



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Obtención de compósitos poliméricos a partir de aceite de linaza epoxidado y ZnO recuperado de pilas alcalinas, mediante termocurado y su caracterización térmica.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:

I. Q. JUAN CARLOS RODRIGUEZ LOPEZ

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO

TUTORA:

DRA. NIDIA GARCÍA GONZÁLEZ

Toluca, Estado de México 2025

ÍNDICE GENERAL

Abreviaturas y Acrónimos	7
Índice de Figuras	9
Índice de Tablas.....	12
Resumen	14
1. Antecedentes	18
1.1. Aceites Vegetales.....	18
1.1.1 Aplicaciones de los aceites vegetales	19
1.2 Aceite de linaza	19
1.2.1 Aplicaciones del aceite de linaza	20
1.3 Historia de resina epóxica	22
1.4 Resina Epóxica	23
1.5 Métodos de Epoxidación.....	24
1.5.1 Epoxidación por método convencional mediante uso de ácido mineral.....	25
1.5.2 Epoxidación mediante resinas de intercambio iónico ácida	25
1.5.3 Epoxidación mediante enzimas	26
1.5.4 Epoxidación mediante el uso de polioxometalatos	27
1.6 Óxido de Zinc (ZnO).....	27
1.6.1 ZnO Recuperado de Pilas Alcalinas	29
1.7 Compósitos	32
1.7.1 Matrices	33
1.7.2 Materiales de Refuerzo	34
1.8 Compósitos Poliméricos con ZnO.....	34
1.9 Empleo del ZnO recuperado de pilas alcalinas en compositos poliméricos	37
2. Técnicas de caracterización	40
2.1 Análisis Térmicos	40
2.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	40
2.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA).	40

2.2 Difracción de Rayos X (DRX)	41
2.3. Microscopía Electrónica	42
2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	42
2.3.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	44
2.4. Espectroscopías Vibracionales	45
2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	45
2.4.2 Espectroscopía Raman	47
2.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia (FL)	49
3.- Hipótesis, Objetivos y Justificación	53
3.1 Hipótesis.....	53
3.2 Objetivos	53
3.2.1 Objetivo general.....	53
3.2.2 Objetivos específicos	53
3.3 Justificación	54
4.- Metodologías.....	56
4.1 Recuperación y lavado de ZnO de pilas alcalinas gastadas.....	56
4.1.1 Materiales y Reactivos	57
4.1.2 Equipos Utilizados.....	57
4.1.3 Metodología Experimental	59
4.2 Síntesis de compósitos poliméricos ALE-ZnO	60
4.2.1 Materiales y Reactivos	60
4.2.2 Equipos Utilizados.....	61
4.2.3 Metodología Experimental	62
5.- Discusión de resultados.....	65
5.1 Caracterización del ZnO recuperado de pilas alcalinas gastadas.....	65
5.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	65
5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX).	67
5.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (MEB-EDS).....	76
5.1.4 Espectroscopía Raman	87
5.1.5 Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL)	91

5.1.6 Propiedades de ZnO recuperado de pilas de 0.700 V.....	93
5.2 Polímero de ALE y compósitos poliméricos de ALE-ZnO.....	99
5.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	99
5.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-HART).	101
5.2.3 Microscopía Electrónica de barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X.	103
5.2.4 Temperatura de transición Vítrea (T_g)	108
5.2.5 Estabilidad Térmica	110
5.2.6 Fotoluminiscencia (FL).....	116
6.- Conclusiones	119
6.1 Perspectivas a futuro.....	120
7. Anexos	122
8. Bibliografía	138

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AIER. Resina de intercambio iónico.

ALE. Aceite de linaza epoxidado.

Å. Unidad de longitud equivalente a la diezmilmillonésima (10^{-10}) partes del metro; Angstroms.

CALB. Lipasa B de *Cándida antártica*.

C=C. Grupo funcional alqueno.

C=O. Grupo funcional carbonilo.

C≡N. Enlace triple carbono-nitrógeno.

CVD. Deposición química de vapor.

DSC. Differential Scanning Calorimetry; Calorimetria Diferencial de Barrido.

DRX. Difracción de Rayos X.

EDS. Espectroscopía de Energía Dispersiva.

FT-IR. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.

FWHM. Full Width at Half Maximum; Anchura a media altura.

GPa. Unidad de medida de presión, Gigapascal.

h. Unidad de tiempo, hora.

JCPDS. Joint Committee on Powder Diffraction Standards; Comité Conjunto sobre Estándares de Difracción de Polvos.

KOH. Hidróxido de potasio.

LR6. Nomenclatura de una pila estándar de 1.5 voltios doble A (AA).

Min. Unidad de tiempo, minutos.

Mn. Manganeseo.

MnO₂. Dióxido de manganeso.

MEB. Microscopía Electrónica de Barrido.

mL. Mililitros.

N. Nitrógeno.

O. Oxígeno.

OH. Grupo funcional hidroxilo.

P. Fósforo.

POM. Polioxometalato.

PVD. Deposición física de vapor.

PLD. Deposición por láser pulsado.

PVA. Alcohol polivinílico.

FL. Fotoluminiscencia.

S. Azufre.

T_g. Temperatura de transición vítrea.

T₁₀. Temperatura en la cual se ha perdido el 10 % de peso de la masa inicial.

T_s. Temperatura inicial de descomposición.

T_m. Temperatura de fusión.

TGA. Análisis termogravimétrico.

TiO₂. Dióxido de titanio.

TFA. Triflato de aluminio.

THF. Tetrahidrofurano.

UV. Región ultravioleta del espectro electromagnético.

V. Volts; Voltios.

ZnO. Óxido de zinc.

Zn. Zinc.

°C. Medida de temperatura, Grado Celsius.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de un triglicérido donde R^1 , R^2 y R^3 son ácidos grasos	18
Figura 2. Estructuras químicas de los cinco principales ácidos grasos.....	18
Figura 3. Estructura química del aceite de linaza: ácido oleico (azul), ácido linoleico (verde) y ácido linolénico (naranja).	20
Figura 4. Proceso de epoxidación del aceite de linaza.	21
Figura 5. Clorometiloxirano (Epiclorhidrina).....	22
Figura 6. 2,2-Bis(4-hidroxifenol)-propano (Bisenol A).	22
Figura 7. Preparación de epóxidos, según Prilezhaev.	22
Figura 8. Grupo epoxi u oxirano.	23
Figura 9. Reacciones importantes del grupo epoxi.	24
Figura 10. Estructuras cristalinas del ZnO, (a) Wurtzita; (b) Blenda de zinc y (c) Sal de roca o sal de Rochelle, las esferas grises denotan átomos de Zn y las esferas blancas átomos de oxígeno.	28
Figura 11. Representación esquemática de diferentes tipos de configuración de refuerzo en los compósitos.	33
Figura 12. Condición geométrica para la difracción de planos reticulares.	41
Figura 13. Interacción de los electrones primarios entrantes con una muestra: señales útiles generadas por interacciones electrón-materia en una muestra delgada.	43
Figura 14. Generación de rayos X: generación de la vacancia (izquierda) y ocupación de la vacancia desde una capa superior con la generación de rayos X (derecha).	44
Figura 15. Tipos de vibraciones moleculares.....	46
Figura 16. Procesos de dispersión que pueden ocurrir cuando la luz interactúa con una molécula.....	48
Figura 17. Proceso de Fotoluminiscencia.	50
Figura 18. Espectros genéricos de excitación y emisión	50
Figura 19. Diagramas de las metodologías llevadas a cabo.	56
Figura 20. Proceso general de recuperación y lavado de partículas de Zn/ZnO de pilas alcalinas tipo LR6.	60
Figura 21. Proceso general de la síntesis del polímero de ALE y composites poliméricos ALE-ZnO.	63
Figura 22. Curva calorimétrica que muestra el pico endotérmico correspondiente a la temperatura de fusión de zinc metálico comercial (pureza del 99.995 %).	65
Figura 23. Curvas calorimétricas del material obtenido de los ánodos de pilas alcalinas tipo RL6 con diferente voltaje residual.....	66
Figura 24. Difractogramas (a) zinc comercial (99.995 % de pureza), (b) material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 1.5 V.	67

Figura 25. Difractogramas del material anódico recuperado de pilas con diferente voltaje residual (c) 1.3 V, (d) 1.22 V, (e) 1.06 V y (f) 0.924 V.....	69
Figura 26. Difractograma correspondiente a la muestra de ZnO obtenida por oxidación térmica por un periodo de 9 h a 900 °C.....	70
Figura 27. Difractogramas del material anódico recuperado de pilas con diferente voltaje residual (h) 0.783 V, (i) 0.270 V y (j) 0.030 V.	71
Figura 28. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones de zinc metálico comercial (99.995 % de pureza).....	77
Figura 29. Micrografías a 1500 (a) y 4500 (b) ampliaciones de ZnO obtenido por oxidación térmica por un periodo de 900 °C por 9 h.....	78
Figura 30. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 1.5 V.	79
Figura 31. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 1.3 V.	80
Figura 32. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 1.22 V.	81
Figura 33. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 1.06 V.	82
Figura 34. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 0.924 V.	83
Figura 35. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 0.783 V.	84
Figura 36. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 0.270 V.	85
Figura 37. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 0.030 V.	86
Figura 38. Espectro Raman de la muestra de zinc comercial (99.995 % de pureza).	88
Figura 39. Espectro Raman de ZnO obtenido por oxidación térmica por un periodo de 900 °C por 9 h.....	89
Figura 40. Espectros Raman del material anódico de los ánodos de pilas alcalinas con diferente voltaje residual.....	90
Figura 41. Acercamiento de los espectros Raman en el intervalo de 500 a 600 cm ⁻¹	90
Figura 42. Espectros de emisión de las muestras de zinc comercial 99.995 % de pureza en color gris y la muestra de ZnO obtenida por oxidación térmica en color verde.....	91
Figura 43. Espectros de emisión correspondientes a al material anódico obtenido de pilas con diferente voltaje residual.	92
Figura 44. Histograma del estudio realizado del número de pilas gastadas tipo LR6 marca Duracell.....	94

Figura 45. Difractograma correspondiente al ZnO obtenido de pilas con voltajes de 0.700 V.....	95
Figura 46. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliificaciones del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.	97
Figura 47. Espectro Raman del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.	97
Figura 48. Espectro de emisión del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.	98
Figura 49. Exoterma de polimerización del aceite de linaza epoxidado catalizado con triflato de aluminio.	100
Figura 50. Exotermas de polimerización de las dispersiones de ALE-ZnO catalizadas con triflato de aluminio, (a) con 0.5 % en peso de ZnO, (b) con 2 % en peso de ZnO.	100
Figura 51. Espectros infrarrojos del aceite de linaza epoxidado y las dispersiones de ALE-ZnO con 0.5 y 2 % en peso de ZnO catalizadas con triflato de aluminio.	102
Figura 52. Espectros infrarrojos del aceite de linaza epoxidado y de los compósitos de ALE-ZnO después del proceso de termocurado.	103
Figura 53. Mapeo elemental del polímero de ALE.	104
Figura 54. Compósito polimérico con 0.5 % en peso de ZnO con una dispersión manual.	105
Figura 55. Compósito polimérico con 2 % en peso de ZnO con una dispersión manual.	106
Figura 56. Compósito polimérico con 0.5 % en peso de ZnO con una dispersión en ultrasonido.	107
Figura 57. Compósito polimérico con 2 % en peso de ZnO con una dispersión en ultrasonido.	107
Figura 58. Curvas calorimétricas de T_g del polímero ALE y los compósitos poliméricos ALE-ZnO con 0.5 y 2 % en peso de ZnO.....	109
Figura 59. Fotografías de la apariencia física del polímero de ALE de los compósitos poliméricos sin dispersión y con dispersión en ultrasonido (espesor promedio de 1.3 mm).	111
Figura 60. Análisis TGA del polímero de ALE y de los compósitos poliméricos ALE-ZnO.....	112
Figura 61. (a) TGA en donde se determina la T_{10} del polímero de ALE y compósitos ALE-ZnO; (b) gráfica del incremento de la T_{10}	115
Figura 62. Espectros de fotoluminiscencia del polímero de ALE (a) y los compósitos poliméricos ALE-ZnO con 0.5 (b) y 2 (c) % en peso de ZnO.	116
Figura 63. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra de zinc comercial (99.995 % de pureza).....	122
Figura 64. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra de ZnO obtenida por oxidación térmica a 900 °C por 9 h.....	123

Figura 65. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~1.5 V.....	123
Figura 66. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~1.3 V.....	124
Figura 67. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~1.22 V.....	124
Figura 68. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~1.06 V.....	125
Figura 69. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~0.924 V	125
Figura 70. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~0.783 V.....	126
Figura 71. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~0.270 V.....	126
Figura 72. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~0.030 V.....	127
Figura 73. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~0.700 V.....	127
Figura 74. Primer caso ánodo de pila 0.100 V.	129
Figura 75. Segundo caso ánodo de pila 0.100 V.	130
Figura 76. Tercer caso ánodo de pila 0.100 V.....	131
Figura 77. Maquinado de las muestras para MEB-EDS.	133
Figura 78. Preparación de las muestras para MEB-EDS, (a) proceso del maquinado, (b) después del proceso de maquinado y (c) muestras recubiertas de oro.....	133
Figura 79. Estructura general del ALE.....	134
Figura 80. Estructura del ALE de forma condensada.....	134
Figura 81. Espectro de RMN ¹ H del ALE.	135

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de las resinas epóxicas.	23
Tabla 2. Tipos de morfologías del ZnO.	29
Tabla 3. Colores del espectro visible de acuerdo con la longitud de onda.	51
Tabla 4. Ubicación de picos cristalinos en 2θ	68
Tabla 5. Ubicación de los picos cristalinos en 2θ de las muestras de ZnO obtenido por oxidación térmica y el material anódico de voltajes de 0.783, 0.270 y 0.030 V.	71
Tabla 6. Parámetros estructurales de las muestras de Zn y ZnO.	74
Tabla 7. Distancias Interplanares de las muestras de Zn.	75
Tabla 8. Distancias Interplanares de las muestras de ZnO.	75
Tabla 9. Análisis elemental de la muestra de zinc metálico comercial (99.995 % de pureza).....	77
Tabla 10. Análisis elemental de la muestra de ZnO obtenida por oxidación térmica.	78
Tabla 11. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 1.5 V.....	79
Tabla 12. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 1.3 V.....	80
Tabla 13. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 1.22 V.....	81
Tabla 14. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 1.06 V.....	82
Tabla 15. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 0.924 V.....	83
Tabla 16. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 0.783 V.....	84
Tabla 17. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 0.270 V.....	85
Tabla 18. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 0.030 V.....	86
Tabla 19. Relación de aspecto de la morfología de acuerdo con el voltaje residual.	86
Tabla 20. Emisiones centradas en la región ultravioleta y visible de cada una de las muestras.	93
Tabla 21. Ubicación de los picos cristalinos en 2θ del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.....	95
Tabla 22. Parámetros estructurales del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.	96

Tabla 23. Distancias Interplanares del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.	96
Tabla 24. Análisis elemental del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.	97
Tabla 25. Modos vibracionales del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.	98
Tabla 26. Entalpías de polimerización.....	101
Tabla 27. Temperaturas de Tg del polímero de ALE y compósitos poliméricos ALE-ZnO con 0.5 y 2 % en peso de ZnO.	110
Tabla 28. Análisis térmico del polímero de ALE.	112
Tabla 29. T ₁₀ del polímero de ALE y compósitos ALE-ZnO.	115

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de compósitos poliméricos obtenidos mediante el proceso de termocurado en donde se empleó aceite de linaza epoxidado y ZnO recuperado de baterías gastadas cuyos porcentajes adicionados fueron de 0.5 y 2 % en peso.

Sin embargo, el trabajo constó de dos etapas primordiales. La primera etapa se basó en la recuperación del material anódico de pilas con distinto voltaje residual (1.5, 1.3, 1.22, 1.06, 0.924, 0.783, 0.270 y 0.030 V), las cuales fueron recolectadas del centro de acopio del Laboratorio de Investigación de Materiales Avanzados (LIDMA). La metodología empleada para la obtención del material anódico se basó en una recuperación física libre del uso de reactivos químicos que se diferencia de las metodologías de recuperación que se basan en procesos hidro y pirometalúrgicos los cuales demandan un alto consumo energético y el uso excesivo de reactivos químicos.

Esta metodología consistió en la separación de los componentes que integran a las pilas en sus partes fundamentales tales como la carcasa metálica, el cátodo, el colector, así como la cubierta de papel que contiene al material anódico, posteriormente se realizaron procesos de lavado y secado. Una vez obtenido el material anódico éste se caracterizó mediante DSC, DRX, MEB-EDS, Espectroscopía Raman y de Fotoluminiscencia.

Mediante DSC, se determinó que, con voltajes iguales a 0.783 V e inferiores ya no se cuenta con la fase de Zn metálico, Dicha determinación se realizó mediante el seguimiento del pico endotérmico atribuido a la temperatura de fusión del zinc metálico. Por medio de DRX se determinaron las fases cristalinas del material anódico recuperado el cual consistió en fases de zinc (1.5 V) mezcla de fases de Zn/ZnO (1.3 – 0.924 V) y fases de ZnO (0.783, 0.270 y 0.030 V).

Posteriormente MEB-EDS permitió visualizar que el ZnO recuperado tiene una morfología en forma de barras de tamaño micrométricas y la composición elemental no mostró trazas de otros elementos ajenos a ZnO o Zn. Espectroscopía Raman confirmó la cristalinidad del material recuperado y finalmente la Espectroscopía de Fotoluminiscencia proporcionó que el material anódico (1.3 – 0.030 V) presenta fotoluminiscencia teniendo emisiones en el UV y en el Visible las cuales pueden ser aprovechadas en aplicaciones ópticas, fotocatalíticas entre otras.

La segunda etapa de trabajo consistió en la síntesis de los compósitos poliméricos de ALE-ZnO (0.5 y 2 % en peso) obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V. La síntesis consistió en realizar la disgregación del ZnO en THF

y posteriormente la dispersión en el ALE ambos procesos llevados a cabo mediante ultrasonido, consecutivamente se extrajo el exceso del disolvente haciendo uso del rotoevaporador y por último se realizó el termocurado en masa sobre sustratos de vidrio.

En primer lugar, por medio de DCS se determinó la temperatura de termocurado obtenidas de las exotermas de polimerización, posteriormente por medio de FTIR se determinó el tiempo de curado corroborando la ausencia de los anillos epóxicos. Mediante MEB-EDS se evaluó la dispersión del ZnO en el ALE y finalmente fueron caracterizadas sus propiedades térmicas determinando la temperatura a la cual las muestras han perdido el 10 % de su peso inicial (T_{10}) misma que es un indicativo de su estabilidad térmica, así como también se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) temperatura en la que el material pasa de un estado vítreo (rígido) a un estado gomoso, y se evaluaron sus propiedades fotoluminiscentes al ser excitados con un láser de HeCd (325 nm), así como también se evaluó la dispersión del ZnO en el ALE mediante MEB-EDS.

De acuerdo con los análisis termogravimétricos se demostró que la cantidad de ZnO adicionado y la dispersión adecuada en el ALE juegan un rol importante en el aumento de la estabilidad térmica logrando incrementos de hasta 58 °C en la T_{10} , mientras que por DSC se determinó que la T_g tiene un comportamiento diferente ya que con la concentración de 0.5 % en peso de ZnO se logra un efecto plastificante la cual puede reflejarse en el compuesto resultante puede presentar mayor flexibilidad y con concentraciones del 2 % aumenta la T_g restringiendo la movilidad de las cadenas poliméricas del ALE. Finalmente, los compósitos poliméricos ALE-ZnO presentaron fotoluminiscencia en un intervalo de 300 - 700 nm, los cuales pueden ser aprovechados en aplicaciones optoelectrónicas como diodos emisores de luz, sensores entre otros.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1. Antecedentes

1.1. Aceites Vegetales

Los aceites vegetales son compuestos de triéster y consisten en una molécula de glicerol unida a tres ácidos grasos, ya sean saturados y/o insaturados (**Figura 1**) (Islam et al., 2014). Principalmente, los aceites vegetales se obtienen de las semillas de las plantas, a pesar de que muchas partes de las plantas pueden producir aceite (Rafiq et al., 2015).

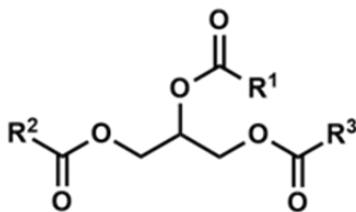


Figura 1. Estructura de un triglicérido donde R^1 , R^2 y R^3 son ácidos grasos (Lligadas et al., 2013).

Alrededor del 95 % del peso total de los triglicéridos lo conforman los ácidos grasos, cuyo porcentaje y tipo es variado de acuerdo con el tipo de aceite vegetal (Lligadas et al., 2013); las cadenas de ácidos grasos pueden contener entre 8 y 24 carbonos y ser saturados y/o insaturados (Pfister et al., 2011).

Las insaturaciones en las cadenas de ácidos grasos son de tipo cis, los cuales pueden ser monoinsaturaciones o poliinsaturaciones separadas por un carbono sp^3 .

Los principales ácidos grasos contenidos en los aceites vegetales son: palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico, cuyas estructuras se muestran en la **Figura 2**.

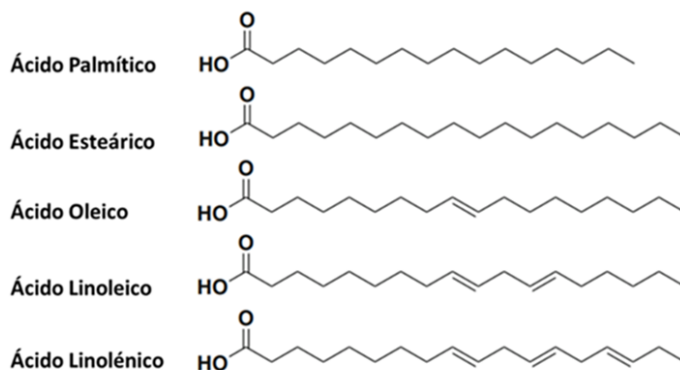


Figura 2. Estructuras químicas de los cinco principales ácidos grasos (Li et al., 2015).

1.1.1 Aplicaciones de los aceites vegetales

Los aceites vegetales son útiles tanto para la industria alimentaria como para la no alimentaria (Folarin & Jackson, 2019). En ambos casos representan un recurso renovable con una amplia gama de variaciones estructurales y funcionales debido a sus insaturaciones; además de su abundante disponibilidad y su costo relativamente bajo (Lligadas et al., 2013). Mediante la presencia de insaturaciones, principalmente dobles enlaces $C=C$, se llevan a cabo algunas reacciones a nivel industrial tales como la hidrogenación, la epoxidación y la ozonólisis (Biermann et al., 2021).

En el caso de la hidrogenación el propósito del proceso es aumentar las características de fusión y mejorar la estabilidad a la oxidación de los aceites líquidos (Iida et al., 2015). Por otra parte, la epoxidación aprovecha la reactividad de los anillos epóxidos convirtiéndolos fácilmente en otras sustancias como alcoholes, glicoles, polioles, monoésteres de glicoles y polímeros compuestos de epóxidos, entre otros (Milchert et al., 2016). Finalmente, la ozonólisis, es un importante y eficaz método para dar compuestos con alcoholes primarios, aldehídos y ácidos carboxílicos a partir del doble enlace (Sun et al., 2017).

Además, existe un gran interés bajo investigación en el sector de polímeros a partir de aceites vegetales modificados, puesto que los polímeros resultan ser ecológicos, económicos y con propiedades comparables e incluso superiores a los polímeros que son a base de petróleo (Islam et al., 2014). Tales polímeros son utilizados como recubrimientos termoestables (Patil et al., 2017), adhesivos (Xiong et al., 2021), compósitos (Zhang et al., 2017), materiales para ingeniería de tejidos (Wendels & Avérous, 2021), entre otros.

En años recientes, uno de los aceites vegetales de mayor interés, es el aceite de linaza, el cual ha atraído atención debido a sus características de aceite secante y por la alta concentración de dobles enlaces en su estructura, es por ello que, en la siguiente sección se abordará con mayor detalle.

1.2 Aceite de linaza

El aceite vegetal de linaza se obtiene a partir de semillas secas de lino prensadas, principalmente, dando como resultado un triglicérido insaturado rico en ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) y ácido linolénico (C18:3) como se muestra en la **Figura 3** (Supanchaiyamat et al., 2012). El aceite de linaza es uno de los aceites más insaturados, debido a su alto nivel de ácido linolénico cuyo porcentaje en peso

que conforma al triglicérido es del 60%, mientras que para el ácido linoleico y oleico sus porcentajes que conforman al triglicérido son del 14 y 17%, respectivamente (Gunstone, 2004).

