park, Ohio 44073-0002, USA, 1992. 501.* <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v03.9781627081634>
- [2] Yang, L., Zhang, H. R., Zhang, S., Shi, Z. L., Wei, C., Ma, M. Z., & Liu, R. P. (2023). "Effect of Cu content on the corrosion behavior of Ti-based bulk amorphous alloys in HCl solution". *Materials Letters*, 337, 133742. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133742>
- [3] Tamilselvam, K., Saini, J. S., Xu, D., & Brabazon, D. (2022). "Corrosion behavior of new rare-earth free CU-based metallic glasses in NaCl solution of different molarity", *Journal of Materials Research and Technology*, 16, 482-494. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.027>
- [4] Liu, C., Wang, Q., Han, B., Luan, J., Kai, J., Wu, G., & Lü, J. (2021). "Second phase effect on corrosion of nanostructured Mg-Zn-

Ca dual-phase metallic glasses", *Journal of Magnesium and Alloys*, 9(5), 1546-1555. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.03.016>

[5] Jiang, L., Bao, M., Dong, Y., Yuan, Y., Zhou, X., & Meng, X. (2023). "Processing, production and anticorrosion behavior of metallic glasses: A critical review". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 612, 122355. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122355>

[6] Wang, Z. M., Zhang, J., Chang, X. C., Hou, W. L., & Wang, J. Q. (2010). "Structure inhibited pit initiation in a Ni-Nb metallic glass". *Corrosion Science*, 52(4), 1342-1350.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.12.014>

[7] Chae, W. S., Yusof, N. M., Lee, K. H., Kwan, S. K., Park, H. W., Jiang, J. Z., & Caron, A. (2022). "Corrosion effects on the nanotribology of a Ni₆₂Nb₃₈ metallic glass". *Applied Surface Science*, 573, 151628. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151628>

[8] Wu, Z. F., Cao, Q. P., Ma, Y., Wang, C., Liu, S. Y., Qian, X., ... & Jiang, J. Z. (2014). "Thickness-dependent pitting corrosion behavior in Ni-Nb thin film metallic glass". *Thin solid films*, 564, 294-298. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.06.019>

[9] Zhang, M., Huang, T., Zhang, J., Deng, L., Gong, P., & Wang, X. (2022). "Influence of oxidation on structure, performance, and application of metallic glasses". *Advanced Materials*, 34(52), 2110365. <https://doi.org/10.1002/adma.202110365>

[10] Wang, Y., Si, J., Si, Y., & Shi, Z. (2023). "Preparation and electrochemical corrosion performances of Zr-Ti-Ni-Cu-Be high-entropy bulk metallic glasses". *Materials Science and Engineering: B*, 289, 116267. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116267>

[11] Sun, J., Zhang, M., Ding, G., Wang, Y., Yu, M., LiuWang, F., Sun, Y., Zhu, K., Zhao,

X., & Liu, L. (2022). "Hydrophobic and corrosion resistance properties of the electrochemically etched ZR-based bulk metallic glasses after annealing and cryogenic thermal cycling treatment", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 635, 128107. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128107>

[12] Nguyen, T.T., Arrighi C., Thai T.T., Dangreau L., Gonon M.F., Trinh A.T., Olivier M.-G. (2023). "Inhibitive effect of the Ce (III) chloride and nitrate on the corrosion resistance of Zn alloyed sacrificial coatings: Effect of alloying compounds of the sacrificial layer". *Electrochimica Acta*, 142296. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142296>

[13] Carnot, A., Frateur, I., Zanna, S., Tribollet, B., Dubois-Brugger, I., & Marcus, P. (2003). "Corrosion mechanisms of steel concrete moulds in contact with a demoulding agent studied by EIS and XPS." *Corrosion science*, 45(11), 2513-2524. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00076-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00076-3)

[14] Parau, A. C., Juravlea, G. A., Raczkowska, J., Vițelaru, C., Dinu, M., Awsiuk, K., Vrânceanu, D. M., Ungureanu, E., Cotruț, C. M., & Vlădescu, A. (2023). "Comparison of 316L and Ti6Al4V biomaterial coated by ZRCU-based thin films Metallic glasses: structure, morphology, wettability, protein adsorption, corrosion resistance, biomineralization", *Applied Surface Science*, 612, 155800. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155800>

[15] Xu, Y., D. G. (2021). Anticorrosive behavior of epoxy coating modified with hydrophobic nano-silica on phosphatized carbon steel. *Progress in Organic Coatings*, 106051.

[16] Liao, H., Wu, M., Deng, D., Zhong, W., Xiong, B., & Tong, Y. (2022). "Effects of Ti content on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti_xZrNb alloys". *Journal of Materials Research and Technology*, 19, 1433-1443. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.140>

[17] Pourbaix, M., & Burbank, J. (1964). "Atlas D-equilibres electrochimiques". *Journal of The Electrochemical Society*, 111(1), 14C. <https://doi.org/10.1149/1.2426051>