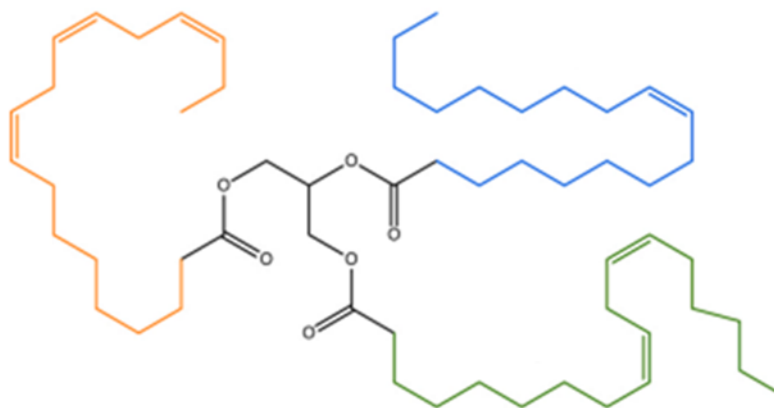


Figura 3. Estructura química del aceite de linaza: ácido oleico (azul), ácido linoleico (verde) y ácido linolénico (naranja) (Orlova et al., 2021).

Este aceite en particular es considerado de tipo desecante, ya que puede auto polimerizar a condiciones ambientales muy fácilmente debido a su sensibilidad a la luz, al aire y a la temperatura; por lo que se ha aprovechado esta propiedad en distintas aplicaciones industriales (Kasote et al., 2013; Wang & Schuman, 2012).

1.2.1 Aplicaciones del aceite de linaza

La linaza, generalmente, se considera una planta de doble propósito que proporciona dos productos principales, los cuales son la fibra y las semillas. La fibra es derivada del tallo y se caracteriza por su alta durabilidad y resistencia, mientras que las semillas proporcionan un aceite modificable rico en ácidos grasos (Zuk et al., 2015).

1.2.1.1 Fibras

Los tallos sin semillas (paja) de la planta de linaza se procesan para producir una fibra, la cual es un compuesto natural y biodegradable; cuyo rendimiento en la paja seca de linaza es alrededor del 20 - 25%. Cabe mencionar que, el uso de fibras de

linaza, principalmente se basa en la producción de telas y se remonta a hace 5000 años (Singh et al., 2011).

1.2.1.2 Semillas

Las semillas proporcionan aceite de linaza rico en ácido linolénico (C18:3), logrando así que sea un excelente agente secante, teniendo aplicaciones en resinas, tintas, jabones, barnices y pinturas en su mayoría (Zuk et al., 2015).

Actualmente, existe una tendencia importante en la síntesis de resinas epóxicas a partir de aceites vegetales, de las cuales se espera que tengan propiedades relevantes como estabilidad térmica, retardo de flama, adhesividad, flexibilidad, tenacidad, propiedades anticorrosivas y antimicrobianas (Mohan, 2013).

Es por ello, que, se ha optado por realizar la epoxidación del aceite de linaza para dar lugar a una resina epóxica. De manera general, la epoxidación es el proceso de agregar un solo átomo de oxígeno a cada cadena de ácidos grasos insaturados ($C=C$) usando agentes oxidantes, lo que cambiaría el ácido graso original insaturado en un grupo epoxi como se muestra en la **Figura 4** (Latif et al., 2020).

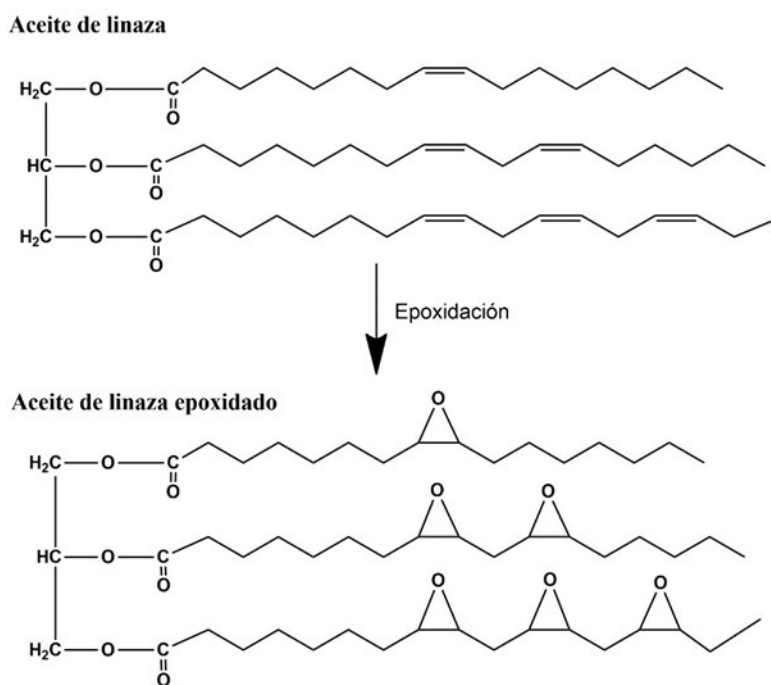


Figura 4. Proceso de epoxidación del aceite de linaza (Temiz et al., 2013).

1.3 Historia de resina epóxica

El origen y desarrollo de las resinas epóxicas se remonta a 1854, año en el que el químico francés Berthelot, sintetizó por primera vez epiclorhidrina como resultado de la reacción de glicerol con tricloruro de fósforo como se ilustra en la **Figura 5** (Dornbusch et al., 2016).

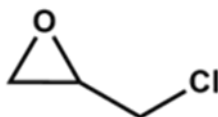


Figura 5. Clorometiloxirano (Epiclorhidrina).

Posteriormente, en 1891 Dianin produjo un compuesto impuro descrito como 2,2-Bis(4-hidroxifenol)-propano o comúnmente llamado bisfenol A (Dornbusch et al., 2016), cuya estructura química se observa en la **Figura 6**.



Figura 6. 2,2-Bis(4-hidroxifenol)-propano (Bisfenol A).

Zincke 18 años más tarde en Alemania, sintetizó bisfenol A (BPA) de acetona y fenol. Luego en 1909, Prilezhaev convirtió olefinas en epóxidos con ácido peroxibenzoico como se muestra en la **Figura 7** (Dornbusch et al., 2016).

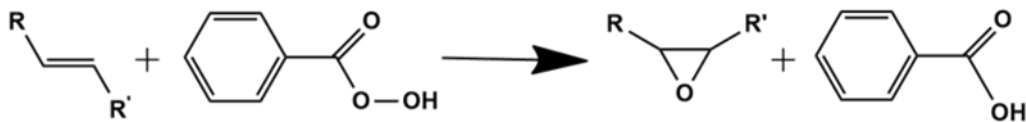


Figura 7. Preparación de epóxidos, según Prilezhaev.

Sin embargo, la invención de las resinas epóxicas se atribuye a Schlack, quien en 1934 patentó su proceso entre bisfenol A, epiclorhidrina y etilendiamina utilizada como agente de curado. Por lo que, al final, esta innovación estimuló el desarrollo en la industria de los recubrimientos (Dornbusch et al., 2016).

1.4 Resina Epóxica

Las resinas epóxicas son una de las categorías más versátiles de polímeros termoendurecibles, caracterizados por la presencia de un anillo epoxi (Xiang & Xiao, 2020).

En química orgánica, los oxiranos, también conocidos como epóxidos, son compuestos orgánicos en los que un átomo de oxígeno está unido a dos átomos de carbono adyacentes, formando un anillo triangular altamente reactivo que se observa en la **Figura 8** (Capricho et al., 2020; Xiang & Xiao, 2020).



Figura 8. Grupo epoxi u oxirano (Xiang & Xiao, 2020).

Según su naturaleza química, las resinas epóxicas pueden ser clasificadas en seis principales categorías, como se muestran a continuación en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Clasificación de las resinas epóxicas (Xiang & Xiao, 2020).

Tipo	Composición
I	Bisfenol A y epiclorhidrina.
II	Producto de reacción de fenol y formaldehído (novolaca resina) y epiclorhidrina.
III	Epoxis cicloalifáticos y perácidos.
IV	Ésteres de glicidilo.
V	Producto de reacción de epiclorhidrina y p-aminofenol.
VI	Producto de reacción de epiclorhidrina y glioxal tetrafenol.

En general, cuando una resina epóxica se mezcla con un agente de curado o algún catalizador y existen condiciones adecuadas de luz o calor, se producen reacciones que forman una red reticulada tridimensional. Los agentes de curado como las aminas, anhídridos de ácidos y fenoles, generalmente reaccionan con grupos epoxi o grupos hidroxilo, mientras que los catalizadores como los imidazoles, aminas

terciarias y el trifluoruro de boro pueden iniciar la reacción de curado de homopolimerización de la resina epóxica (Capricho et al., 2020; Chen et al., 2020).

La importancia de los anillos oxiranos radica en que pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones debido a su alta reactividad, como se muestra a continuación en la **Figura 9**.

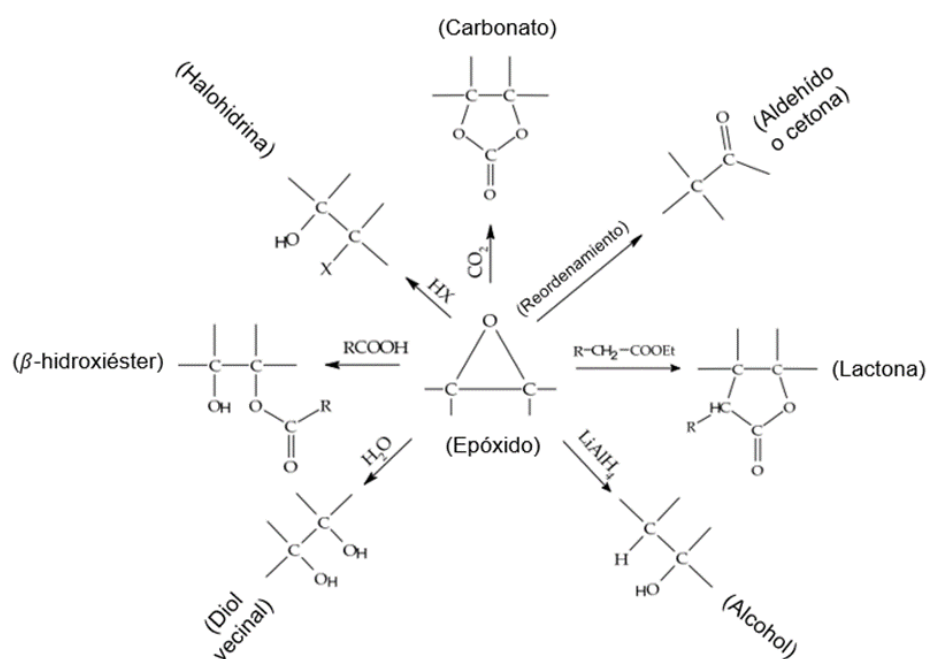


Figura 9. Reacciones importantes del grupo epoxi (Mohammed & Saha, 2022).

1.5 Métodos de Epoxidación

El proceso general para la síntesis de grupos epóxidos es una reacción de oxidación de dobles enlaces, en la que se hace reaccionar un alqueno con un peroxiácido orgánico.

Los métodos establecidos de epoxidación son los siguientes:

- Epoxidación por método convencional mediante uso de ácido mineral.
- Epoxidación mediante resina de intercambio iónico ácida.
- Epoxidación mediante enzimas.
- Epoxidación mediante el uso de polioxometalatos.

1.5.1 Epoxidación por método convencional mediante uso de ácido mineral

Es el proceso de oxidación más utilizado desde el punto de vista de seguridad, además de que se realiza a gran escala industrialmente (Tayde, 2011).

Este método consta de tres etapas importantes. En primer lugar, el peroxiácido se genera reversiblemente "*in situ*" a partir de peróxido de hidrógeno y el ácido graso en presencia de un ácido mineral fuerte. En segundo lugar, el ácido orgánico y el peroxiácido se transfieren a la fase orgánica determinada por su coeficiente de reparto. Finalmente, la reacción de epoxidación ocurre en la fase orgánica produciendo el epóxido y el ácido orgánico inicial. Cabe mencionar que el peróxido de hidrógeno y el epóxido pueden descomponerse concurrentemente en la interfase (Wai et al., 2019).

Como Mohd Jumain Jalil y colaboradores en el 2014, quienes llevaron a cabo la epoxidación del ácido oleico del aceite de palma, donde se hizo reaccionar ácido fórmico con H_2O_2 para la formación "*in situ*" de ácido perfórmico ($HCOOOH$); donde el ácido fórmico actuó como transportador de oxígeno, mientras que el peróxido de hidrógeno actuó como donante de oxígeno. En este estudio, variaron las concentraciones de ácido fórmico respecto al ácido oleico y establecieron que en la relación 1:1 obtuvieron una conversión de epoxidación del 88% en un tiempo de 25 minutos (Jalil et al., 2014).

Liew Kin Hong y colaboradores realizaron la epoxidación de aceite de *Jatropha* mediante ácido perfórmico generado "*in situ*" con H_2O_2 y ácido fórmico, evaluando parámetros como la temperatura, relaciones molares de ácido fórmico a insaturación y peróxido de hidrógeno a la insaturación, encontrando una conversión de epoxidación del 80.4% con una temperatura de reacción de 45 °C durante 2 h (Kin Hong et al., 2015).

1.5.2 Epoxidación mediante resinas de intercambio iónico ácida

Las resinas de intercambio iónico ácidas (AIER, por sus siglas en inglés) se han vuelto una opción más para el proceso de epoxidación, ya que puede realizarse de una manera más limpia y respetuosa con el medio ambiente al ser un sistema heterogéneo y reduciendo las reacciones no deseadas de apertura del anillo epoxi (Wai et al., 2019).

El peroxiácido se obtiene por la reacción de peróxido de hidrógeno con el ácido carboxílico, posteriormente el peroxiácido interactúa con el catalizador al entrar en sus poros. Por lo tanto, cuando la AIER se carga dentro del reactor, sus poros se

llenar de peroxiácido y esto conduce a una baja degradación del oxirano, ya que los triglicéridos no pueden entrar en la estructura del AIER (Tayde, 2011).

Distintas investigaciones se han realizado mediante este método, como Snezana Sinadinovic Fiser y colaboradores en el 2012, quienes realizaron la epoxidación del aceite de ricino con ácido acético y peróxido de hidrógeno en presencia de Amberlita IR-120 obteniendo un rendimiento de epoxidación del 78.32% a una temperatura de reacción de 49.8 °C después de 8 h, para ello, emplearon una relación molar de 0.5:1.5 de ácido acético y peróxido de hidrógeno acuoso al 30 % en peso por mol de doble enlace en aceite con 15 % en peso de Amberlita IR-120 (Sinadinović-Fišer et al., 2012).

Rosa Turco y colaboradores (2014), realizaron la epoxidación de aceite de soya empleando resinas de diferente tipo, obteniendo conversiones de 90 y 98% con Amberlita IR-120 y Amberlita 16, respectivamente. Las relaciones molares empleadas fueron C=C/HCOOH/ H₂O₂: 1/0.36/1.10 y 5 % en peso de Amberlita por mol de doble enlace (Turco et al., 2013).

Dehonor y colaboradores (2018), llevaron a cabo la epoxidación del aceite de linaza con ácido peracético formado de manera “*in situ*” mediante la reacción de peróxido de hidrógeno y ácido acético en presencia de Amberlita 120H como catalizador y tolueno como disolvente. En este estudio se evaluaron condiciones de temperatura y relaciones molares para obtener un alto rendimiento de epoxidación.

Finalmente, con relaciones molares de 1:1.5 de dobles enlaces a peróxido de hidrógeno (50%), 1: 0.5 dobles enlaces a ácido acético y 25 % en peso de catalizador por un tiempo de 50 y 80 min, obtuvieron una conversión de dobles enlaces del 97-98 %, una epoxidación máxima del 93 % y una selectividad del 96 % (Dehonor et al., 2018).

1.5.3 Epoxidación mediante enzimas

La epoxidación quimioenzimática ganó mucho interés por no mostrar apertura no deseada del anillo oxirano. Sin embargo, el uso de lipasas presenta grandes desventajas como un alto costo, baja estabilidad al ser una reacción exotérmica y baja actividad en ciertos disolventes (Hosney et al., 2018).

La epoxidación quimioenzimática comprende tres fases, una fase acuosa con peróxido de hidrógeno, una fase orgánica ya sea tolueno o aceite vegetal, y una fase sólida con catalizador, usualmente lipasa de *Candida antártica* B (CALB) inmovilizada en una resina acrílica (Novozyme 435) (Milchert et al., 2015).

Albarran Preza y colaboradores (2016), llevaron a cabo la epoxidación del aceite de linaza mediante el proceso quimioenzimático, en donde se empleó la lipasa Novozyme 435 inmovilizada de *Candida antártica* B. Además, el aceite de linaza epoxidado fue funcionalizado con xilitol mediante la apertura nucleofílica de los anillos epoxi en donde se ocupó ZnCl_2 como catalizador. Los autores estudiaron la cantidad de catalizador, temperatura y tiempos de reacción para lograr funcionalizaciones del 50 y 100 % de manera reproducible. En general la funcionalización del aceite de linaza epoxidado fue evidenciado por la propiedad de viscosidad aumentando tres veces más a comparación del aceite parcialmente funcionalizado. Finalmente, los autores obtuvieron polímeros con condiciones de curado de 180 y 200 °C por 60 y 120 min, respectivamente, y evaluando sus constantes dieléctricas (Albarrán et al., 2016).

Por otra parte, Jingnan Chen y colaboradores (2017), realizaron la epoxidación del aceite de soya con el uso de Novozyme 435 inmovilizada B (CALB), obteniendo un grado de conversión de oxirano del 97,94% con un tiempo de reacción de 4 h, utilizando un porcentaje de carga enzimática máxima del 8%; puesto que a cargas mayores la enzima podría catalizar la hidrólisis de los triglicéridos (Chen et al., 2017).

1.5.4 Epoxidación mediante el uso de polioxometalatos

Los polioxometalatos (POM) son un grupo de compuestos que consisten en óxidos metálicos con carga negativa. Comúnmente se conforman a partir de metales como molibdeno, tungsteno, titanio o el vanadio, entre otros, los cuales han demostrado ser catalizadores efectivos en la epoxidación de olefinas.

El mecanismo se basa en utilizar H_2O_2 como oxidante y comprende la formación *in situ* de un peroxopolioxometalato activo $\{\text{XO}_4[\text{MO}(\text{O}_2)_2]_4\}_3$ en la fase acuosa, este peroxopolioxometalato se usa en combinación con sales cuaternarias que sirven como agentes de transferencia de fase que facilitan la solubilidad en el aceite vegetal. Luego, el peroxopolioxometalato reacciona con el sustrato en la fase orgánica y el catalizador desactivado se regenera con peróxido de hidrógeno en la fase acuosa para volver a ser activo (Wai et al., 2019).

1.6 Óxido de Zinc (ZnO).

El óxido de zinc es un material semiconductor de tipo n que posee una banda de energía directa de 3.37 eV a temperatura ambiente (Borysiewicz, 2019), una alta

energía de unión de excitones de 60 meV (Djurišić et al., 2012). Además, exhibe una absorción UV en el intervalo de 200 a 350 nm y una emisión en la región visible de 500 a 600 nm (Cauda et al., 2014). Este material tiene un peso molecular de 81.37 g/mol y una densidad de 5.67 g/cm³. Sus puntos de fusión y ebullición son de 1975 °C y 2360 °C, respectivamente (Yue Zhang, 2017).

Las estructuras cristalinas del ZnO incluyen wurtzita, blenda de zinc y sal de roca (o sal de Rochelle), las cuales se muestran en la **Figura 10**. La wurtzita es la fase termodinámicamente más estable a condiciones ambientales siendo sus parámetros de red a y c 3.2495 Å y 5.2062 Å, respectivamente y la relación c/a es igual a 1.6021 Å (Neumark et al., 2007).

La estructura cristalina blenda de zinc solo se logra al sintetizarlo en sustratos cúbicos, al contrario de la estructura de sal de roca que únicamente se obtiene bajo presiones de síntesis mayores a 10 GPa (Neumark et al., 2007).

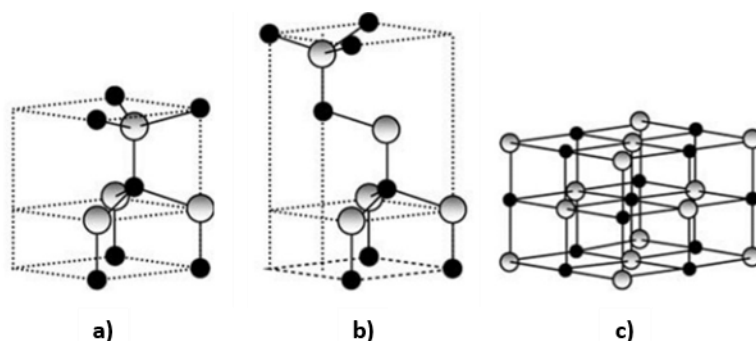


Figura 10. Estructuras cristalinas del ZnO, (a) Wurtzita; (b) Blenda de zinc y (c) Sal de roca o sal de Rochelle, las esferas grises denotan átomos de Zn y las esferas blancas átomos de oxígeno (Neumark et al., 2007).

Actualmente, se han empleado diversos métodos ya sean físicos o químicos para la síntesis de ZnO, los métodos físicos son procesos en los que la materia no sufre cambios químicos durante la transferencia o deposición, por mencionar algunos de estos métodos físicos son la evaporación térmica (PVD) (Alsultany et al., 2016), la deposición por láser pulsado (PLD) (Abood et al., 2021) y la deposición por sputtering (Malik et al., 2017).

A diferencia de los métodos físicos, los métodos químicos emplean precursores los cuales son los responsables de provocar reacciones químicas durante la transferencia o deposición del material, algunas de las técnicas son la deposición de vapor química (CVD) (Al-Ruqeishi et al., 2019) y el método de sol-gel (Demircan et al., 2020), entre otras.

Debido a los diversos métodos de síntesis y variaciones en las condiciones de obtención, se ha encontrado una amplia variedad de morfologías de ZnO (Yue Zhang, 2017), tales como, dimensión cero (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D); descritas a continuación en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Tipos de morfologías del ZnO (Kang et al., 2021).

Tipo	Descripción	Ejemplos
0D	Comprende a los materiales que han entrado en tamaño nanométrico en sus tres dimensiones	Nanopartículas y los puntos cuánticos
1D	Se encuentran los materiales con dos dimensiones en escala nanométrica en un rango de 1-100 nm	Nanobarras, nanotubos, nanocables y nanofibras
2D	Son los materiales de una sola capa	Nanohojas y nanopelículas
3D	Materiales que tienen las tres dimensiones fuera de la nanoescala	Tetrápodos, esferas porosas, erizos y flores

Específicamente, la información relacionada al ZnO recuperado de pilas alcalinas, se describirá a continuación.

1.6.1 ZnO Recuperado de Pilas Alcalinas

Una pila alcalina es una batería primaria, es decir, una batería que una vez utilizada llega a su agotamiento y finalmente es desechada.

Los principales componentes de una pila alcalina son un cátodo compuesto de dióxido de manganeso (MnO_2) y grafito, un ánodo conformado por zinc metálico (Zn), un electrolito de hidróxido de potasio (KOH), un separador de papel, un pasador comúnmente de latón, el cual conduce la electricidad al circuito exterior, y finalmente un recipiente de acero que almacena todos estos componentes (Mukhlis et al., 2021).

En la actualidad existen diversas alternativas para la disposición final de las pilas primarias, algunas de ellas son descritas a continuación (Bernardes et al., 2004).

- a) **Vertedero:** La mayoría de las pilas domésticas, especialmente las primarias, son desechadas en los residuos sólidos urbanos, los cuales son enviados a rellenos sanitarios. Sin embargo, cuando los materiales sólidos están en contacto con un líquido algunos de los componentes presentes en las pilas pueden disolverse e infiltrarse causando contaminación de suelo y de aguas subterráneas.
- b) **Estabilización:** En este proceso se inactivan o se neutralizan algunos de los componentes peligrosos de las pilas con la finalidad de evitar riesgos al medio ambiente. Sin embargo, este método no es muy utilizado debido a los altos costos que involucra.
- c) **Incineración:** Las pilas se eliminan en los residuos sólidos urbanos y se envían a un contenedor de residuos para su posterior combustión. La incineración de pilas puede causar diversas emisiones de elementos tóxicos volátiles provocando la contaminación del aire.
- d) **Reciclaje:** Existen procesos para reciclar metales presentes en las pilas. Los cuales están siendo actualmente estudiados en diferentes partes del mundo para un mejor aprovechamiento de dichos materiales, buscando el énfasis para lograr una economía circular.

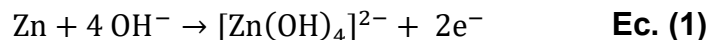
Hoy en día el reciclaje de baterías alcalinas agotadas ($\text{Zn} - \text{MnO}_2$) es de suma importancia, puesto que minimiza riesgos a la salud y la contaminación hacia el medio ambiente, así mismo proporciona beneficios económicos que han sido proyectados debido a la recuperación de materiales valiosos como lo es el ZnO , el Mn y el acero de las carcasas (Deep et al., 2011).

El ZnO resulta de la reacción electroquímica que se lleva a cabo durante la descarga de la pila, en particular en una reacción de oxidación que tiene lugar en el ánodo.

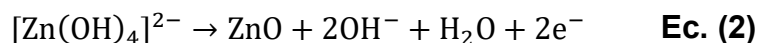
En general la reacción de oxidación-reducción durante la descarga de una pila alcalina se lleva a cabo en dos semirreacciones descritas de la siguiente manera (Zhang & Zhang, 2003).

a) Reacción de Oxidación en el ánodo:

En medios alcalinos, el zinc metálico cambia a un estado de oxidación 2^+ , por lo que, libera dos de sus electrones y forma el ión tetrahidroxizincato (II).

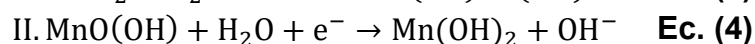


Cuando el electrolito se satura del ión tetrahidroxizincato (II) se descompone en:

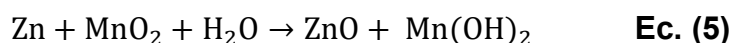


b) Reacción de reducción en el cátodo:

Durante la descarga de la pila el manganeso se reduce de un estado de oxidación de 4^+ a 2^+ en dos etapas. En la primera etapa el manganeso sufre una disminución en su número de oxidación de 4^+ a 3^+ ya que recibe un electrón proveniente de la oxidación del zinc y combinándose con una molécula de agua da como resultado hidróxido de manganeso y libera un ion hidróxido. En la segunda etapa, mientras haya electrones libres provenientes de la oxidación de zinc el manganeso sigue reduciéndose hasta llegar a un estado de oxidación 2^+ convirtiéndose en hidróxido de manganeso (II) y el cual es químicamente más estable.



Por lo tanto, de manera general durante la descarga de una pila alcalina se tiene una reacción redox descrita de la siguiente manera:



La reacción previamente descrita detalla el proceso de la formación de ZnO durante la descarga de una pila alcalina en donde el zinc metálico es transformado a ZnO, sin embargo, el rendimiento de una batería se ve afectado a medida que se descarga limitando significativamente la funcionalidad de los dispositivos electrónicos a los que suministran energía.

Las pilas alcalinas nuevas tipo RL6 tienen un voltaje de 1.5 V y estas se consideran pilas “no buenas” cuando su voltaje cae por debajo de 1.2 V, provocando un mal suministro de energía adecuada a los dispositivos electrónicos (REDWAY, 2024). Aun así, eso no quiere decir que ya no contenga zinc metálico, por lo que es importante realizar el estudio del material anódico y determinar el voltaje mínimo en el cual solo se cuente con la fase de ZnO.

1.7 Compósitos

Un material compuesto o también llamado compuesto, es una mezcla heterogénea de dos o más materiales cuya finalidad se basa en crear materiales con propiedades mejoradas en comparación con las propiedades que ofrece cada material de forma individual (Szeluga et al., 2015).

Los compósitos están constituidos por una fase continua llamada matriz, y una fase discontinua conocida como material reforzante. La matriz puede ser de tipo polimérica, metálica o cerámica, la cual proporcionará transferencia de carga e integridad estructural (Dandekar & Shin, 2012). Los materiales reforzantes suelen ser fibras o partículas, cuya función dentro de la matriz se basa en mejorar las propiedades mecánicas y propiedades tribológicas del sistema (Dandekar & Shin, 2012; Shubhra et al., 2013).

La unión entre el material reforzante y la matriz se crea durante la fase de fabricación del compuesto. Esto tiene una influencia fundamental en las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, antimicrobianas, entre otras, del material final (Gay et al., 2003).

En la actualidad los compósitos tienen diversas aplicaciones en diferentes industrias como la aeroespacial, biomédica, automotriz, entre otras (Hsissou et al., 2021).

Existen varios tipos de compósitos de acuerdo con las posibles configuraciones de los materiales reforzantes, descritos a continuación y esquemáticamente en la **Figura 11** (De T. W. Clyne, 2019).

- a) **Compósitos Particulados:** La fase inmersa en la matriz se compone de partículas con formas esféricas en su mayoría.
- b) **Compósitos Fibrosos:** El material de refuerzo está formado por fibras.
- c) **Compósitos de Monofilamentados:** La fase de refuerzo suele ser un filamento a lo largo de la matriz.
- d) **Compósitos Laminados:** En este tipo de configuración los componentes se encuentran alternados en forma de capas o láminas, y no necesariamente deben de tener el mismo espesor.

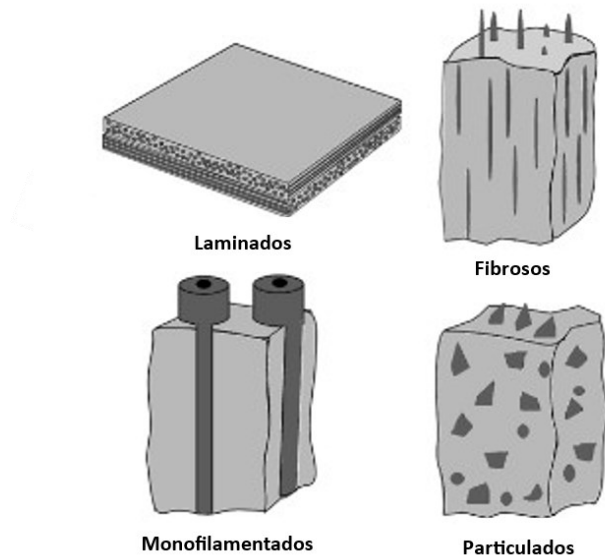


Figura 11. Representación esquemática de diferentes tipos de configuración de refuerzo en los compósitos (De T. W. Clyne, 2019).

1.7.1 Matrices

La matriz en un compósito tiene muchas funciones de entre las cuales destacan mantener unido al material reforzante, transferir la carga a través de la interfaz al material reforzante, entre otras. Los aspectos del compósito, como la rigidez transversal y la resistencia están dominados por la matriz. Además, las propiedades de la matriz determinan las condiciones de servicio del compósitos como el rango de temperatura, resistencia química, resistencia a la abrasión y capacidad de intemperismo. Las matrices poliméricas son las más comunes debido a su facilidad de fabricación y las cuales permiten la elaboración de piezas muy complejas con bajo costo en herramientas y bajos costos de fabricación (Ever, 2017).

Los materiales que pueden conformar la matriz incluyen los siguientes (Ever, 2017; Gay et al., 2003).

- 1) **Matriz polimérica:** Pueden ser resinas termoplásticas como el polipropileno, polifenileno sulfona, poliamida, polieteretercetona entre otras y resinas termoestables como poliésteres, fenólicas, melaminas, siliconas, poliuretanos, epóxicas, etc.
- 2) **Matriz cerámica:** Este tipo de matriz permite el uso de temperaturas altas y algunos ejemplos de estos son el carburo de silicio y óxidos metálicos.

-
- 3) **Matriz metálica:** Esta matriz se conforma de elementos metálicos, aleaciones de aluminio, aleaciones de titanio entre otros.

1.7.2 Materiales de Refuerzo

Hoy en día existen diversos materiales de refuerzo disponibles para ser utilizados en compósitos los cuales pueden ser de tipo orgánicos o inorgánicos (Ever, 2017).

- a) **Inorgánicos:** Pueden ser materiales cerámicos, metálicos y minerales.
- b) **Orgánicos:** Suelen ser fibras como el sisal, cáñamo y el lino.

En este caso en específico se hará énfasis en compósitos poliméricos con partículas cerámicas que corresponden al ZnO.

1.8 Compósitos Poliméricos con ZnO

Debido a que existen diversas oportunidades de aplicación de los compósitos, hoy en día diversos grupos de investigación que se han basado en la síntesis y caracterización en específico de compósitos poliméricos con ZnO, los cuales han resultado con propiedades mejoradas ya sean mecánicas, antimicrobianas, hidrofóbicas, eléctricas entre otras; como se describe a continuación.

Ana Diez Pascual y colaboradores (2014), sintetizaron compósitos biobasados, a partir de aceite de soya epoxidado, nanopolvo de ZnO con un tamaño menor a 100 nm y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) usada como catalizador. Mezclaron el aceite de soya epoxidado con 1, 3,5 y 7 % en peso de ZnO y dispersaron usando un ultrasonificador durante 30 min. Consecutivamente agregaron el catalizador al 3% en peso, desgasificaron, y vertieron la mezcla en moldes de silicona para realizar el curado a 120 °C por 12 h.

Los autores analizaron la estabilidad térmica de los compósitos y del aceite de soya epoxidado por medio de análisis TGA, con la finalidad de comprender la estabilidad térmica de nanorelleno-matriz, y se determinó que los compósitos y el aceite de soya epoxidado presentaron una única etapa de degradación la cual inició alrededor de los 300 °C, y mostró que la tasa máxima de pérdida de peso fue a los 362 °C; además observaron un aumento gradual en las temperaturas de degradación de la matriz incrementando alrededor de 20 y 27 °C, lo cual relacionaron con el aumento de cargas de ZnO.

Con base en los resultados de sus propiedades mecánicas, térmicas y antimicrobianas, en este artículo se sugiere la aplicación de los compósitos como andamios de tejidos blandos. Además, estos compósitos biobasados resultaron ser económicos, respetuosos con el medio ambiente y sencillos de fabricar (Díez & Díez, 2014).

Ana Díez Pascual y Ángel Díez Vicente (2015), elaboraron un compósito a partir de aceite de ricino, quitosano y nanopolvo de ZnO con un tamaño menor a 100 nm. Los nanocompósitos fueron sintetizados mediante un método simple de mezclado y fundición de soluciones. En primer lugar, mezclaron el aceite de ricino con cantidades de quitosano-ZnO con agitación magnética, posteriormente agregaron diisocianato de hexametileno con la finalidad de que reaccionara con el aceite de ricino en presencia de 0.1 % en peso de Sn[Oct]₂ como catalizador y 0.25 % en peso de GLA como agente reticulante.

Luego calentaron a 90 °C y dejaron que la reacción prosiguiera durante 90 min bajo agitación mecánica con un ambiente de nitrógeno para evitar la oxidación de dobles enlaces y evitar la humedad. Finalmente obtuvieron películas nanocompuestas aproximadamente con un espesor de 100 µm, las cuales se mantuvieron en una estufa de vacío a 65 °C durante 5 h y, posteriormente aumentaron la temperatura a 120 °C durante 20 h para promover el curado de los polímeros. Prepararon cuatro nanocompósitos, con contenidos finales de quitosano-ZnO de 1, 2.5, 5 y 7.5 % en peso, respectivamente.

En cuanto a su análisis térmico, determinaron que tanto el aceite de ricino y los compósitos presentan dos etapas de degradación, la primera etapa comienza aproximadamente a los 275 °C y llega a su tasa máxima de pérdida en 335 °C. La segunda etapa comenzó alrededor de 340 °C y llegó a su tasa máxima de pérdida a los 500 °C. En general, las temperaturas máximas de pérdida tanto de la primera y segunda etapa aumentaron considerablemente al aumentar el contenido de quitosano-ZnO, mostrando incrementos de aproximadamente 24 y 26 °C.

De acuerdo con este estudio, concluyeron que estos nanocompósitos pueden ser aplicados como materiales de curación debido a sus propiedades antimicrobianas y mecánicas, Asimismo, resultan ser económicos, no tóxicos, y de fabricación simple y escalable (Díez & Díez, 2015).

Holken y colaboradores (2016), realizaron un compósitos a partir de un poliuretano de dos componentes (diisocianato de hexametileno y tetrakis(3-mercaptopropionato)), ZnO de forma esférica con un tamaño de 300 nm y micropartículas de ZnO en forma de tetrápodos con tamaños de 20 micras longitud de cada brazo, con la finalidad de comparar la relación entre morfologías y matriz. Las cantidades de ZnO en los compósitos fueron de 0, 1, 5 y 10 % en peso. La

mezcla de las partículas se homogenizó mediante agitación manual, posteriormente la mezcla fue desgasificada y se vertió en moldes de silicona para curar a 85 °C durante 24 h.

De acuerdo con el análisis termogravimétrico, los autores determinaron que los compósitos presentaron tres etapas de descomposición y la temperatura de descomposición no fue influenciada por la adición de nano y micropartículas.

Por otra parte, los compósitos con la morfología 3D de tetrápodos de ZnO, mostraron resultados relevantes en cuanto a propiedades mecánicas y pruebas de inmersión, proporcionando un buen punto de partida para la elaboración de recubrimientos antiincrustantes para la industria naviera, teniendo ventajas de ser amigables con el medio ambiente y facilidad para ser aplicables a gran escala (Hölken et al., 2016).

Manawwer Alam y colaboradores (2016), sintetizaron compósitos biobasados de poliuretano a partir de aceite de oliva y nanopartículas de ZnO. Los biocompósitos se sintetizaron mezclando una cantidad del poliuretano y ZnO (0.4, 0.6 y 0.8 % en peso) en un matraz Erlenmeyer, posteriormente calentaron a 28 °C mediante irradiaciones (MW) durante 2 - 3 minutos.

Los compósitos mostraron tres etapas de degradación en su análisis térmico, sin embargo, mostraron incrementos en su estabilidad térmica con la adición de un mayor porcentaje en peso de nanopartículas de ZnO. De acuerdo con este estudio, los autores concluyeron que estos compósitos pueden ser usados como recubrimientos, puesto que presentan un buen desempeño físico-mecánico y brindan protección contra la corrosión en diversos medios corrosivos (Alam et al., 2016).

Zhenyu Zhang y colaboradores (2018), prepararon un compósito utilizando una resina cicloalifática (6105), polvo de ZnO con un tamaño de 5 µm, tetrápodos de ZnO, junto con un endurecedor de anhídrido metil-hexahidroftálico y como catalizador acetilacetato de neodimio (III) trihidratado.

Ellos elaboraron los compósitos mezclando la resina epóxica con el acetilacetato de neodimio (III) trihidratado al 0.1 % en peso, agitando y desgasificando a 80 °C en un matraz de tres bocas, posteriormente enfriaron la mezcla a temperatura ambiente y se prepararon compuestos con diferentes cargas de T-ZnO (10, 20, 30, 40 y 50 % en peso), la dispersión de las partículas la realizaron mediante ultrasonido por 1 h utilizando etanol como disolvente. Posteriormente, colocaron la resina en un vaso de precipitado con agitación mecánica a 80 °C en baño maría para realizar la evaporación del etanol. Consecutivamente agregaron el endurecedor en una relación 100:95, agitando por 20 min y desgasificaron la mezcla durante 10 min. Finalmente, vertieron la mezcla en moldes de acero inoxidable precalentados y las

muestras se curaron a 135 °C durante 2 h, seguido de un postcurado a 165 °C durante 14 h.

Se determinó que la temperatura de transición vítrea de la resina epóxica fue de 191.7 °C mientras que para los compósitos de T-ZnO/epoxi y ZnO/epoxi con 50 % en peso de ZnO fueron 215.7 y 201.9 °C, respectivamente. Estos incrementos se ven relacionados con la diferente geometría del relleno, puesto que los tetrápodos contribuyen a una mejor interacción de relleno-matriz.

Como conclusión, de acuerdo con las caracterizaciones del material estos compósitos resultaron ser prometedores para la electrónica avanzada de acuerdo con su conductividad térmica (Guo et al., 2018).

Por otra parte, Kerli y colaboradores (2021) realizaron un compósito a partir de alcohol polivinílico (PVA) con un peso molecular entre 30000 y 50000 g/mol, 87.7 % de hidrólisis y partículas de óxido de zinc (ZnO) obtenidas mediante un método solvotermal, utilizando como precursor el acetato de zinc dihidratado $[(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O]$, cuyas partículas obtenidas tuvieron un tamaño promedio de 83 nm.

Los compósitos se obtuvieron con diferentes porcentajes de ZnO (5, 10, 15 y 20 % en peso) y un blanco de PVA a los cuales se les realizó un análisis térmico mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para determinar su T_g y T_m .

Los resultados obtenidos en cuanto a las temperaturas de transición vítrea mostraron incrementos de ~87 °C correspondiente al blanco de PVA, hasta ~108 °C perteneciente al compósito con 20 % en peso de ZnO, debido a una buena interacción y dispersión de las partículas de ZnO en la matriz (Kayış et al., 2021).

1.9 Empleo del ZnO recuperado de pilas alcalinas en compositos poliméricos

De acuerdo con la obtención de ZnO resultante del proceso electroquímico de las pilas alcalinas ya descrito, algunos equipos de trabajo han optado por realizar compósitos poliméricos con este ZnO y los cuales han presentado mejoras en sus propiedades mecánicas, hidrofóbicas, térmicas entre otras.

Isaac Lorero y colaboradores (2020), sintetizaron compósitos a partir de Araldite LY 556, ZnO obtenido de pilas alcalinas el cual presentó una morfología conocida como rosas del desierto, con un tamaño de 2-5 micras; ZnO comercial con morfología de barras y un endurecedor de amina aromática denominado XB-3473 en relación 100:23. Los porcentajes de material reforzante fueron 2, 6, 10 y 30 % en peso de ZnO.

El proceso de síntesis de los compósitos lo llevaron a cabo calentando la matriz a 50 °C, adicionando las partículas y realizando la dispersión por medio de agitación manual, posteriormente por sonicación utilizando un sonicador de sonda (7 mm) con un ciclo de 50 Hz y 50 % de amplitud durante 1 h, consecutivamente desgasificaron la mezcla a 80 °C durante 15 min y finalmente vertieron la mezcla en un molde rotatorio para curar a 140 °C durante 8 h. De forma general el compósito que contenía un 30 % en peso de ZnO reciclado, mostró aumentos en su temperatura de transición vítrea (1.4 %), su rigidez (19.2 %) y dureza (82.3 %) indicando que podría ser adecuado para aplicaciones de recubrimiento.

El análisis térmico realizado a los compósitos poliméricos obtenidos mostró un aumento en su T_g teniendo valores más notorios en cargas medias de relleno es decir 5 y 10 % en peso (Lorero et al., 2020).

Por otra parte, el mismo grupo de investigación Isaac Lorero y colaboradores (2022), realizaron compósitos epóxicos a partir de Araldite LY 556 y materiales reforzantes como ZnO recuperado de pilas alcalinas con una morfología de rosas del desierto y un tamaño de 2-3 micras, nanobarras ZnO comercial y nanoesferas de TiO_2 con un tamaño menor a 100 nm, un endurecedor de amina aromática XB-3473 en una relación 100:23, las cargas de material reforzante fueron de 6 y 10 % en peso.

Para una mejor dispersión de las partículas en la matriz polimérica, sonicaron la mezcla a 50 Hz y 50% de amplitud y posteriormente se desgasifico a 80 °C durante 10 min y finalmente se curaron a 140 °C durante 8 h.

Referente al análisis térmico realizado en este estudio se determinó que la adición de partículas como material reforzante indujo a un decremento de la T_g de los compósitos poliméricos, atribuyéndolo al impedimento estérico que causan las nanopartículas las cuales limitan la reacción de curado, por lo que el termoestable forma una red epoxi menos reticulada disminuyendo su T_g .

En este estudio se concluye que la adición de partículas en la matriz polimérica tiene beneficios en su resistencia térmica, rigidez mecánica y resistencia hidrotermal. Además, los resultados con mayor relevancia se observaron en compuestos con ZnO recuperado de pilas alcalinas que presento una morfología 3D denominada rosas del desierto (Lorero et al., 2022).

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2. Técnicas de caracterización

2.1 Análisis Térmicos

El análisis térmico comprende una familia de técnicas de medición que miden la respuesta de un material al ser calentado o enfriado (o, en algunos casos, mantenido isotérmicamente). El objetivo es establecer una conexión entre la temperatura y las propiedades físicas específicas de los materiales (Menczel & Bruce, 2009).

2.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) mide los cambios de energía de una muestra cuando se calienta, enfría o se mantiene a una temperatura constante en un ambiente controlado (Gabbott, 2008). Esta técnica se utiliza en diversas aplicaciones, entre las que se incluyen, determinación de transiciones polimórficas, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, historial térmico, temperatura de cristalización, porcentaje de cristalinidad, estabilidad térmica, efecto de aditivos, identificación de mezclas de polímeros, grado de curado y desnaturalización de proteínas, entre otras (Lukas & Lemaire, 2009).

2.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico (TGA) mide el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura. La muestra es normalmente calentada a una velocidad de calentamiento constante (la denominada medición dinámica). Sin embargo, el programa de temperatura también puede incluir enfriamiento, estancias isotérmicas o una combinación de ellas (Saadatkhan et al., 2020). Para los equipos de TGA comerciales los rangos de temperatura van desde la temperatura ambiente hasta los 1000 °C o más, un límite superior suficiente para aplicaciones de polímeros.

Respecto a la atmósfera controlada, ésta se puede usar en tres modos diferentes: inerte, oxidante y reductora. Comúnmente para una atmósfera inerte se usa un flujo de gas como nitrógeno, argón o helio. Mientras que para una atmósfera oxidante se usan flujos de aire u oxígeno; y para una atmósfera reductora se puede crear con gas de formación (8 - 10% de hidrógeno en nitrógeno). Sin embargo, en polímeros

o compósitos poliméricos rara vez se necesita una atmósfera reductora (Menczel & Bruce, 2009).

Dentro de las aplicaciones de TGA se encuentran las siguientes (Gabbott, 2008):

- Determinación de la descomposición térmica de materiales orgánicos, inorgánicos y sustancias poliméricas.
- Evaporación de constituyentes volátiles, secado, desorción y adsorción de gases, humedad y otras sustancias volátiles.
- Oxidación de metales en atmósfera de aire u oxígeno.
- Degradación oxidativa – térmica de sustancias poliméricas.
- Descomposición de materiales explosivos.
- Reacciones químicas heterogéneas en las que la materia prima se tome de la atmósfera.
- Pirólisis de carbón, petróleo y madera.

2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Se conoce a los rayos X como ondas electromagnéticas de alta energía, caracterizadas por tener una longitud de onda entre 10^{-3} y 10 nm. Desde su descubrimiento en 1895 por Wilhelm Conrad Roentgen, ha permitido importantes innovaciones en todas las disciplinas científicas, entre ellas, la ciencia de materiales (Epp, 2016). Debido a la interacción de los rayos X con la materia, mediante esta técnica, se puede revelar información sobre los materiales, incluida la estructura cristalina, la transición de fase, la calidad cristalina, la orientación y la tensión interna (Lee, 2016).

Este método se basa en la difracción de rayos X cuando estos interactúan con los planos atómicos de una muestra, posteriormente, las ondas difractadas se detectan y se analizan de acuerdo con el ángulo y energía. La interpretación geométrica fue proporcionada por W. L. Bragg (Lee, 2016). La **Figura 12** ilustra la configuración geométrica necesaria para la difracción y la Ley de Bragg.

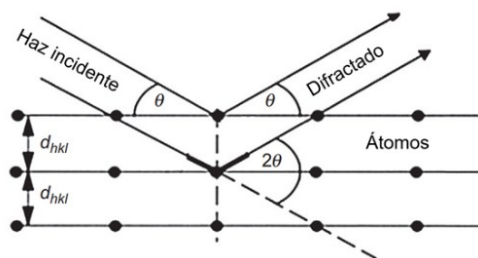


Figura 12. Condición geométrica para la difracción de planos reticulares (Lee, 2016).

Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde, n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda del haz incidente en nm, d_{hkl} es la separación de la red en nm y θ el ángulo del haz difractado en grados (Epp, 2016).

En un material policristalino, sin textura y con granos finos, se produce difracción para cada plano y dirección de la red que satisfaga la ley de Bragg en el caso de interferencias constructivas. Sin embargo, como los materiales siempre contienen imperfecciones, la distribución de intensidad de la señal difractada por la familia de planos (hkl) puede alterarse por la influencia de distintos factores. Por lo que, generalmente la simetría de un cristal determina las anulaciones de interferencias, resultando en diferentes patrones de difracción. Finalmente, los datos de difracción obtenidos mediante DRX se representan como una distribución de intensidad en función del ángulo 2θ (Epp, 2016).

2.3. Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica suele ser una técnica básica e importante en la caracterización de materiales, ya que determina la morfología y composición elemental de los diversos tipos de materiales que son utilizados en numerosas aplicaciones. En las siguientes secciones se describe brevemente el fundamento general de la Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía por Dispersión de Energía de Electrones, las cuales se emplearán en este proyecto para la caracterización morfológica y elemental del ZnO recuperado de pilas alcalinas y los composites poliméricos.

2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización que permite obtener imágenes aumentadas, las cuales proporcionan el tamaño, forma, composición, cristalografía y otras propiedades físicas y químicas de una muestra (Goldstein et al., 2018). El principio de la técnica se basa en enfocar un haz de electrones en un punto y escanear secuencialmente a través de la muestra y, tras un proceso de sincronización, se crea una imagen cuyas dimensiones/distribución de píxeles depende del patrón de

escaneo elegido. Las energías típicas de los electrones se encuentran entre 1 a 30 keV (Inkson, 2016).

Existe una variedad de mecanismos mediante los cuales los electrones interactúan con la materia, que se aprovechan en la microscopía electrónica para generar una serie de señales que se recogen y se utilizan para formar una imagen de la muestra.

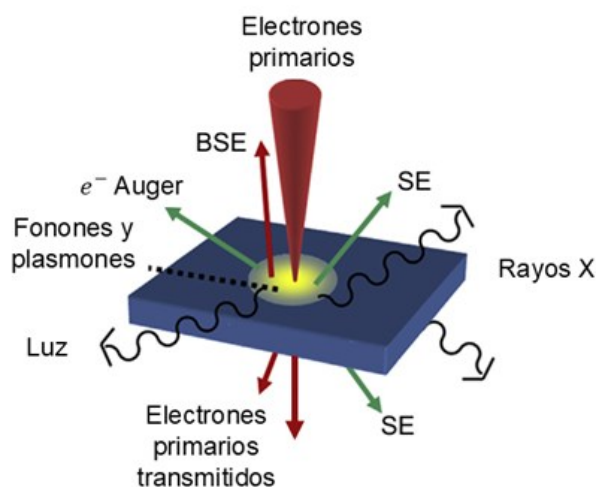


Figura 13. Interacción de los electrones primarios entrantes con una muestra: señales útiles generadas por interacciones electrón-materia en una muestra delgada (Inkson, 2016).

En la **Figura 13**, se muestra esquemáticamente la interacción de los electrones con la muestra. Donde se puede observar la emisión de electrones de la fuente, denominados electrones primarios, que proporcionan energía a los electrones atómicos de la muestra que luego pueden liberarse como electrones secundarios (SE), siendo éstos los que se recolectan de cada punto de la muestra para formar imágenes volumétricas 3D y proporcionan información superficial de la muestra (Akhtar et al., 2018). Además, la interacción de electrones con la muestra genera electrones Auger, rayos X característicos, fonones y plasmones y electrones retrodispersados (BSE). Estos últimos son particularmente útiles en la creación de imágenes 2D, ya que, emergen de la muestra con una fracción de su energía incidente intacta después de experimentar dispersión y desviación por los campos eléctricos de los átomos en la muestra (Goldstein et al., 2018).

2.3.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, a veces también llamada EDX o Análisis de Rayos X de Energía Dispersiva) es la herramienta de análisis químico más utilizada en los análisis de caracterización (Ngo, 1999). Se utiliza para detectar la composición elemental de una sustancia mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido. Por medio de esta técnica se pueden detectar elementos que poseen un número atómico mayor que el boro a una concentración de al menos el 0.1 % (Abd Mutalib et al., 2017). El principio de la técnica se basa en la detección de los rayos X característicos generados en la microscopía electrónica de barrido durante la interacción de los electrones primarios con la materia.

En la **Figura 14**, se observa el proceso característico de generación de rayos X, el cual se inicia con la emisión de un electrón de la capa interna para formar una vacancia. Desde este estado excitado, un electrón de la capa superior cae a la vacancia de la capa interna. Se genera un rayo X con una energía igual a la diferencia entre las energías de la capa de electrones. Los rayos X se generan en la mayor parte del volumen de interacción del haz de electrones con la muestra.

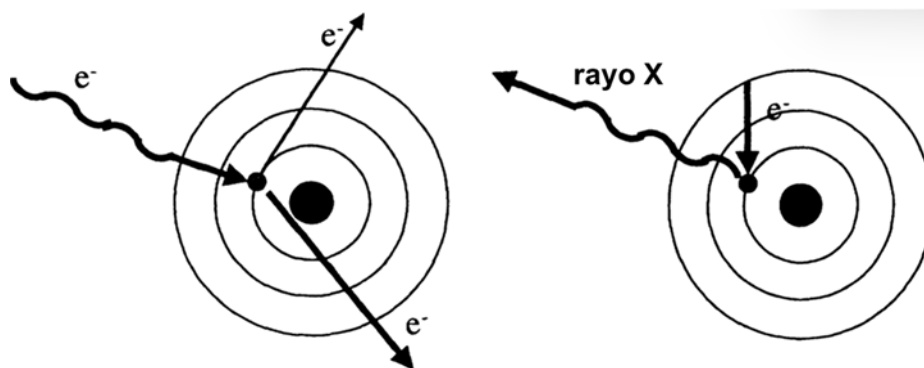


Figura 14. Generación de rayos X: generación de la vacancia (izquierda) y ocupación de la vacancia desde una capa superior con la generación de rayos X (derecha) (Ngo, 1999).

Mediante esta técnica se produce un espectro de rayos X, el cual proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa, lo que permite identificar qué elementos están presentes en la muestra y la cantidad de cada elemento (Girão et al., 2017).

2.4. Espectroscopías Vibracionales

La Espectroscopía vibracional comprende diversas técnicas, de las que destacan infrarrojo medio (IR, mid-infrared), infrarrojo cercano (near-IR), y espectroscopía Raman. Tanto la Espectroscopía de infrarrojo medio, como la Espectroscopía Raman proporcionan información sobre las vibraciones fundamentales que definen la estructura molecular de las muestras (Larkin, 2011).

Tanto la espectroscopía IR y Raman proporcionan bandas vibracionales que se caracterizan por su energía, su polaridad o polarizabilidad y el ambiente químico de los enlaces. Por lo que los espectros Raman e IR proporcionan una “huella digital” específica para cada molécula. Las frecuencias de las vibracionales moleculares dependen de la masa atómica, estructura geométrica y la fuerza de sus enlaces químicos. Los espectros resultantes proporcionan información sobre la estructura molecular, su dinámica y el ambiente químico de las moléculas en una muestra (Larkin, 2011).

Se considera que la espectroscopía IR y Raman son técnicas complementarias, debido a que los modos vibracionales pueden ser activos únicamente en una de ellas, aunque también pueden ser activos en ambas técnicas.

Generalmente, en las espectroscopías vibracionales, el movimiento molecular que resulta de las vibraciones de las moléculas se describe mediante los grados de libertad internos. Cuya regla general es $3n - 6$ para moléculas lineales y $3n - 5$ para moléculas no lineales. Los grados de libertad internos de una molécula definen a “ n ” como el número de átomos en ella y en la cual cada átomo tiene tres grados de libertad de movimiento en direcciones x, y y z , lo que da como resultado $3n$ grados de libertad de movimiento. Aquí, tres de estos grados son traslación, mientras que tres describen rotaciones. Los $3n - 6$ grados restantes son movimientos que cambian las distancias interatómicas o en los ángulos de enlace (Larkin, 2011).

2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

A diferencia de las espectroscopías ultravioleta y visible, que requieren mayores niveles de energía para las transiciones electrónicas, la espectroscopía IR aprovecha las absorbancias energéticas más pequeñas que se producen entre los estados vibratorios y rotacionales de la molécula (Tyner & Francis, 2017).

Mediante la espectroscopía de infrarrojo se estudia la interacción de la luz infrarroja con la materia. Cuando la radiación infrarroja interactúa con la materia, ésta puede ser absorbida, causando que los enlaces químicos vibren (Smith, 1999).

En la **Figura 15**, se muestran los tipos de vibraciones moleculares que se clasifican en estiramiento y flexión. La vibración de estiramiento implica un cambio constante en la distancia entre dos átomos. En comparación el movimiento de flexión se refiere a un cambio angular entre dos enlaces. Los movimientos de flexión se dividen en cuatro tipos: tijereo, balanceo, aleteo y torsión (Tyner & Francis, 2017).

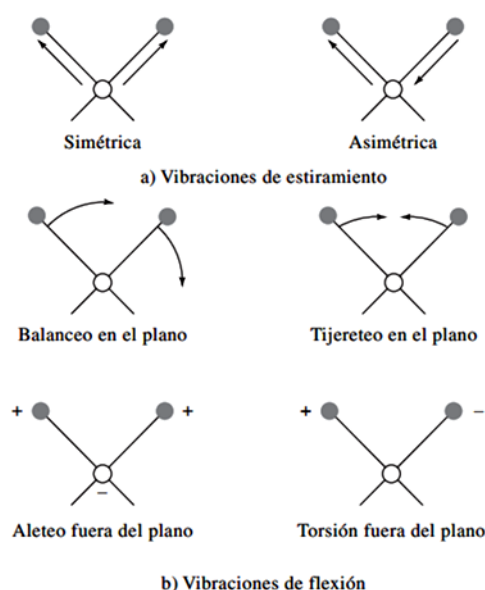


Figura 15. Tipos de vibraciones moleculares (Skoog et al., 2008).

Cada tipo de vibración y rotación moleculares, al absorber energía en distintas frecuencias de la región infrarroja, generan espectros únicos para cada tipo de molécula (Larkin, 2011). Solo aquellas cuyo movimiento molecular varía durante su vibración y rotación son capaces de absorber radiación. Por lo tanto, las moléculas homonucleares, como O₂, N₂ o Cl₂, no muestran actividad en IR puesto que no se presentan tal cambio dipolar (Smith, 1999). De acuerdo con el modelo de oscilador armónico de la mecánica clásica, la frecuencia clásica para una molécula diatómica se define como:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$

Ec. (7)

Donde K es la constante de fuerza en dinas/cm y m_1 y m_2 son las masas en gramos y n está en ciclos por segundo.

Considerando que en la espectroscopia vibracional se emplean las unidades de número de onda, la expresión anterior queda de la siguiente forma:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde $\bar{\nu}$ está en cm^{-1} y c es la velocidad de la luz en cm/s .

Si las masas se expresan en unidades de masa atómica unificada (u) y la constante de fuerza se expresa en milidinas/Ångstrom, entonces:

$$\bar{\nu} = 1303 \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde $1303 = [(N_a \times 10^5)^{1/2} / 2\pi c]$ y N_a es el número de Avogadro ($6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$).

Esta expresión muestra que la frecuencia observada de un oscilador diatómico es una función de la constante de fuerza K , que es una función de la energía de enlace de un enlace de dos átomos; y las masas atómicas de los dos átomos involucrados en la vibración.

2.4.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica analítica que mide los modos de energía vibracional de una muestra empleando la luz dispersada; esto se logra irradiando la muestra con una fuente intensa de radiación monocromática, normalmente en la parte visible del espectro (Colthup et al., 1975). A continuación, se analiza lo que ocurre durante la interacción de la luz con la materia.

Cuando la luz interactúa con la materia, los fotones que la componen pueden ser absorbidos o dispersados, o pueden no interactuar con el material y pasar directamente a través de él. En la **Figura 16**, se esquematiza este proceso.

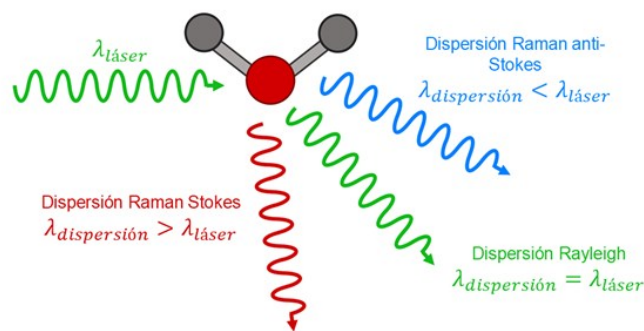


Figura 16. Procesos de dispersión que pueden ocurrir cuando la luz interactúa con una molécula (Edinburgh Instruments, 2021).

Cuando la luz se dispersa por una molécula, el campo electromagnético oscilante de un fotón induce una polarización de la nube de electrones que deja a la molécula en un estado de energía mayor y la energía del fotón se transfiere a la molécula, lo que consiste en un estado de corta duración denominado “estado virtual”. El estado virtual no es estable y el fotón se vuelve a emitir casi inmediatamente, como luz dispersa; donde la energía de la molécula no cambia después de la interacción con el fotón y la longitud de onda del fotón dispersado que es igual a la del fotón incidente. Este es el proceso dominante y se denomina dispersión elástica o dispersión de Rayleigh (Smith & Dent, 2004a).

En un evento mucho menos común (aproximadamente 1 en 10 millones de fotones) ocurre la dispersión Raman, que es un proceso de dispersión inelástica con una transferencia de energía entre la molécula y el fotón dispersado. Si la molécula gana energía del fotón durante la dispersión (excitada a un nivel vibracional más alto), entonces el fotón dispersado pierde energía y su longitud de onda aumenta, lo que se denomina dispersión Raman Stokes. Si la dispersión no sigue la regla general se le llama dispersión Raman anti-Stokes. No obstante, la dispersión Raman Stokes es más intensa que la anti-Stokes, por esta razón, en la espectroscopía Raman la dispersión Raman Stokes es la que se mide (Smith & Dent, 2004b).

De forma general, la espectroscopía Raman es un proceso de dispersión inelástica en el que los fonones activos Raman de la muestra alteran la frecuencia de los fotones incidentes. De esta manera, un espectro Raman es un gráfico de la intensidad de la luz dispersada con el cambio de la frecuencia. La posición de una señal Raman mide directamente la frecuencia del fonón correspondiente (Debdulal & Alex, 2010).

2.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia (FL)

La Espectroscopía de Fotoluminiscencia es una técnica muy útil para analizar y caracterizar materiales sólidos como aislantes, semiconductores, materiales orgánicos e inorgánicos en los cuales ocurren procesos ópticos al estimularlos con radiación. La Espectroscopía de Fotoluminiscencia es considerada una técnica no destructiva y muy sensitiva (Gilliland, 1997).

Previamente a la descripción del mecanismo de fotoluminiscencia, es importante definir el término de luminiscencia, la cual puede ser intrínseca y/o extrínseca. La luminiscencia intrínseca ocurre cuando el material es puro y la luminiscencia una propiedad inherente a la estructura electrónica del material y, cuando es extrínseca, se debe a la incorporación de impurezas o defectos que modifican su estructura electrónica original. En general, la luminiscencia es comúnmente clasificada en fluorescencia y fosforescencia (Shionoya, 1998).

La fluorescencia se refiere a la emisión de un material bajo un estímulo de radiación ultravioleta o visible, cuya duración de la emisión es relativamente corta entre 10^{-6} y 10^{-12} s, mientras que la fosforescencia dura más tiempo (segundos, minutos, horas, días, etc.) aun cuando se haya interrumpido la estimulación ultravioleta o visible y, en ocasiones, esta fosforescencia difiere con el color de la fluorescencia original durante la estimulación (Wang et al., 2012)

Una vez aclarados esos dos términos se describirá el mecanismo de la fotoluminiscencia, al cual se le conoce como un proceso mecánico cuántico en el que un fotón es absorbido por un material transfiriendo su energía a un electrón que se encuentra en estado fundamental y el cual es transferido a un estado excitado.

Si existen múltiples estados de excitación, como en las moléculas orgánicas, entonces los electrones excitados se relajan rápidamente de forma no radiativa a los estados excitados más bajos provocando vibraciones moleculares en moléculas o emitiendo fonones en sólidos en orden de picosegundos, lo que se denomina termalización. Posteriormente, los electrones se recombinan radiativamente al estado fundamental emitiendo fotones, a lo cual se le denomina FL. Por lo tanto, los fotones absorbidos suelen tener mayor energía que los fotones emitidos; esta energía se denomina desplazamiento de Stokes (Aoki, 2012). Este proceso se ilustra en la **Figura 17**.

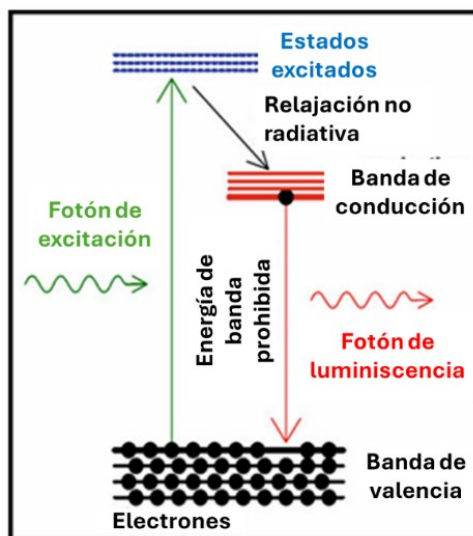


Figura 17. Proceso de Fotoluminiscencia (Aoki, 2012).

Esta propiedad óptica es comúnmente medida en un espectrofluorómetro que consta de dos espectrómetros: uno de iluminación y otro de análisis. Primero, la muestra se ilumina intensamente con un haz de luz con cierta longitud de onda la que producirá la luminiscencia de la muestra. Posteriormente, el espectro de la emisión fluorescente se obtiene escaneando con el espectrómetro de análisis, dando como resultado un espectro que se conforma por un espectro de excitación y emisión como se muestra en la **Figura 18** (Wang et al., 2012)

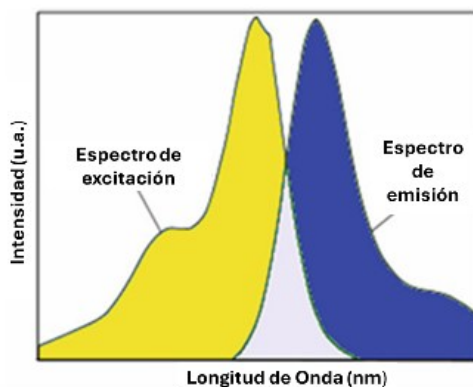


Figura 18. Espectros genéricos de excitación y emisión (Wang et al., 2012)

Comúnmente, en los espectros de fluorescencia se describen empleando la unidad de longitud de onda en nanómetros (nm). Los colores del espectro visible pueden descomponerse en valores aproximados de longitud de onda, los cuales se denotan en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Colores del espectro visible de acuerdo con la longitud de onda.

Color	Longitud de Onda (nm)
Violeta - Índigo	400 - 450
Azul - Aqua	450 - 500
Verde	500 - 570
Amarillo - Naranja	570 - 610
Rojo	610 – 750

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

3.- Hipótesis, Objetivos y Justificación

3.1 Hipótesis

La adición de partículas de ZnO recuperado de pilas alcalinas en el aceite de linaza epoxidado para la formación de compósitos poliméricos obtenidos por termocurado, modificará las propiedades térmicas (T_g y T_{10}) de la matriz polimérica de aceite de linaza epoxidado.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Obtener compósitos poliméricos de aceite de linaza epoxidado y ZnO recuperado de pilas alcalinas, mediante termocurado, así como su caracterización térmica y espectroscópica.

3.2.2 Objetivos específicos

Caracterizar la estructura, morfología y pureza del ZnO recuperado de pilas alcalinas gastadas mediante las técnicas de caracterización: DSC, DRX, MEB-EDS Espectroscopia Raman y de Fotoluminiscencia.

Determinar por DSC la curva de reticulación de la dispersión de aceite de linaza epoxidado y ZnO para establecer las respectivas temperaturas y tiempos de máximo curado.

Caracterizar las propiedades térmicas (T_g y T_{10}) y fotoluminiscentes del polímero de ALE y de los compósitos poliméricos ALE-ZnO.

3.3 Justificación

El ZnO ha sido y sigue siendo un material de suma importancia para la síntesis de muchos materiales ya que es un material no tóxico, estable químicamente y posee propiedades intrínsecas de las que sobresalen sus propiedades catalíticas, eléctricas, ópticas y antimicrobianas y el cual ha sido estudiado a nano y microescala (Da Silva et al., 2019; Sun et al., 2016; Tereshchenko et al., 2016; Wisz et al., 2017). Asimismo, hoy en día existen diversos métodos físicos y químicos para la síntesis de partículas de ZnO los cuales proporcionan una amplia variedad de tipos de morfologías como barras, erizos, tetrápodos, entre otras (Mishra & Adelung, 2018; Nandi & Major, 2017; Taheri et al., 2017; Wang et al., 2016).

No obstante, otra forma de obtención de ZnO es mediante el reciclaje a partir de pilas alcalinas (Zn-MnO₂) gastadas de desecho, el cual se obtiene a partir de la oxidación del zinc metálico durante la descarga de estas y las cuales son comúnmente desechadas a la basura provocando daños al medio ambiente. Sin embargo, representan una valiosa fuente de materiales mediante el proceso de reciclaje, así mismo reduciendo el impacto ambiental, promoviendo la economía circular y creando una interesante oportunidad de obtención de ZnO de alta pureza. A pesar de esto, los métodos empleados actualmente se basan en procesos hidro y pirometalúrgicos que demandan un alto consumo energético y el uso de reactivos químicos (Cebriano et al., 2017).

Por otra parte, la síntesis de nuevos compósitos que se basan en matrices poliméricas biobasadas reforzadas con partículas de ZnO ha generado un gran interés debido a que su costo es relativamente bajo, son amigables con el ambiente y pueden ser escalables fácilmente, además, pueden ofrecer una amplia variedad de propiedades entre las que destacan sus propiedades térmicas, mecánicas, hidrofóbicas y antimicrobianas, entre otras. Asimismo, tienen una gran diversidad de aplicaciones con resultados prometedores como recubrimientos hidrofóbicos, anticorrosivos, materiales sustitutos de tejidos blandos y materiales antimicrobianos, etc (Alam et al., 2016; Díez & Díez 2014, 2015).

Es por ello que en este proyecto se recuperará el ZnO de pilas alcalinas agotadas mediante un método sencillo y libre del uso de reactivos químicos contribuyendo al cuidado del medio ambiente, así como el estudio de su uso para la formación de compósitos poliméricos a partir de aceite de linaza epoxidado (ALE) mediante termocurado, realizando su caracterizaciones térmicas, Fotoluminiscencia entre otras, logrando así crear compósitos poliméricos con ZnO de forma más sostenible. Además, de tener un punto de partida para futuros estudios en los que se tendría un panorama acerca del efecto que causa la adición de ZnO recuperado de pilas alcalinas sobre la matriz polimérica del aceite de linaza epoxidado.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍAS

4.- Metodologías

Esta sección comprende las metodologías llevadas a cabo en la realización de este proyecto, la **Figura 19** muestra los diagramas de las metodologías realizadas tanto para la recuperación y lavado de ZnO de pilas alcalinas gastadas, así como la síntesis de los compósitos poliméricos de ALE-ZnO, posteriormente se describe a detalle cada una de ellas.

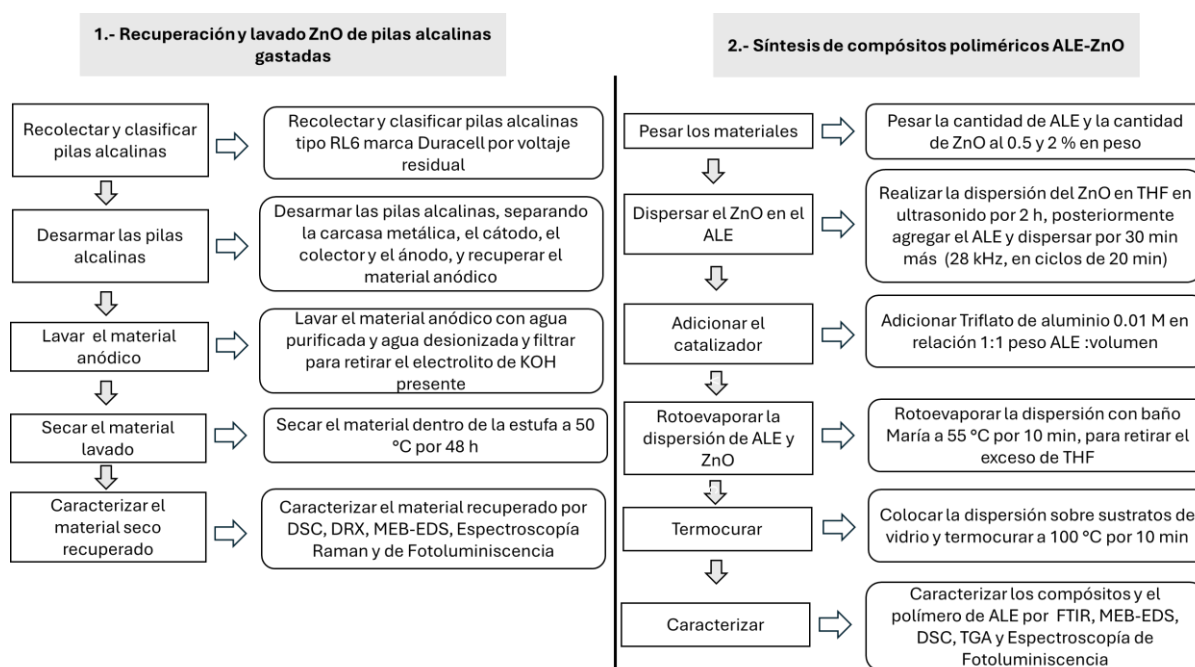


Figura 19. Diagramas de las metodologías llevadas a cabo.

4.1 Recuperación y lavado de ZnO de pilas alcalinas gastadas.

En esta sección se presenta de forma detallada la lista de materiales, reactivos y equipos que fueron utilizados, así como la metodología empleada para la recuperación y lavado de ZnO de las pilas alcalinas gastadas con diferente voltaje residual.

4.1.1 Materiales y Reactivos

- Pilas alcalinas ($\text{MnO}_2\text{-Zn}$) tipo LR6, marca Duracell: Las pilas se recolectaron del centro de acopio del Laboratorio de Investigación de Materiales Avanzados (LIDMA), UAEMEX.
- Multímetro digital STEREN, modelo MUL-600.
- Pinzas de corte.
- Segueta.
- Tornillo de banco.
- Pinzas de disección.
- Vaso de precipitado de 1 L.
- Colador de aluminio para pintura.
- Barra de agitación magnética de 9 cm.
- Papel pH, pHDrion.
- Vidrio de reloj.
- Mortero de porcelana con pistilo
- Balanza electrónica, Velab 220 g.
- Estufa incubadora, Blue M.
- Barco de cuarzo.
- Tubo de cuarzo.
- Horno tubular, CARBOLITE
- Agua purificada comercial, marca ePura®.
- Agua desionizada.
- Zinc en polvo <150 μm , 99.995 % de pureza, Sigma Aldrich.

4.1.2 Equipos Utilizados

El ZnO recuperado de las pilas gastadas se caracterizó por medio de DSC, DRX, MEB-EDS, Espectroscopía Raman y de Fotoluminiscencia en las instalaciones del Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), ubicado en el campus el Rosedal de la Facultad de Química de la UAEMEX, así como en el Tecnológico de estudios Superiores de Jocotitlán (TESJo) y en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav).

-
- **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC):** Los análisis se realizaron en un analizador térmico simultáneo PerkinElmer (STA 8000), en un rango de temperatura de 300 a 500 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min, y flujo de nitrógeno de 20 mL/min.
 - **Difracción de Rayos X (DRX):** Los análisis se realizaron en un difractómetro Bruker (D8DISCOVER) con radiación CuK α (1.54 Å). Las condiciones de operación fueron 30 kV y 30 mA, en un intervalo en 2θ de 10 a 80°, con un tiempo de medición de 1 s e incrementos de 0.15°.
 - **Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (MEB-EDS).** El análisis morfológico y elemental se realizó en un microscopio electrónico de barrido, marca JEOL (JSM-IT100) acoplado a una microsonda de rayos X para el análisis elemental. El voltaje de aceleración fue de 20 kV en modo de electrones secundarios con una distancia de trabajo de 11 mm, las micrografías se obtuvieron con magnificaciones de 5000 y 10000. El análisis elemental semicuantitativo se llevó a cabo por triplicado en cada muestra, por lo que se reportarán valores promedio.

Previamente al análisis, las muestras se recubrieron con oro mediante sputtering agar auto (Sputter Coater 108A), durante treinta segundos, usando un blanco de oro de 99.99 % de pureza (57 x 0.1 mm).

- **Espectroscopía Raman:** Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un equipo HORIBA (XploRA PLUS), con una excitación láser de 532 nm y una potencia del 10 %, con un tiempo de adquisición de 10 s y 60 acumulaciones en un intervalo de 200 a 800 cm⁻¹.
- **Fotoluminiscencia (FL):** Las mediciones de fotoluminiscencia se llevaron a cabo a temperatura ambiente empleando un láser HeCd Kimmon de 5 mW como fuente de excitación. La emisión de fotoluminiscencia se analizó empleando un monocromador de 27.5 cm de distancia focal equipado con un fotomultiplicador Hamamatsu. La configuración de fotoluminiscencia controlada por ordenador empleó la técnica Lock-in para medir.
- **Oxidación térmica:** Se sintetizó una muestra de ZnO mediante la oxidación térmica de zinc metálico (99.995 % de pureza), el cual se colocó sobre un barco de cuarzo dentro de un tubo de cuarzo en un horno tubular. La oxidación térmica se realizó a 900 °C por 9 h a condiciones atmosféricas.

4.1.3 Metodología Experimental

En esta sección se presenta de forma detallada la metodología empleada para la recuperación y lavado de ZnO de las pilas alcalinas.

Se recolectaron pilas alcalinas tipo LR6 a las cuales se les midió el voltaje con un multímetro digital y se clasificaron por voltaje residual promedio de 1.5, 1.3, 1.22, 1.06, 0.924, 0.783, 0.270 y 0.030 V.

Para recuperar el material contenido en el ánodo se procedió de la siguiente manera: se retiró la cubierta plástica que poseen utilizando unas pinzas. Posteriormente, se retiró la cubierta metálica realizando dos cortes, uno longitudinal al eje de la pila y uno transversal en el extremo del polo negativo de la pila utilizando un tornillo de banco para fijarlas y una segueta para realizar los cortes. Una vez realizados los cortes, la carcasa metálica se retiró con unas pinzas. Las partes restantes de la pila se separaron utilizando unas pinzas de disección. Asimismo, se retiró la membrana que contiene el material del ánodo con extremo cuidado con la finalidad de no contaminar el material que conforma al ánodo.

Una vez recolectado el material de los ánodos se retiró el electrolito de KOH mediante procesos de lavado con agua purificada y agua desionizada descritos de la siguiente manera. El material se colocó en un vaso de precipitado de 1 L con 800 mL de agua purificada y agitación magnética durante 1 h, posteriormente se filtró la suspensión en el colador de aluminio y se midió el pH de la solución residual con papel pH, el cual tuvo un pH alcalino (11-14) debido a la disolución del KOH en el agua. Se lavó y se filtró tres veces más el material recuperado con la misma cantidad de agua y tiempo de agitación magnética. Los dos primeros lavados se realizaron con agua purificada y en el tercer lavado se utilizó agua desionizada, en el cual se obtuvo un pH de la solución residual neutro (pH= 7).

El material húmedo obtenido se pesó sobre un vidrio de reloj y se secó dentro de la estufa a una temperatura de 50 °C por 48 h. Posteriormente, el material obtenido se retiró de la estufa y se trituyó en el mortero. Finalmente, el material obtenido se caracterizó mediante DSC, DRX, MEB-EDS, Espectroscopía Raman y de Fotoluminiscencia.

En la **Figura 20** se presenta el diagrama general del proceso de recuperación y lavado de ZnO de pilas alcalinas tipo LR6.



Figura 20. Proceso general de recuperación y lavado de partículas de Zn/ZnO de pilas alcalinas tipo LR6.

4.2 Síntesis de compósitos poliméricos ALE-ZnO

A continuación, se enlistarán los materiales y reactivos usados para la síntesis del polímero de ALE y de los compósitos de ALE-ZnO, así como los equipos usados para su caracterización y la metodología de síntesis descrita de manera detallada.

4.2.1 Materiales y Reactivos

- Aceite de linaza epoxidado (Número de epóxidos de 6.7; P.M. 1102 g/mol).
- Catalizador Triflato de Aluminio $(CF_3SO_3)_3Al$, 99.9 %; Sigma Aldrich.
- ZnO recuperado de baterías alcalinas (~0.700 V).
- Matraz de ebullición de 50 mL con junta 24/40, Pyrex.
- Tetrahydrofurano ≥ 99.9 %, Sigma Aldrich.
- Espátula de cuchara.

-
- Papel aluminio.
 - Película autoadherible.
 - Jeringas (1 mL).
 - Sustratos de vidrio (2 x 2.5 cm).
 - Sonicador 28X, ULTRASONIK.
 - Estufa incubadora, Blue M.
 - Rotoevaporador R200, BUCHI.

4.2.2 Equipos Utilizados

El polímero de ALE y los compósitos poliméricos de ALE-ZnO fueron caracterizados por FTIR-HART, MEB-EDS, DSC-TGA y Espectroscopía de Fotoluminiscencia en las instalaciones del Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), ubicado en el campus el Rosedal de la Facultad de Química de la UAEMEX, así como en el Tecnológico de estudios Superiores de Jocotitlán (TESJo) y en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav).

- **Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-HART).** Se utilizó un espectrómetro FTIR-HART marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21, con una ventana espectral de $4000 - 560 \text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos en el modo Absorbancia.
- **Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (MEB-EDS).** El mapeo elemental se realizó en un microscopio electrónico de barrido, marca JEOL (JSM-IT100) acoplado a una microsonda de rayos X para el análisis elemental. El voltaje de aceleración fue de 20 kV en modo de electrones secundarios con una distancia de trabajo de 12 mm con magnificaciones de 100X.

Previamente al análisis, las muestras se recubrieron con oro mediante sputtering agar auto (Sputter Coater 108A), durante 30 segundos, usando un blanco de oro de 99.99 % de pureza (57 x 0.1 mm).

La metodología de preparación de las muestras se presenta a detalle en la sección de **ANEXOS**.

- **Termogravimetría (TGA).** Los análisis se realizaron en un analizador térmico simultáneo PerkinElmer (STA 8000), en un rango de temperatura de 30 a 650

°C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min, y flujo de nitrógeno de 20 mL/min.

- **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).** Los análisis se realizaron en un Calorímetro TA Instruments Discovery 250, con atmosfera de nitrógeno. A las muestras se les aplicaron dos etapas de calentamiento de -70 a 80 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. En la primera etapa se borró el historial térmico y la temperatura de transición vítrea fue obtenida de la segunda etapa de calentamiento.
- **Fotoluminiscencia (FL):** Las mediciones de fotoluminiscencia se llevaron a cabo a temperatura ambiente empleando un láser HeCd Kimmon de 5 mW como fuente de excitación. La emisión de fotoluminiscencia se analizó empleando un monocromador de 27.5 cm de distancia focal equipado con un fotomultiplicador Hamamatsu. La configuración de fotoluminiscencia controlada por ordenador empleó la técnica Lock-in para medir.

4.2.3 Metodología Experimental

En este apartado se describe de manera detallada la metodología llevada a cabo en la síntesis del polímero de ALE y de los compósitos poliméricos de ALE-ZnO cuyos porcentajes de ZnO adicionados fueron 0.5 y 2 % en peso.

Se pesó la cantidad de ZnO (0.5 o 2 % en peso, según sea el caso) y se colocó dentro de un matraz de bola de 50 mL, posteriormente se adicionaron 10 mL de THF. El matraz se colocó dentro del sonicador en el cual se realizó la dispersión del ZnO en el disolvente durante un tiempo total de 2 h en ciclos de 20 min con una frecuencia de 28 kHz. Transcurrido este tiempo se añadió la cantidad de ALE (0.5 g) en el matraz de bola de 50 mL, y se realizó la dispersión de ALE-ZnO en THF durante ultrasonido por 30 min más a una frecuencia de 28 kHz.

Una vez finalizadas las 2.5 h de dispersión total se adicionó el catalizador Triflato de aluminio 0.01 M con una jeringa en relación 1:1 ALE-TFA (peso: volumen) y se rotoevaporó el exceso de disolvente con baño María a 55 °C durante 10 min. Inmediatamente la dispersión se colocó en sustratos de vidrio y se ingresaron a la estufa a 100 °C por 10 min para su termocurado. Finalmente, el polímero de ALE y los compósitos ALE-ZnO se caracterizaron por medio de FTIR, MEB-EDS, DSC, TGA y Espectroscopia de Fotoluminiscencia.

La **Figura 21** muestra el diagrama experimental en forma general de la formación del polímero de ALE y de los compósitos poliméricos de ALE-ZnO.

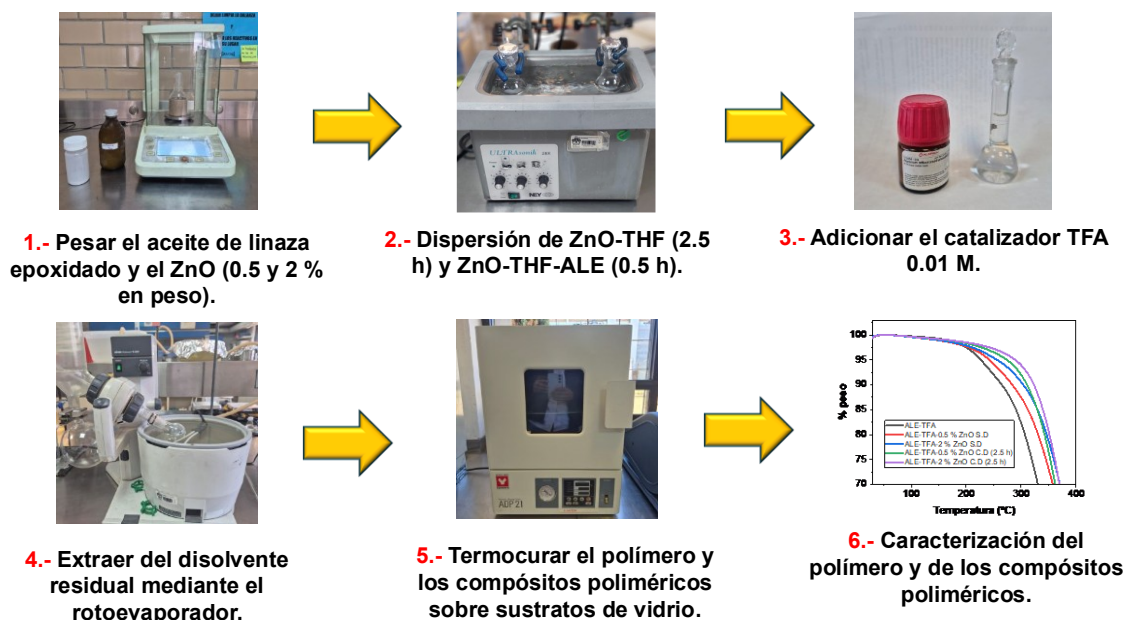


Figura 21. Proceso general de la síntesis del polímero de ALE y compósitos poliméricos ALE-ZnO.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.- Discusión de resultados

Este capítulo contiene el análisis de resultados de cada una de las caracterizaciones que se llevaron a cabo en relación con la recuperación de ZnO de pilas alcalinas gastadas, así como las caracterizaciones realizadas al polímero de ALE y a los compósitos poliméricos de ALE-ZnO.

5.1 Caracterización del ZnO recuperado de pilas alcalinas gastadas.

5.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Los análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido se realizaron con la finalidad de determinar el voltaje mínimo de las pilas gastadas en donde ya no se tuviera presente la fase de zinc metálico y solo se contará con la fase de ZnO. Por lo que se realizó un seguimiento del pico endotérmico asociado a la temperatura de fusión del zinc metálico respecto al voltaje residual de las pilas, comenzando con un voltaje de 1.5 V, que corresponde al punto en el cual el material recuperado del ánodo consiste únicamente de zinc metálico.

En primer lugar, en la **Figura 22** se muestra la curva calorimétrica correspondiente al zinc metálico comercial (99.995 % de pureza), el cual se usó como muestra comparativa. En esta curva se puede observar un pico endotérmico a una temperatura de 423 °C correspondiente a la temperatura de fusión del zinc metálico.

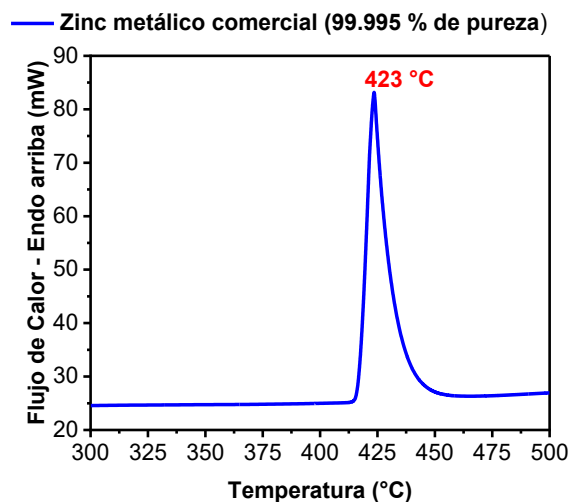


Figura 22. Curva calorimétrica que muestra el pico endotérmico correspondiente a la temperatura de fusión de zinc metálico comercial (pureza del 99.995 %).

Posteriormente, en la **Figura 23** se presentan las curvas calorimétricas del material obtenido de los ánodos de pilas con diferente voltaje residual. En las cuales se puede observar un pico endotérmico a una temperatura promedio de 420 °C, correspondiente a la temperatura de fusión del zinc metálico. Si bien, esta temperatura no corresponde a la temperatura de fusión que presentó el zinc metálico comercial, esta se encuentra dentro del intervalo reportado en literatura atribuido a la temperatura de fusión del zinc (Bantikatta et al., 2019; Noohi et al., 2022; Strutynski et al., 2021).

Por otro lado, se observa una tendencia decreciente del pico endotérmico a medida que disminuye el voltaje residual de las pilas, hasta alcanzar un voltaje residual promedio de 0.783 V e inferiores, donde ya no se aprecia este pico endotérmico asociado a la temperatura de fusión del zinc metálico.

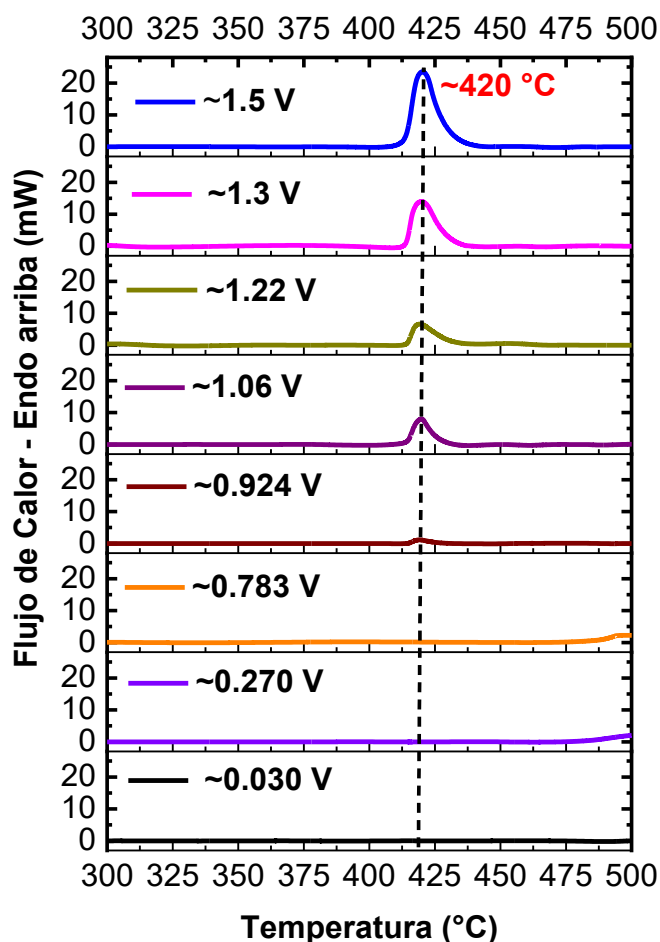


Figura 23. Curvas calorimétricas del material obtenido de los ánodos de pilas alcalinas tipo RL6 con diferente voltaje residual.

De acuerdo con los resultados presentados en las curvas calorimétricas obtenidas mediante DSC, se determinó que en un intervalo de 1.5 – 0.924 V se tiene presente la fase de zinc metálico, evidenciada por el pico endotérmico correspondiente a la temperatura de fusión del zinc. Mientras que el material recuperado de los ánodos de pilas con voltajes iguales a 0.783 V e inferiores no presentan el pico endotérmico atribuido a la temperatura de fusión del zinc metálico, por lo que se concluye que únicamente se obtiene tiene la fase de óxido de zinc.

5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX).

Los análisis de Difracción de Rayos X se utilizaron para determinar las fases cristalinas del material recuperado de los ánodos de pilas con diferente voltaje residual, además de complementar los resultados obtenidos por DSC.

La **Figura 24** muestra dos difractogramas, en primer lugar, el difractograma (a) pertenece a la muestra de zinc comercial (99.995 % de pureza) usada como muestra comparativa mientras que el difractograma (b) pertenece al material recuperado del ánodo de una pila de 1.5 V.

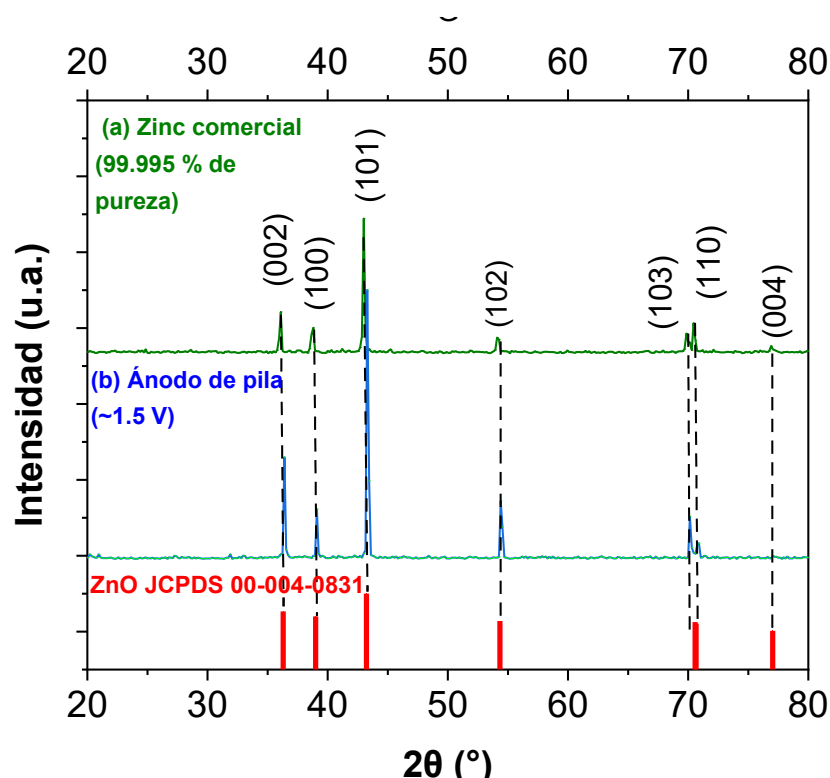


Figura 24. Difractogramas (a) zinc comercial (99.995 % de pureza), (b) material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 1.5 V.

Ambos difractogramas presentan siete picos de difracción en 2θ denotados en la **Tabla 4**. Los picos cristalinos corresponden a los planos cristalinos de zinc metálico (002), (100), (101), (102), (103), (110) y (004) de acuerdo con el JCPDS (00-004-0831). Cabe resaltar que el material recuperado no presenta picos cristalinos de otro material ya sea por residuos del proceso de recuperación o algún otro elemento contenido en las pilas.

Tabla 4. Ubicación de picos cristalinos en 2θ .

Ubicación de Picos de Difracción							
Planos Cristalinos (hkl)	(002)	(100)	(101)	(102)	(103)	(110)	(004)
Zn Comercial (99.995 % de pureza)	36.10	38.80	43.00	54.10	69.85	70.45	76.90
Material recuperado del ánodo de una pila de ~1.5 V	36.40	39.10	43.30	54.40	70.15	70.90	77.05

Por otra parte, en la **Figura 25** se presentan cuatro difractogramas, los cuales pertenecen al material recuperado de los ánodos de pilas con voltajes residuales (c) 1.3 V, (d) 1.22 V, (e) 1.06 V y (f) 0.924 V. De acuerdo con los patrones de difracción en el intervalo de 1.3 V – 0.924 V se tiene una mezcla de fases de zinc metálico y óxido de zinc, ya que se observa la presencia de picos cristalinos correspondientes a ambas fases, las cuales se denotan en los difractogramas con los símbolos (•) y (*) respectivamente. Cabe señalar que el material recuperado de los ánodos de pilas con voltajes residuales de 1.06 V y 0.924 V presentan muy pocas trazas de la fase de zinc debido a la baja intensidad de los picos cristalinos, lo cual se corrobora con los resultados de DSC donde se muestra que el pico endotérmico correspondiente a la temperatura de fusión del zinc metálico es de baja intensidad en comparación con el pico endotérmico del material recuperado de los ánodos de pilas con voltajes superiores.

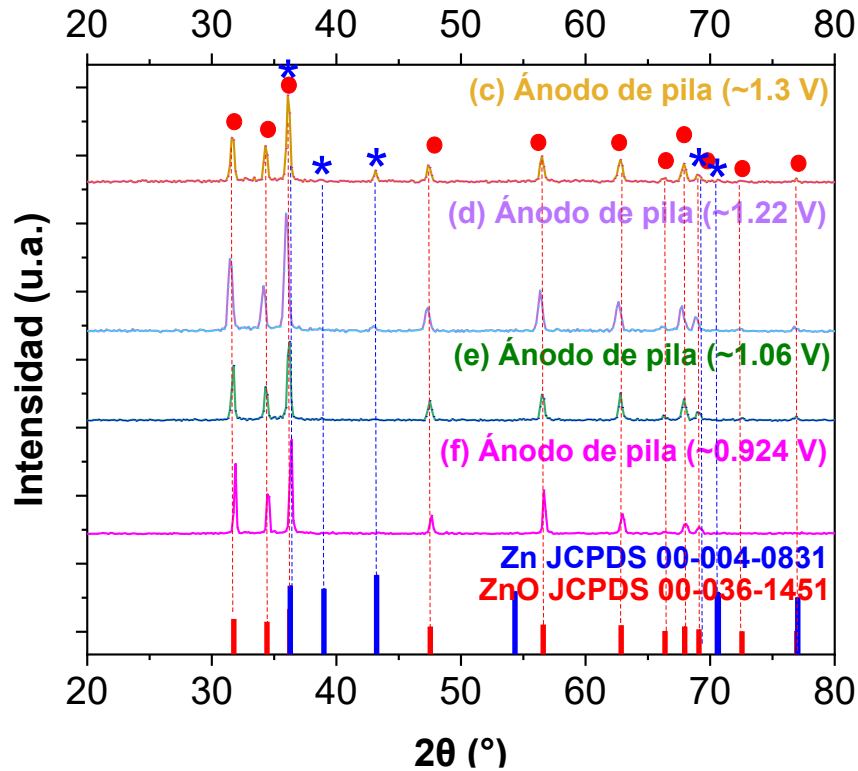


Figura 25. Difractogramas del material anódico recuperado de pilas con diferente voltaje residual (c) 1.3 V, (d) 1.22 V, (e) 1.06 V y (f) 0.924 V.

A continuación, se muestra la **Figura 26** que corresponde al difractograma (g) de la muestra de ZnO que fue sintetizada mediante oxidación térmica de polvo zinc (99.995 % de pureza) a una temperatura de 900 °C por un periodo nueve horas y la cual se usó de forma comparativa. El patrón de difracción muestra 11 picos cristalinos en 2θ denotados en la **Tabla 5** cuyos planos cristalinos son (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202), respectivamente, mostrando la estructura de wurtzita hexagonal correspondiente al óxido de zinc en concordancia con el JCPDS (00-036-1451).

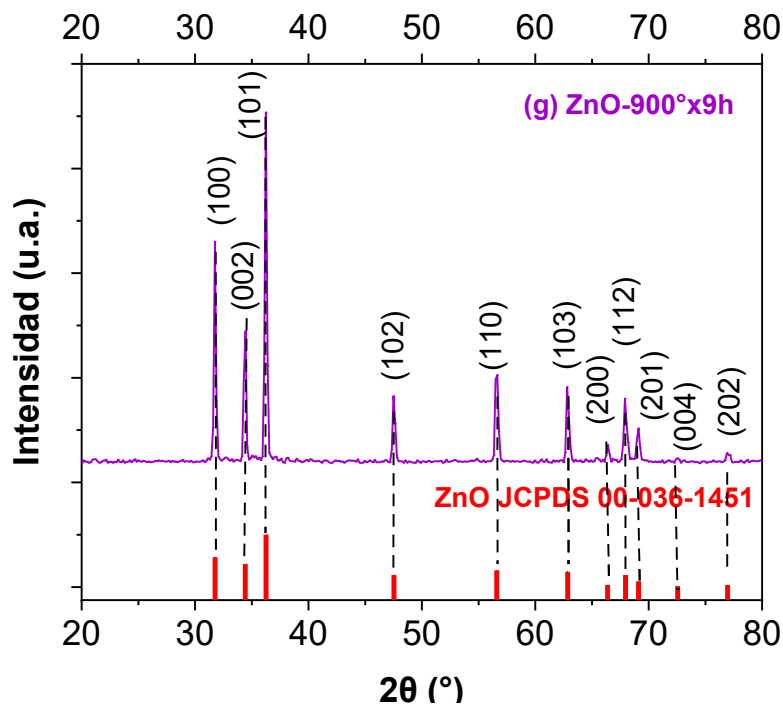


Figura 26. Difractograma correspondiente a la muestra de ZnO obtenida por oxidación térmica por un periodo de 9 h a 900 °C.

Finalmente, se muestra la **Figura 27** que contiene los difractogramas (h), (i), (j) que pertenecen al material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.783, 0.270 y 0.030 V, respectivamente. Los patrones de difracción mostraron la estructura típica de wurtzita hexagonal correspondiente al óxido de zinc, los picos cristalinos ubicados en 2θ se muestran en la **Tabla 5** cuyos planos cristalinos son (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202), respectivamente, en concordancia con el JCPDS (00-036-1451), y en los cuales no se observan trazas de zinc metálico o alguna otra fase cristalina.

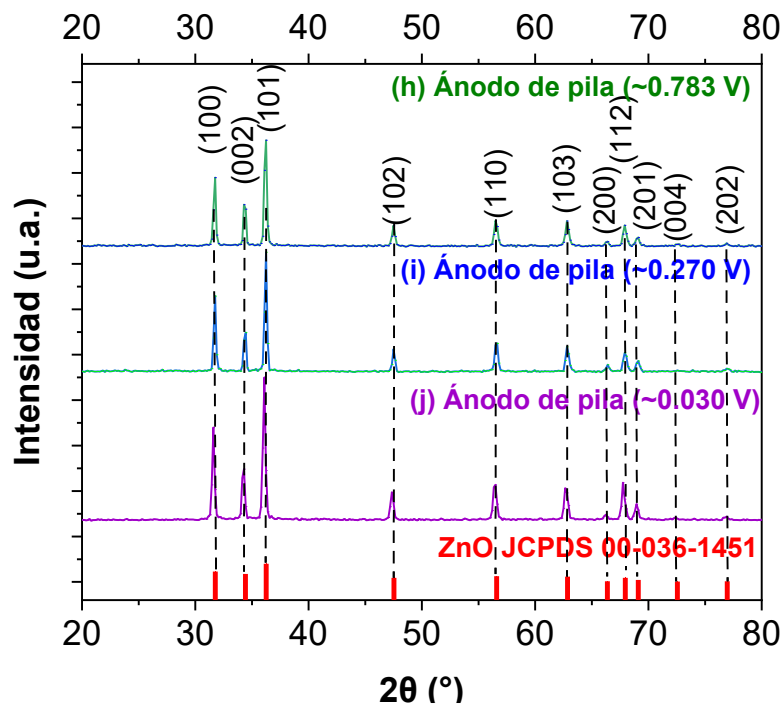


Figura 27. Difractogramas del material anódico recuperado de pilas con diferente voltaje residual (h) 0.783 V, (i) 0.270 V y (j) 0.030 V.

En la **Tabla 5** se denota la ubicación de los picos cristalinos en 2θ de las muestras mencionadas anteriormente que corresponden a la fase de ZnO.

Tabla 5. Ubicación de los picos cristalinos en 2θ de las muestras de ZnO obtenido por oxidación térmica y el material anódico de voltajes de 0.783, 0.270 y 0.030 V.

Ubicación de Picos de Difracción				
Planos Cristalinos (hkl)	ZnO 900°C x 9 h	Ánodo de pila ~0.783 V	Ánodo de pila ~0.270 V	Ánodo de pila ~0.030 V
(100)	31.75	31.75	31.75	31.60
(002)	34.45	34.30	34.45	34.30
(101)	36.25	36.25	36.25	36.10
(102)	47.50	47.50	47.50	47.35
(110)	56.65	56.50	56.65	56.50

(103)	62.80	62.80	62.80	62.65
(200)	66.40	66.40	66.40	66.25
(112)	67.90	67.90	67.90	67.75
(201)	69.10	69.10	69.10	68.95
(004)	72.55	72.70	72.55	72.40
(202)	76.90	76.90	76.90	76.90

Asimismo, por medio de DRX fue posible determinar diversos parámetros estructurales de las muestras obtenidas de los ánodos de pilas y las muestras que fueron utilizadas de forma comparativa, las cuales fueron indexadas con fases correspondientes de zinc metálico y óxido de zinc. Los parámetros que se determinaron fueron las constantes de red a y c , así como el radio c/a , volumen de celda, tamaño de cristalito, densidad de dislocación, microdeformación y distancias Interplanares.

De acuerdo con la ley de Bragg (Bantikatta et al., 2019; Manikandan et al., 2018; Sahai & Goswami, 2014).

$$n * \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ec. (10)}$$

Donde n es el orden de la reflexión, λ es la radiación $\text{CuK}\alpha$ y d es la distancia interplanar. Para la estructura hexagonal correspondiente al ZnO , d está relacionado con las constantes de red a , c y los índices de Miller (h,k,l) mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec. (11)}$$

Por lo tanto, las constantes de red a y c para los planos (100) y (002), respectivamente, se calculan por medio de las siguientes expresiones

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \quad \text{Ec. (12)}$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \quad \text{Ec. (13)}$$

El tamaño promedio de cristal se obtuvo mediante la ecuación de Sherrer descrita de la siguiente manera:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. (14)}$$

Donde β corresponde al FWHM (Full Width at Half Maximum, Anchura a media altura), K es la constante de forma (0.9), λ es la radiación de $\text{CuK}\alpha$ y finalmente θ es el ángulo de difracción. La densidad de dislocación (δ) fue calculada por medio de la siguiente expresión:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{Ec. (15)}$$

Donde, D es el tamaño promedio del cristal. La microdeformación se calculó mediante:

$$\varepsilon = \frac{\beta_{(hkl)}}{4 \tan \theta} \quad \text{Ec. (16)}$$

El volumen de celda se determinó mediante la siguiente expresión

$$V = 0.866 a^2 c \quad \text{Ec. (17)}$$

En la **Tabla 6** se muestran los parámetros estructurales que fueron determinados, asimismo, se denotan algunos valores de forma comparativa de las cartas de difracción de zinc metálico JCPDS (00-004-0831) y óxido de zinc JCPDS (00-036-1451). Los parámetros de red a , c , c/a , y volumen de celda presentan valores similares a los reportados en las cartas de difracción. Mientras que, para el tamaño de cristalito, densidad de dislocación y microdeformación fueron obtenidos a partir del ensanchamiento de los picos de difracción en donde se observó una variación entre las muestras analizadas en el nivel de defectos estructurales.

Tabla 6. Parámetros estructurales de las muestras de Zn y ZnO.

Parámetros Estructurales							
Muestras	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	D (nm)	Densidad de Dislocación $\delta \times 10^{-4}$ (nm ⁻²)	Microdeformación $\epsilon \times 10^{-4}$
JCPDS 00-004-0831 Zn	2.665	4.947	1.8562	30.43	-	-	-
Zinc 99.995%	2.67	4.97	1.85	30.83	46.80	6.67	19.70
Ánodo de pila (~1.5 V)	2.65	4.93	1.85	30.14	55.70	4.94	16.80
JCPDS 00-036-1451 ZnO	3.249	5.206	1.602	47.62	-	-	-
ZnO-900 °C x 9h	3.25	5.20	1.59	47.58	47.50	8.14	22.50
Ánodo de pila (~0.783 V)	3.25	5.22	1.60	47.78	39.2	9.41	24.10
Ánodo de pila (~0.270 V)	3.25	5.20	1.59	47.58	37.0	10.38	24.50
Ánodo de pila (~0.030 V)	3.26	5.22	1.59	48.22	38.4	10.30	25.10

A continuación, en la **Tabla 7**, se tienen las distancias Interplanares de las muestras de zinc comercial (99.995 % de pureza) y del material recuperado del ánodo con un voltaje promedio de 1.5 V en el cual la única fase presente es la de zinc metálico, estos valores tienen concordancia con valores ya reportados, sin embargo, las

pequeñas variaciones pueden ser debido a las condiciones experimentales y/o instrumentales y no necesariamente implican cambios estructurales en el material.

Tabla 7. Distancias Interplanares de las muestras de Zn.

Distancias Interplanares (Å)							
Planos Cristalinos (hkl)	(002)	(100)	(101)	(102)	(103)	(110)	(004)
Zn Comercial (99.995 % de pureza)	2.48	2.31	2.10	1.69	1.34	1.33	1.24
Material recuperado del ánodo de una pila de ~1.5 V	2.46	2.30	2.08	1.68	1.33	1.32	1.23

En la **Tabla 8** se muestran las distancias Interplanares de la muestra de óxido de zinc obtenido por la oxidación térmica de zinc metálico a 900 °C por 9 h, y de las muestras obtenidas de los ánodos de pilas con voltajes residuales promedio de 0.783, 0.270 y 0.030 V que corresponden únicamente a la fase de ZnO. Las cuales de igual manera tienen concordancia con valores ya reportados y cuyas variaciones no necesariamente corresponden a cambios estructurales si no, a condiciones experimentales y/o instrumentales.

Tabla 8. Distancias Interplanares de las muestras de ZnO.

Distancias Interplanares (Å)				
Planos Cristalinos (hkl)	ZnO 900°C x 9 h	Ánodo de pila ~0.783 V	Ánodo de pila ~0.270 V	Ánodo de pila ~0.030 V
(100)	2.81	2.81	2.81	2.82
(002)	2.60	2.61	2.60	2.61
(101)	2.47	2.47	2.47	2.48

(102)	1.91	1.91	1.91	1.91
(110)	1.62	1.62	1.62	1.63
(103)	1.47	1.48	1.47	1.48
(200)	1.40	1.40	1.40	1.41
(112)	1.37	1.37	1.37	1.38
(201)	1.35	1.35	1.35	1.36
(004)	1.30	1.30	1.30	1.30
(202)	1.23	1.23	1.23	1.24

De acuerdo con los resultados de DRX se determinó que el material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje promedio de 1.5 V corresponde únicamente a la fase de zinc metálico de acuerdo con la carta de difracción JCPDS (00-004-0831), a diferencia del material recuperado de los ánodos de pilas gastadas en un intervalo de 1.3 – 0.924 V el cual presenta una mezcla de fases de zinc y de óxido de zinc de acuerdo con los patrones de difracción. Finalmente, el material recuperado de los ánodos de pilas con voltajes promedio de 0.783 V e inferiores mostraron la típica estructura wurtzita hexagonal correspondiente al óxido de zinc de acuerdo con la carta de difracción JCPDS (00-036-1451). Además, los parámetros estructurales muestran resultados similares a los de las cartas de difracción empleadas en la indexación lo que indica una alta cristalinidad del material recuperado.

5.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (MEB-EDS).

Los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva se realizaron con la finalidad de visualizar la morfología y determinar la composición elemental de las muestras de zinc comercial (99.995 % de pureza), óxido de zinc obtenido por oxidación térmica a 900 °C por un periodo de 9 h y las muestras obtenidas de los ánodos de pilas con diferente voltaje residual. Cabe recalcar que los valores reportados en las tablas de los análisis de composición elemental son el promedio de tres mediciones que se realizaron, sin embargo, en **ANEXOS** se agrega un espectro de rayos X de energía dispersiva, así como también una tabla de composición elemental, ambos obtenidos directamente el equipo de medición.

En primer lugar, en la **Figura 28** se muestran las micrografías que corresponden a la muestra de zinc comercial (99.995 % de pureza). En ellas se puede observar que el zinc comercial presenta una morfología tipo hojuelas no bien definidas con un tamaño promedio de 0.69 micras, además de que se presentan aglomerados de las mismas.

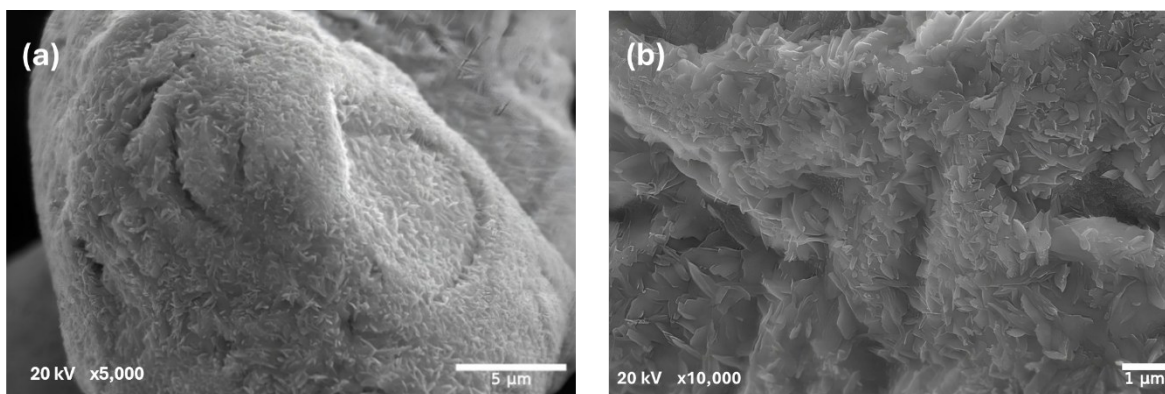


Figura 28. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliificaciones de zinc metálico comercial (99.995 % de pureza).

La **Tabla 9** que se muestra a continuación contiene los datos obtenidos del análisis elemental en donde los únicos elementos determinados fueron zinc y oxígeno cuya relación atómica es 2:1, la presencia de estos elementos indica que el zinc metálico presenta una capa superficial de ZnO debido a la oxidación natural.

Tabla 9. Análisis elemental de la muestra de zinc metálico comercial (99.995 % de pureza).

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno	10.69	32.38
Zinc	89.30	67.61

En segundo lugar, la **Figura 29** corresponde a la muestra de ZnO el cual fue obtenido por oxidación térmica a 900 °C por un periodo de 9 h. Estas micrografías a excepción de todas las demás fueron obtenidas con ampliificaciones de 1500 y 4500 X debido al tamaño que presentaba la morfología de ZnO. En estas micrografías se observan estructuras conocidas como tetrápodos los cuales se componen de un núcleo central y del cual emergen cuatro brazos, además de que se pueden observar otras estructuras no bien definidas que pueden ser resultado de transformaciones incompletas de algunos tetrápodos. Los brazos de los tetrápodos se pueden observar rectos y alargados con una forma prismática que

llegan a superar 30 micras de longitud, sin embargo, su tamaño promedio es de 18 micras, mientras que su diámetro es de un tamaño promedio de 0.98 micras.

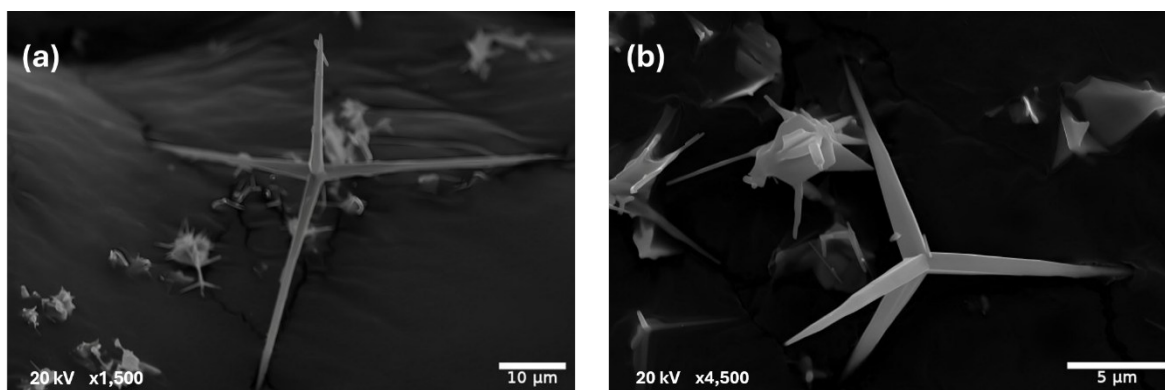


Figura 29. Micrografías a 1500 (a) y 4500 (b) ampliaciones de ZnO obtenido por oxidación térmica por un periodo de 900 °C por 9 h.

La **Tabla 10** muestra los datos de su composición elemental donde se terminaron elementos de zinc y oxígeno, correspondientes al ZnO con una relación atómica cercana de 1:1.

Tabla 10. Análisis elemental de la muestra de ZnO obtenida por oxidación térmica.

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno	18.08	47.40
Zinc	81.91	52.59

Consecuentemente se mostrarán los resultados que corresponden al material obtenido de los ánodos de pilas con diferente voltaje residual.

En la **Figura 30** se presentan las micrografías correspondientes al material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje residual promedio de 1.5 V, el cual contiene únicamente zinc metálico de acuerdo con los DRX. En las micrografías se pueden observar partículas de formas tetraédricas irregulares con distintos tamaños, sin embargo, el tamaño promedio es de 1.96 micras.

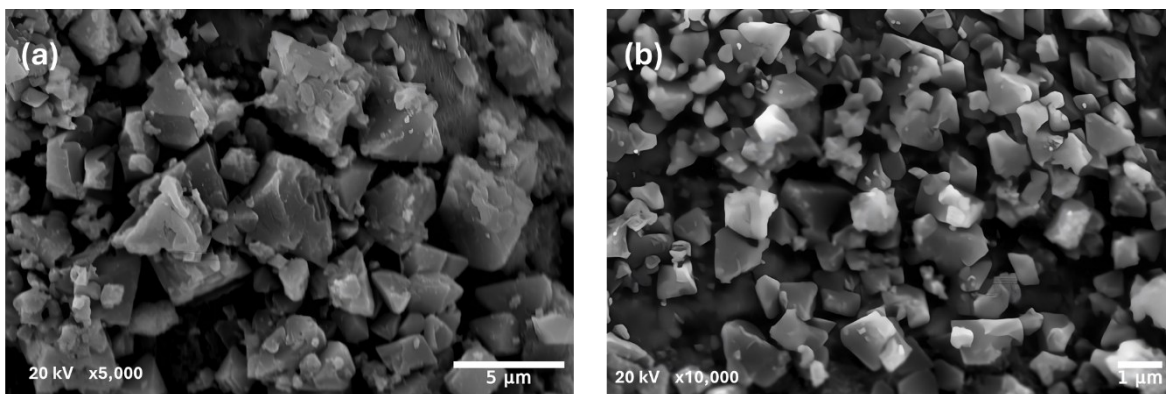


Figura 30. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 1.5 V.

La **Tabla 11** muestra el análisis elemental semicuantitativo en donde los elementos que se identificaron únicamente fueron zinc y oxígeno con una relación atómica cercana de 1:1 debido a la oxidación natural del Zn y no mostró trazas de algún otro elemento.

Tabla 11. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 1.5 V.

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno	16.16	42.50
Zinc	79.11	57.32

Las siguientes micrografías en la **Figura 31**, muestran la morfología del material obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual promedio de 1.3 V y en las cuales se puede observar un cambio de morfología en comparación con el material recuperado de los ánodos de pila con un voltaje promedio de 1.5 V. En estas se observan partículas aglomeradas en forma de barras irregulares. Además, los perfiles a lo largo de las barras son irregulares, ya que muestran secciones más anchas en las partes centrales que en la parte de los extremos. Estas barras tienen una longitud promedio de 1.44 micras y un diámetro promedio de 0.28 micras.

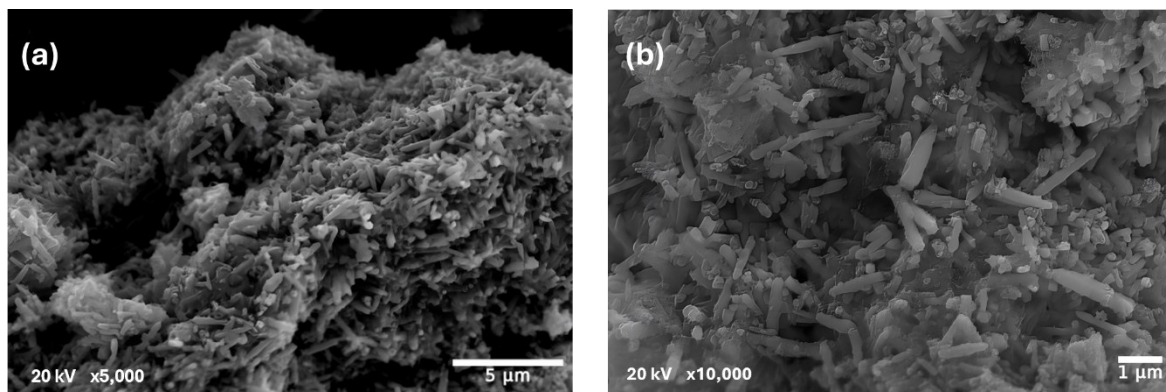


Figura 31. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 1.3 V.

A continuación, en la **Tabla 12** se presenta el análisis elemental semicuantitativo en donde los elementos que se determinaron únicamente fueron zinc y oxígeno con una relación atómica de 0.5:1 y no mostró trazas de algún otro elemento.

Tabla 12. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 1.3 V.

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno	33.45	66.87
Zinc	67.01	33.12

En la **Figuras 32a y 32b** se muestran las micrografías pertenecientes al material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 1.22 V, en las cuales se pueden observar aglomerados de partículas con forma de barras irregulares, teniendo una longitud promedio de 3.38 micras y un diámetro de 0.72 micras. Los perfiles a lo largo de las barras muestran irregularidades estando más anchas de ciertas partes que de otras.

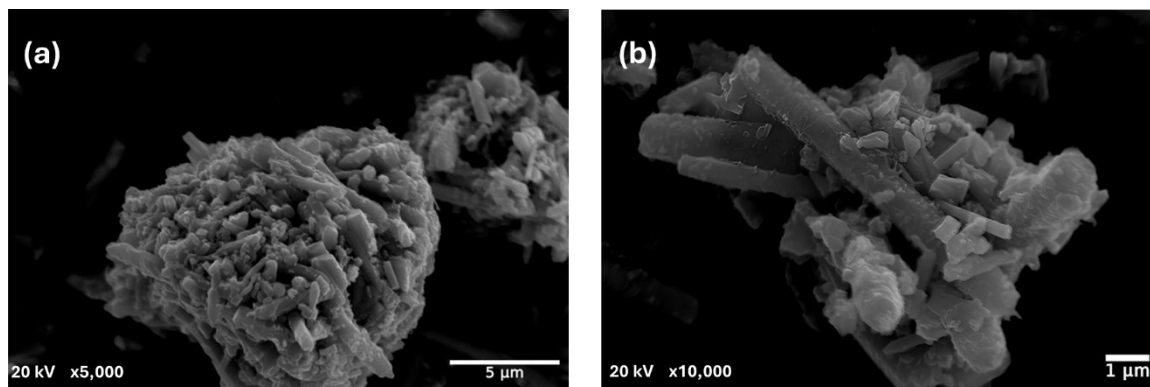


Figura 32. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 1.22 V.

En la **Tabla 13** se denota el análisis elemental semicuantitativo en donde los elementos que se determinaron únicamente fueron zinc y oxígeno con una relación atómica cercana de 1:1 y no mostró trazas de algún otro elemento.

Tabla 13. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 1.22 V.

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno	19.10	48.89
Zinc	80.0	51.10

A continuación, se muestra la **Figura 33** que corresponde a las micrografías obtenidas de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 1.06 V, en las que se observa que el material se encuentra de forma aglomerada cuyas partículas mantienen la forma de barras irregulares con una longitud promedio de 1.84 micras y diámetros promedio de 0.46 micras.

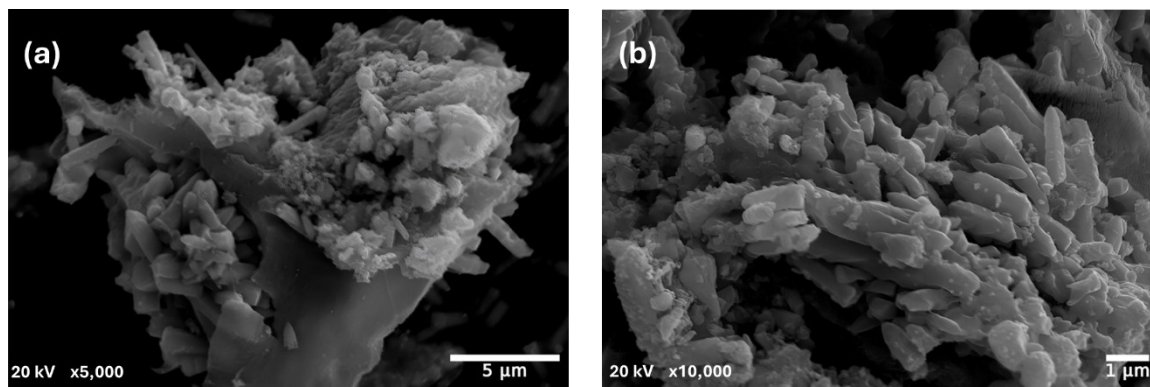


Figura 33. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 1.06 V.

La **Tabla 14** muestra el análisis elemental semicuantitativo en donde los elementos que se determinaron únicamente fueron zinc y oxígeno con una relación atómica de 1:1 sin mostrar trazas de algún otro elemento.

Tabla 14. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 1.06 V.

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno	20.45	49.24
Zinc	79.54	50.75

La **Figura 34** corresponde a las micrografías del material obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual promedio de 0.924 V. El material se encuentra de forma aglomerada y se observan morfologías en forma de barras con una longitud promedio de 1.52 micras y un diámetro promedio de 0.33 micras. Además, se puede observar que algunas de las barras presentan una sección transversal hexagonal irregular. El perfil a lo largo de las barras es irregular teniendo las partes centrales más anchas que en los extremos.

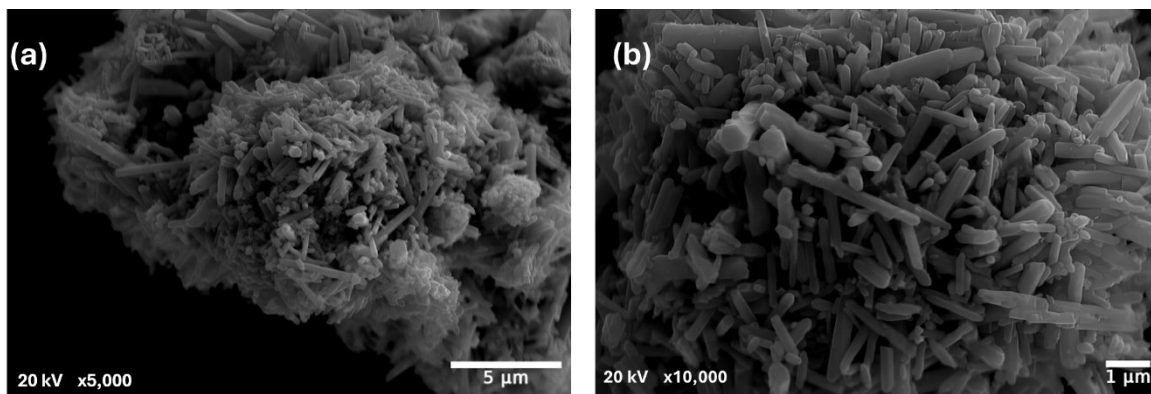


Figura 34. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 0.924 V.

En el análisis elemental semicuantitativo se determinaron elementos de zinc y oxígeno con una relación atómica cercana a 1:1, cuyos porcentajes se muestran en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 0.924 V.

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno	23.43	47.31
Zinc	76.56	52.69

Las micrografías en la **Figura 35** pertenecen al material obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual promedio de 0.783 V. Se observan aglomerados de material en forma de barras con una longitud promedio de 1.13 micras y un diámetro promedio de 0.20 micras. Las barras no son uniformes en su longitud, teniendo secciones más anchas que otras.

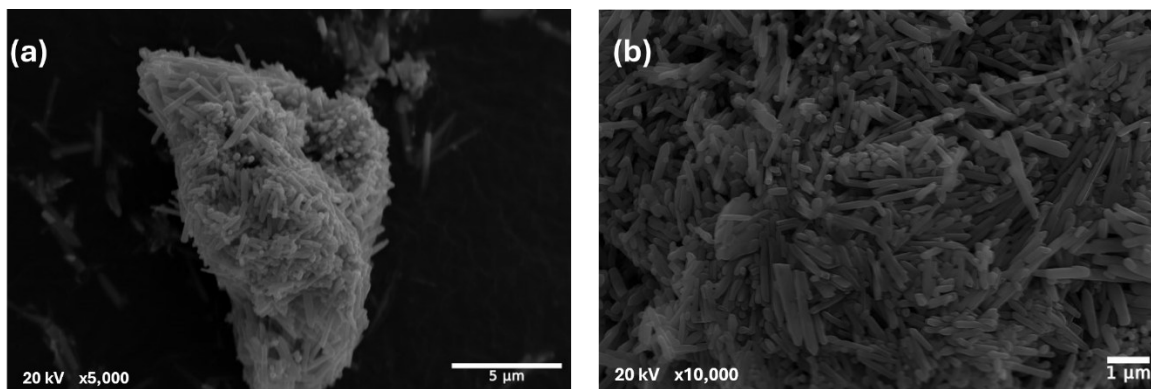


Figura 35. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 0.783 V.

La **Tabla 16** muestra el análisis elemental semicuantitativo, en donde los elementos que se determinaron únicamente fueron zinc y oxígeno con una relación atómica de 1:1.

Tabla 16. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 0.783 V.

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno	19.96	49.67
Zinc	80.03	50.32

La **Figura 36** presenta las micrografías pertenecientes al material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje residual promedio de 0.270 V. El material se encuentra de forma aglomerada y con una morfología de barras con una longitud promedio de 1.51 micras y un diámetro promedio de 0.28 micras, las barras no presentan uniformidad en su sección longitudinal puesto que se observan delgadas en los extremos.

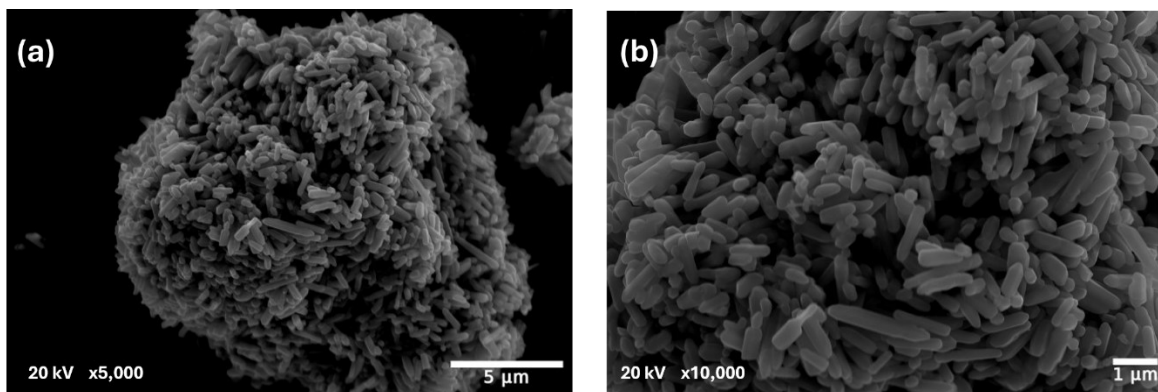


Figura 36. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliificaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 0.270 V.

La **Tabla 17** corresponde al análisis elemental semicuantitativo en donde los elementos que se determinaron únicamente fueron zinc y oxígeno con una relación atómica cercana a de 1:1.

Tabla 17. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 0.270 V.

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno	24.57	57.07
Zinc	82.08	42.92

Finalmente, la **Figura 37** corresponde a las micrografías del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje residual 0.030 V. El material se encuentra de forma aglomerada teniendo una morfología en forma de barras con una longitud promedio de 2.75 micras con un diámetro de 0.36 micras. Las barras se observan más uniformes en su longitud en comparación con el material recuperado de mayor voltaje residual.

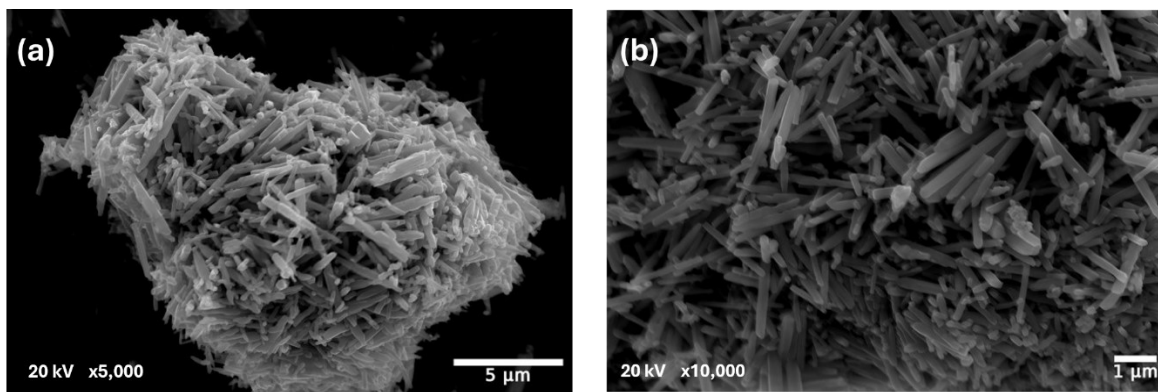


Figura 37. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliificaciones del material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 0.030 V.

La **Tabla 18** corresponde al análisis elemental semicuantitativo en donde los elementos que se determinaron únicamente fueron zinc y oxígeno con una relación atómica cercana a 1:1.

Tabla 18. Análisis elemental del material anódico recuperado de pilas con un voltaje de 0.030 V.

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno	22.46	53.71
Zinc	77.54	46.28

Además, por medio de las micrografías obtenidas por MEB se determinó la relación de aspecto de dichas morfologías, que es la relación que existe entre la longitud y el diámetro de dicha morfología, por lo que en la **Tabla 19** se muestra la relación de aspecto del material recuperado de los ánodos de pilas con distinto voltaje residual.

Tabla 19. Relación de aspecto de la morfología de acuerdo con el voltaje residual.

Muestra por voltaje residual promedio (V)	Relación de aspecto
Material del ánodo ~1.5	2.1
Material del ánodo ~1.3	5.0

Material del ánodo ~1.22	4.6
Material del ánodo ~1.06	4.0
Material del ánodo ~0.924	4.5
Material del ánodo ~0.783	5.4
Material del ánodo ~0.270	5.3
Material del ánodo ~0.030	7.3

De acuerdo con los resultados de MEB se determinó que el material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje de 1.5 V presentan una morfología tetraédrica irregular de tamaño micrométrico mientras que el material recuperado de los ánodos de pilas con un menor voltaje presenta una morfología de barras irregulares de tamaño micrométrico y en algunos casos se observan con una sección transversal hexagonal irregular. Cabe señalar que estas morfologías tienen distinta relación de aspecto de acuerdo con el voltaje residual promedio de las pilas, resultando que el material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje residual promedio de 0.030 V tiene un valor de 7.6, es decir que las barras son 7.6 veces más largas que su diámetro. Por otra parte, de acuerdo con los análisis EDS se determinó la composición de cada una de las muestras, y en donde se lograron identificar únicamente elementos como zinc y oxígeno, descartando trazas de cualquier otro elemento ya sea por contaminación durante el proceso de recuperación y lavado o incluso elementos propios de las mismas pilas contenidos dentro de la carcasa metálica.

5.1.4 Espectroscopía Raman

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de espectroscopía Raman correspondientes a las muestras de zinc comercial (99.995 % de pureza), óxido de zinc obtenido por evaporación térmica a 900 °C por 9 h y las muestras obtenidas de los ánodos de pilas con diferente voltaje residual.

De acuerdo con la teoría de grupos, la estructura de wurtzita hexagonal del ZnO presenta los modos de fonones acústicos activos en Raman $A_1+2E_2+E_1$. El modo E_2 es no polar y tiene dos frecuencias E_2 (High) correlacionada con átomos de oxígeno y E_2 (Low) asociada con la subred de Zn. Los fonones de las simetrías A_1

y E1 son fonones polares, por lo tanto, se dividen en fonones ópticos transversales (TO) y ópticos longitudinales (LO) (Silva & Franco, 2020; Xue et al., 2014).

En primer lugar, en la **Figura 38** se muestra el espectro Raman de la muestra de zinc comercial (99.995 % de pureza), el cual no presenta ningún modo vibracional en un intervalo de 200 a 800 cm^{-1} .

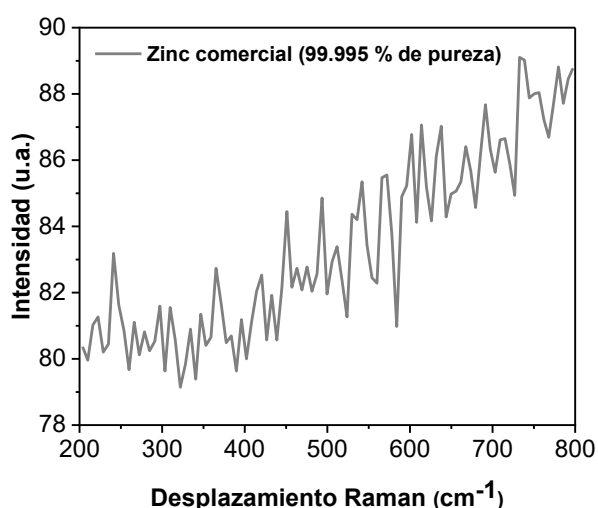


Figura 38. Espectro Raman de la muestra de zinc comercial (99.995 % de pureza).

Posteriormente en la **Figura 39** se presenta el espectro Raman de la muestra de óxido de zinc obtenido por evaporación térmica a 900 °C por 9 h, en el cual se observan los modos vibracionales E2 High – E2 Low, A1 (TO), E1 (TO), E2 High, E1 (LO) en 334, 380, 408, 438 y 584 cm^{-1} , respectivamente. El pico intenso ubicado en 438 cm^{-1} corresponde al modo vibracional E2 High que es un modo vibracional activo en Raman característico del ZnO con la estructura de wurtzita hexagonal, además, su intensidad demuestra que el ZnO obtenido es de buena cristalinidad (Zheng et al., 2011).

Los picos Raman que se observan entre 570 y 590 cm^{-1} normalmente son asociados con defectos estructurales (Mihailova et al., 2013). Sin embargo, el pico que se observa en el espectro Raman en 584 cm^{-1} el cual corresponde al modo E1 (LO), se atribuye a defectos estructurales de oxígeno específicamente con vacancias de oxígeno y el cual se ha reportado en varios estudios donde el ZnO es obtenido por oxidación térmica (Güell et al., 2016; Kahouli et al., 2015; Šćepanović et al., 2010).

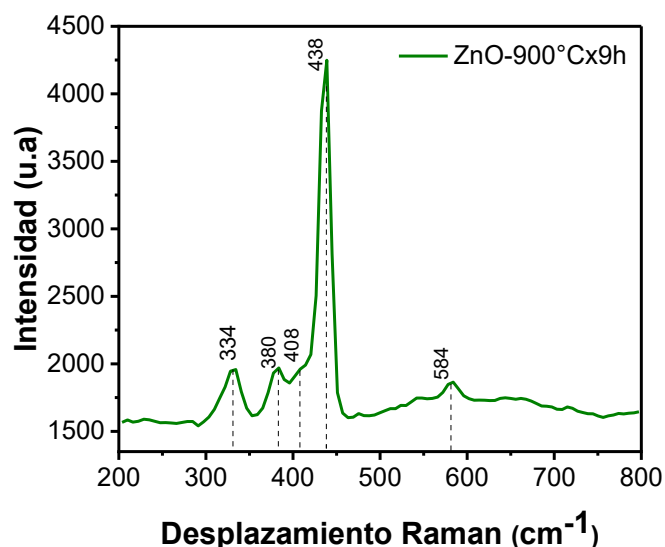


Figura 39. Espectro Raman de ZnO obtenido por oxidación térmica por un periodo de 900 °C por 9 h.

En la **Figura 40** se muestran los espectros Raman del material recuperado de los ánodos de pilas con diferentes voltajes residuales de: 1.5, 1.3, 1.22, 1.06, 0.924, 0.783, 0.270 y 0.03 V. En ellos fueron identificados cuatro modos vibracionales que corresponden a la estructura wurtzita del ZnO a excepción del material recuperado del ánodo de pilas con voltaje de 1.5 V que pertenece al zinc metálico y en el cual no se determinaron modos vibracionales entre 200 y 800 cm^{-1} . Los cuatro modos vibracionales identificados que corresponden al ZnO en las muestras restantes son E2 High- E2 Low, A1 (TO), E1(TO), E2 High ubicados en 334, 380, 408 y 438 cm^{-1} , respectivamente (Das et al., 2010; Morozov et al., 2015; Xue et al., 2014). Mediante la Espectroscopía Raman se identifican claramente los modos vibracionales que corresponden a la fase de ZnO en el intervalo de 1.3 - 0.924 V aun cuando se ha determinado por medio de DSC y DRX que en este intervalo existe una mezcla de fases. Además, los espectros no presentan picos entre 500 y 600 cm^{-1} que se atribuyan a defectos estructurales relacionados con vacancias de oxígeno (VO) como el que presenta la muestra obtenida por oxidación térmica y como se observa en el acercamiento en la **Figura 41**.

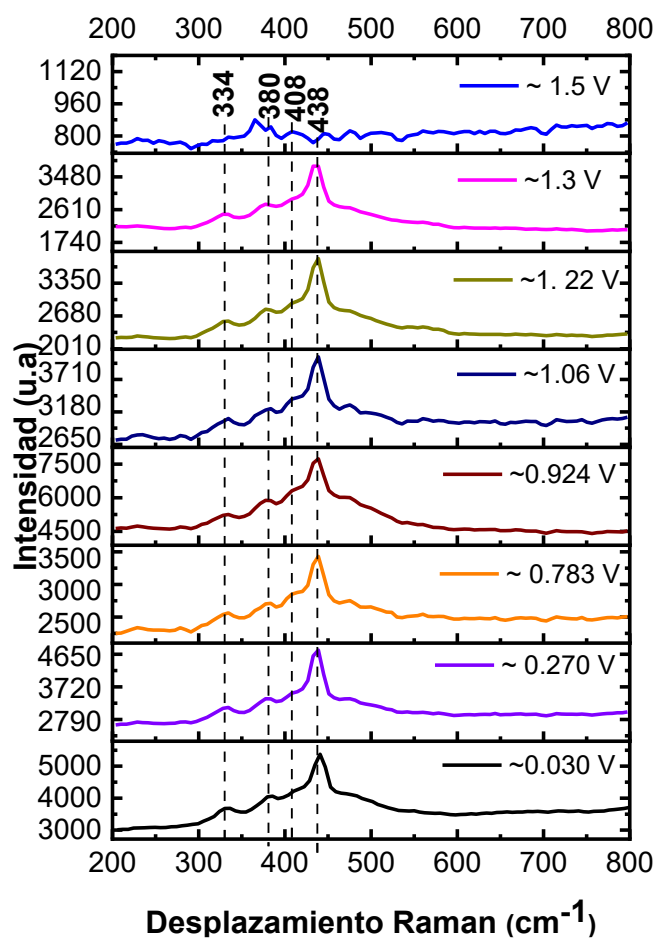


Figura 40. Espectros Raman del material anódico de los ánodos de pilas alcalinas con diferente voltaje residual.

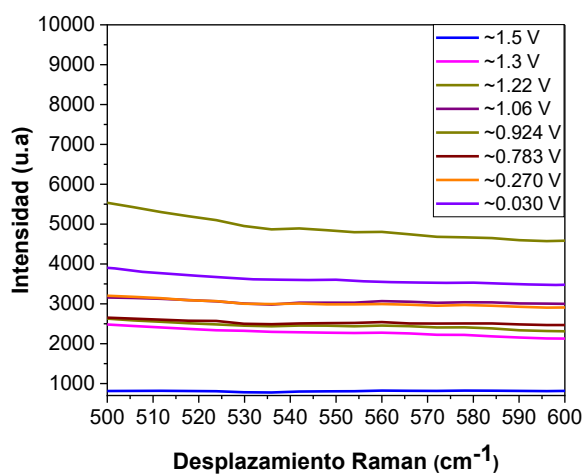


Figura 41. Acercamiento de los espectros Raman en el intervalo de 500 a 600 cm^{-1} .

5.1.5 Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL)

En esta parte se muestran los resultados obtenidos de fotoluminiscencia correspondientes a las muestras de zinc comercial (99.995 % de pureza), óxido de zinc obtenido por evaporación térmica a 900 °C por 9 h y las muestras obtenidas de los ánodos de pilas con diferente voltaje residual. Cabe señalar que en los espectros se observan picos alrededor de 441 y 650 nm los cuales corresponden a emisiones del láser He-Cd de segundo orden, por lo que las cuales no corresponden al ZnO en sí.

La **Figura 42** muestra las curvas de emisión de zinc comercial de 99.9995 % de pureza en color gris y el espectro de emisión en color verde corresponde a la muestra que fue obtenida mediante evaporación térmica. En primer lugar, el zinc metálico muestra un pico de emisión débil en la región ultravioleta alrededor de los 378 nm, esta emisión es débil en comparación con la emisión que muestra el ZnO obtenido por evaporación térmica alrededor de los 385 nm, en ambos casos esta emisión en el ultravioleta corresponde a la recombinación de excitones cercanos al borde de banda prohibida (Yi et al., 2013). La emisión en el visible que presentan el ZnO obtenido por evaporación térmica tiene una emisión centrada en 503 nm la cual está asociada con defectos estructurales, específicamente con vacancias de oxígeno simple ionizado (V_o) (Roy & Roy, 2015; Zhao et al., 2016). Lo cual se corrobora con los resultados de Espectroscopía Raman donde se observa un pico en 584 cm^{-1} atribuido a defectos estructurales de oxígeno.

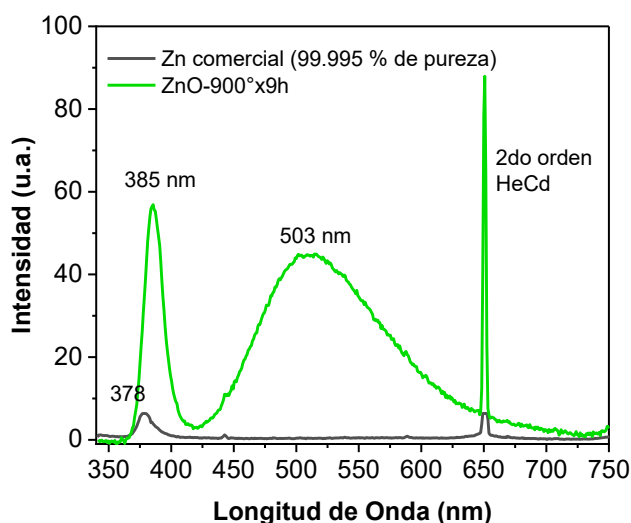


Figura 42. Espectros de emisión de las muestras de zinc comercial 99.995 % de pureza en color gris y la muestra de ZnO obtenida por oxidación térmica en color verde.

La **Figura 43** corresponde a los espectros de emisión de las muestras obtenidas de los ánodos de pilas con los voltajes residuales promedio previamente descritos, estas muestras exhiben dos emisiones, la primera emisión se encuentra en la región UV alrededor de los 385 nm, la cual corresponde a la recombinación de excitones cercanos al borde de banda prohibida del ZnO (Yi et al., 2013). La segunda emisión se encuentra en la región visible de espectro electromagnético en un intervalo de 450 a 750 nm. Esta emisión corresponde al amarillo del espectro electromagnético la cual está relacionada con defectos estructurales de oxígeno específicamente con oxígenos intersticiales (O_i) en el cristal de ZnO y se puede describir por medio de dos mecanismos de transición según (Lotfi, 2013). El primero se basa en la transición desde el borde de la banda de conducción hasta un nivel aceptor profundo, y el segundo es la transición desde el nivel del donante profundo hasta la banda de valencia. De la misma manera, diversos grupos de investigación han reportado que el oxígeno intersticial (O_i) produce luminiscencia amarilla-naranja en el ZnO obtenido por diversas técnicas (Kenanakis et al., 2011; Lotfi, 2013; Lv et al., 2019).

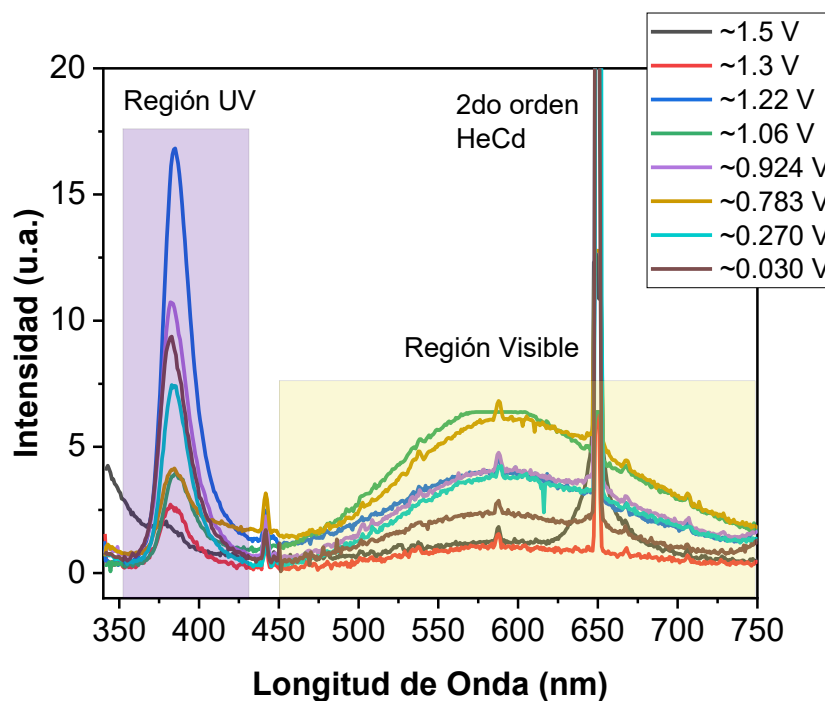


Figura 43. Espectros de emisión correspondientes a al material anódico obtenido de pilas con diferente voltaje residual.

En la **Tabla 20** se muestran las longitudes de onda centrales de emisión tanto de la emisión en el ultravioleta como de la emisión en el visible del espectro electromagnético. Estas emisiones centrales fueron determinadas mediante las deconvolución de cada emisión.

Tabla 20. Emisiones centradas en la región ultravioleta y visible de cada una de las muestras.

Muestra por voltaje residual promedio	Emisión Ultravioleta (nm)	Emisión Visible (nm)
Zinc comercial 99.995 % de pureza	379	-
ZnO-900°Cx9h	386	503
Material del ánodo ~1.5 V	377	-
Material del ánodo ~1.3 V	384	589
Material del ánodo ~1.22 V	384	576
Material del ánodo ~1.06 V	385	588
Material del ánodo ~0.924 V	385	591
Material del ánodo ~0.783 V	384	595
Material del ánodo ~0.270 V	385	595
Material del ánodo ~0.030 V	385	579

5.1.6 Propiedades de ZnO recuperado de pilas de 0.700 V.

Una vez realizados los análisis del material recuperado de los ánodos de pilas de acuerdo con el voltaje residual, se realizó un estudio estadístico de la cantidad de pilas tipo LR6 marca Duracell de desecho de acuerdo con su voltaje residual con las que contaba el centro de acopio del Laboratorio de Investigación de Materiales Avanzados (LIDMA). En la **Figura 44** se presenta el histograma del estudio realizado con un número total de 235 pilas tipo LR6 marca Duracell.

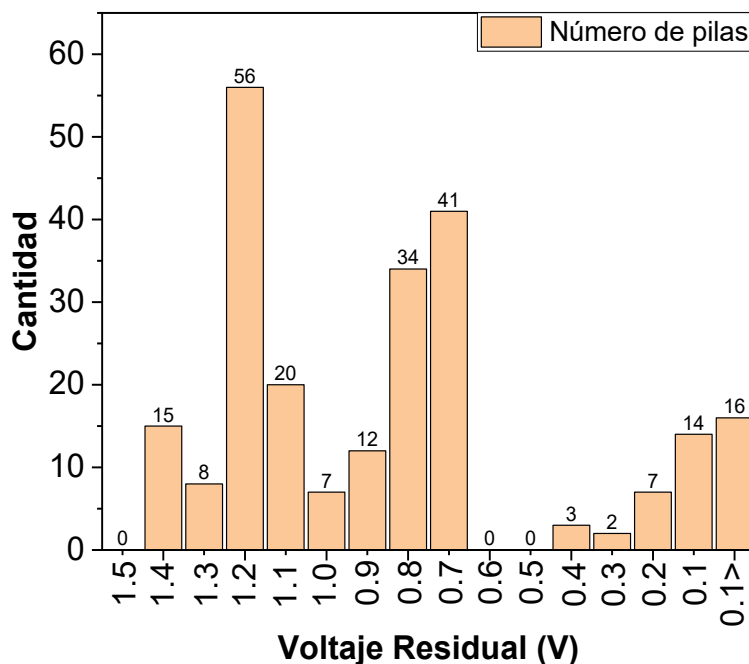


Figura 44. Histograma del estudio realizado del número de pilas gastadas tipo LR6 marca Duracell.

De acuerdo con los análisis previamente descritos del material recuperado de los ánodos de pilas gastadas únicamente en función de su voltaje residual y con el estudio estadístico, se decidió trabajar con el material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V. Voltaje en el cual no debería tener una mezcla de fases entre zinc metálico y óxido de zinc, sino que únicamente se recuperaría la fase de óxido de zinc. Cabe resaltar que las pilas a utilizar solo se recolectaron del centro de acopio del laboratorio (LIDMA), por lo que también su integración física es apta para la recuperación de ZnO sin contaminantes, ya que, a las pilas de los rellenos sanitarios bajo condiciones como la temperatura, humedad, acidez entre otras puede tener un impacto sobre la recuperación de ZnO y consecuentemente influir en la reproducibilidad de las propiedades y resultados.

Por consiguiente, el material recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V de igual manera se caracterizó por DRX, MEB-EDS, Espectroscopía Raman y Fotoluminiscencia.

La **Figura 45** corresponde al difractograma del material obtenido de los ánodos de pilas de 0.700 V, en el cual el patrón de difracción muestra 11 picos de difracción perteneciente a la fase wurtzita hexagonal correspondiente al óxido de zinc cuyos planos cristalinos son (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202), respectivamente, en concordancia con el JCPDS (00-036-1451).

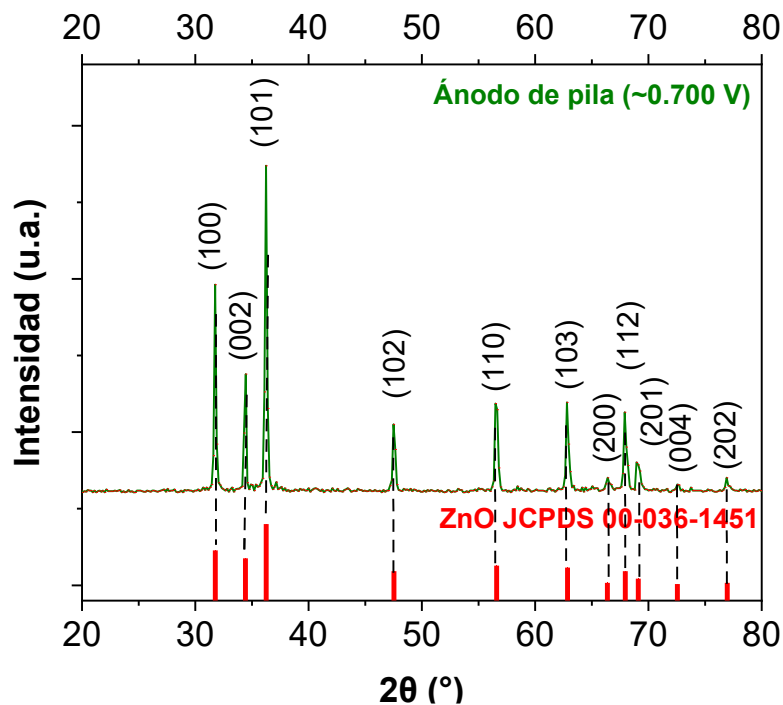


Figura 45. Difractograma correspondiente al ZnO obtenido de pilas con voltajes de 0.700 V.

En la **Tabla 21** se denota a ubicación de cada uno de los picos cristalinos en 2θ .

Tabla 21. Ubicación de los picos cristalinos en 2θ del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.

Ubicación de Picos de Difracción											
Planos Cristalinos (hkl)	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(200)	(112)	(201)	(004)	(202)
Material del ánodo de pilas (0.700 V)	31.75	34.45	36.25	47.50	56.50	62.80	66.40	67.90	68.95	72.55	76.90

De igual manera se determinaron los parámetros estructurales tales como las contantes de celosía a , c y el radio c/a , volumen de celda, tamaño de cristalito, densidad de dislocación y la microdeformación cuyos valores muestran en la **Tabla 22**.

Tabla 22. Parámetros estructurales del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.

Parámetros Estructurales							
Muestras	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	D (nm)	Densidad de Dislocación $\delta \times 10^{-4}$ (nm ⁻²)	Microdeformación $\epsilon \times 10^{-4}$
JCPDS 00-036-1451 ZnO	3.249	5.206	1.602	47.62	-	-	-
Material del ánodo de pilas de 0.700 V	3.25	5.20	1.60	47.58	31.10	10.97	25.81

Mientras que la **Tabla 23** contiene las distancias Interplanares del material recuperado de los ánodos de pilas de 0.700 V.

Tabla 23. Distancias Interplanares del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.

Distancias Interplanares (Å)						
Planos Cristalinos (hkl)	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)
Material del ánodo de pilas (0.700 V)	2.81	2.60	2.47	1.91	1.62	1.47
Planos Cristalinos (hkl)	(200)	(112)	(201)	(004)	(202)	
Material del ánodo de pilas (0.700 V)	1.40	1.37	1.35	1.30	1.23	

Consecuentemente, en la **Figura 46** se muestran las micrografías del material a 5000 y 10000 ampliificaciones, en las cuales se observan las barras de ZnO con una longitud promedio de 1.5014 micras y un diámetro de 0.2555 micras. Así como también el análisis elemental semicuantitativo se denota en la **Tabla 24**.

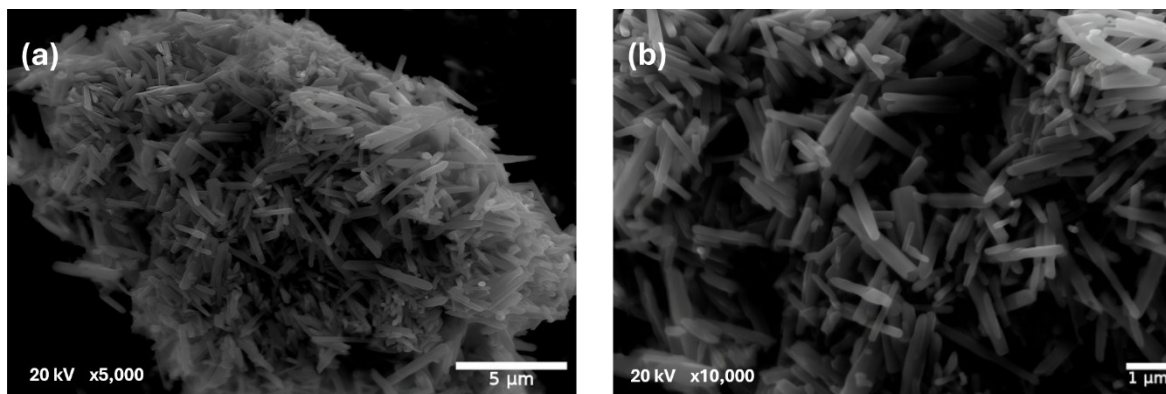


Figura 46. Micrografías a 5000 (a) y 10000 (b) ampliificaciones del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.

Tabla 24. Análisis elemental del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.

Elemento	% Masa	% Atómico
Oxígeno	21.83	52.54
Zinc	78.16	47.45

Por medio de la Espectroscopía Raman se obtuvo el espectro de la **Figura 47**, en el cual fueron identificados cuatro modos vibracionales correspondientes a la fase de óxido de zinc denotados en la **Tabla 25**.

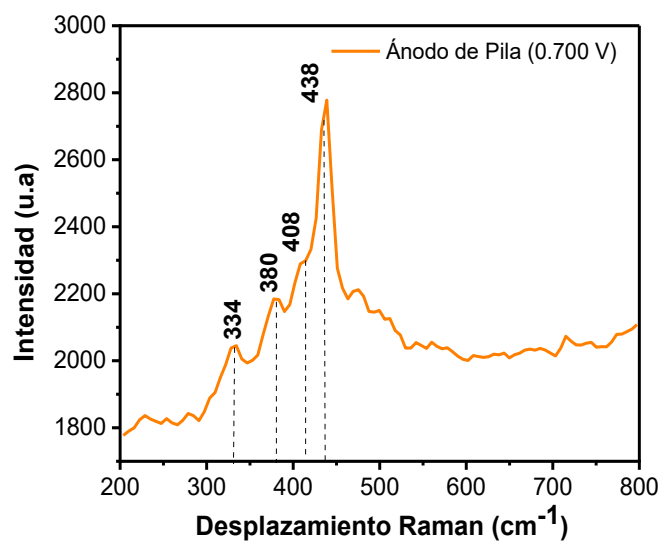


Figura 47. Espectro Raman del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.

La **Tabla 25** contiene los modos vibracionales correspondientes al óxido de zinc recuperado de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.

Tabla 25. Modos vibracionales del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.

Espectroscopía Raman	
Modo Vibracional	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)
E2 High- E2 Low	334
A1 (TO)	380
E1(TO)	408
E2 High	438

Finalmente, en la **Figura 48** se muestra el espectro de fotoluminiscencia en el cual se observan dos emisiones una en la región ultravioleta alrededor de 384 nm debido a la recombinación de excitones cercanos al borde de banda prohibida y la segunda emisión en el visible alrededor de 586 nm que se debe a defectos estructurales relacionados con oxígenos intersticiales.

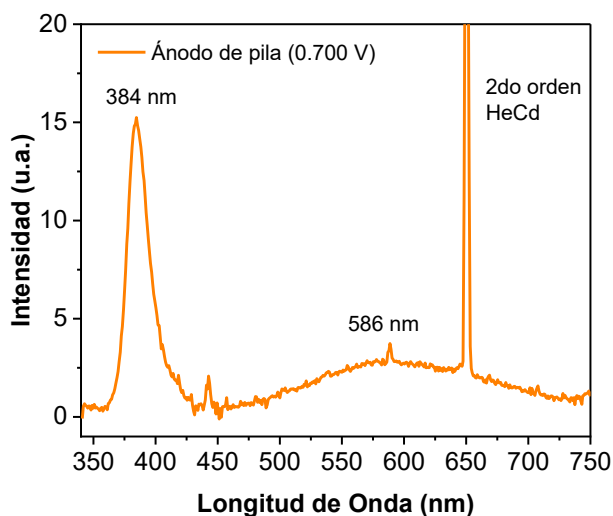


Figura 48. Espectro de emisión del ZnO obtenido de los ánodos de pilas con un voltaje residual de 0.700 V.

5.2 Polímero de ALE y compósitos poliméricos de ALE-ZnO.

En esta sección se muestran los resultados de la síntesis del polímero de aceite de linaza epoxidado y de los compósitos poliméricos de ALE-ZnO cuyos porcentajes de ZnO adicionados fueron 0.5 y 2 % en peso. Los análisis que se realizaron fueron llevados a cabo por medio de DSC-TGA, FTIR, MEB-EDS y Espectroscopía de Fotoluminiscencia.

En primer lugar, se determinaron las exotermas de polimerización por DSC de las dispersiones de ALE y ALE-ZnO para la obtención del polímero de ALE y de los compósitos poliméricos de ALE-ZnO las cuales permitieron seleccionar la temperatura para el proceso de termocurado. Posteriormente, el termocurado se realizó sobre sustratos de vidrio y se determinó el tiempo de termocurado en el cual no se tuvieran presentes los grupos epóxicos por FTIR. Consecutivamente, se evaluó el método de dispersión por SEM-EDS, la estabilidad térmica mediante el análisis TGA y finalmente se analizaron mediante Espectroscopía de Fotoluminiscencia.

5.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Por medio de DSC se determinaron las exotermas de polimerización tanto del polímero de aceite de linaza epoxidado como de los compósitos de aceite de linaza epoxidado con ZnO. La **Figura 49** muestra la exoterma de polimerización que corresponde al polímero de ALE con catalizador en la cual se puede observar un máximo de calor liberado alrededor de los 106 °C, indicando la temperatura en la que el proceso de polimerización alcanza el máximo de energía de activación necesaria para la reticulación.

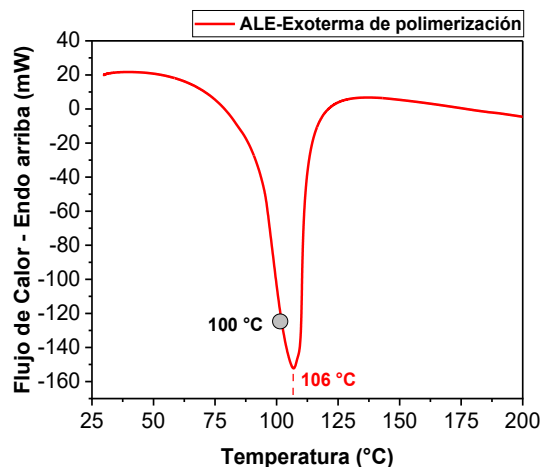


Figura 49. Exoterma de polimerización del aceite de linaza epoxidado catalizado con triflato de aluminio.

Mientras que, las **Figura 50 a y b** corresponden a las exotermas de polimerización de las dispersiones correspondientes a la mezcla de ALE con 0.5 y 2 % en peso de ZnO, respectivamente. En ambas exotermas se observa un punto máximo de calor liberado a una temperatura de 132 °C, lo que indica que con la adición de partículas de ZnO afecta el proceso de polimerización en comparación con la que mostró la polimerización solo de ALE.

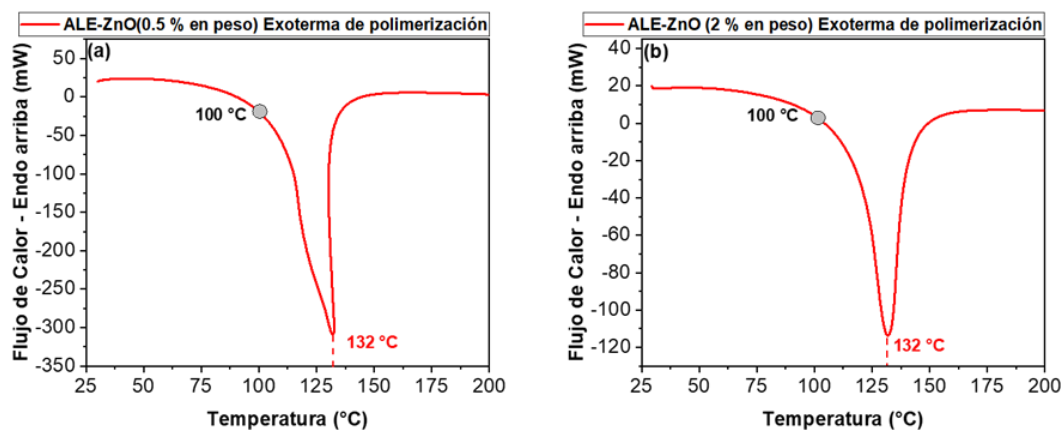


Figura 50. Exotermas de polimerización de las dispersiones de ALE-ZnO catalizadas con triflato de aluminio, (a) con 0.5 % en peso de ZnO, (b) con 2 % en peso de ZnO.

En la **Tabla 26** se denotan los valores de entalpía de cada las exotermas previamente mencionadas.

Tabla 26. Entalpías de polimerización.

Entalpías	
Muestra	ΔH (J)
ALE	-9.31
ALE - ZnO (0.5 % en peso)	-16.20
ALE - ZnO (2 % en peso)	-7.36

Las entalpías calculadas muestran que cuando se tiene un bajo porcentaje de ZnO (0.5 % en peso) la exoterma presenta una mayor liberación de calor en comparación con la de ALE y ALE – ZnO (2 % en peso) esto debido a que el ZnO a una baja concentración puede catalizar la reacción haciéndola más eficiente y no interfiere físicamente en el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas de ALE, provocando así una reacción más eficiente. Por otro lado, cuando se tiene un mayor porcentaje de ZnO, puede actuar como barrera física en el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas haciendo la reacción menos eficiente, por lo que libera una menor cantidad de calor.

Una vez obtenidas las exotermas de polimerización de cada una de las muestras, se seleccionó la temperatura de termocurado dentro del intervalo de las tres exotermas, en este caso se optó por realizar el termocurado a una temperatura de 100 ° C en todos los casos. Esta temperatura se encuentra por encima de la temperatura de inicio de la polimerización, lo que asegura una reacción de polimerización eficiente y sin la generación de defectos tales como la degradación térmica del polímero ALE o la formación de burbujas causadas por la liberación de calor acelerada debido a la vaporización del disolvente residual atrapado en el polímero.

5.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-HART).

Se hizo uso de la Espectroscopía Infrarroja para dar seguimiento a la polimerización y establecer el tiempo máximo de termocurado en el que la señal de los grupos

epóxicos ya no se presentara, y se determinó que a los 10 min de termocurado es suficiente para que no se presenten grupos epóxicos. La ausencia de la banda de absorción de los grupos epóxicos es un indicativo de que se logra el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas del aceite de linaza epoxidado al término del tiempo de termocurado debido a la apertura del anillo epóxico.

La **Figura 51** muestra tres espectros infrarrojos antes del proceso de termocurado. El espectro de color negro corresponde al aceite de linaza epoxidado mezclado con Triflato de aluminio como catalizador, los espectros en color rojo y azul corresponden a los compósitos poliméricos de aceite de linaza epoxidado con ZnO al 0.5 y 2 % en peso, respectivamente, empleando Triflato de aluminio como catalizador.

Las bandas de absorción características del aceite de linaza epoxidado son las de vibraciones por estiramiento de grupos CH_3 en 224 cm^{-1} , CH_2 a 2854 cm^{-1} , vibraciones del grupo carboxílico en 1741 cm^{-1} y vibraciones de grupos epóxicos en el intervalo de $860 - 806\text{ cm}^{-1}$.

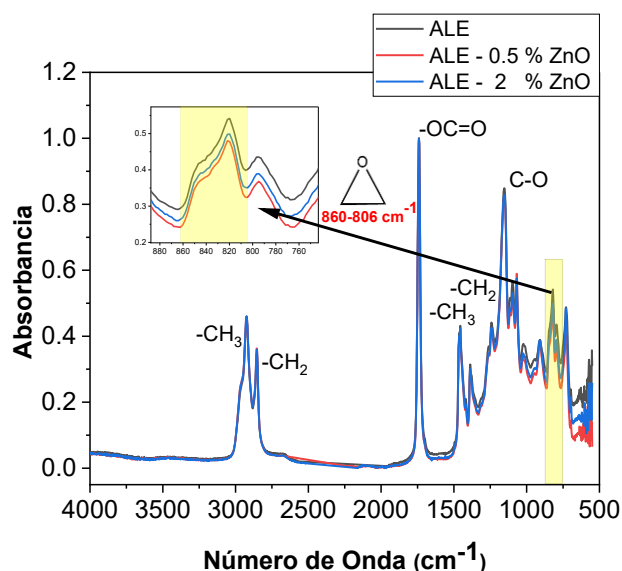


Figura 51. Espectros infrarrojos del aceite de linaza epoxidado y las dispersiones de ALE-ZnO con 0.5 y 2 % en peso de ZnO catalizadas con triflato de aluminio.

Al final del proceso de termocurado del polímero de aceite de linaza y de los compósitos poliméricos de aceite de linaza con ZnO al 0.5 y 2 % en peso, se obtuvieron los espectros infrarrojos que se muestran en la **Figura 52**, la finalidad consistió en corroborar la disminución o desaparición de la banda de absorción correspondiente a los grupos epóxicos ubicados en $860-806\text{ cm}^{-1}$. Además, debido a la apertura de los anillos epóxicos se identifica la presencia de nuevas bandas de

absorción, las cuales corresponden a la formación de grupos hidroxilos (OH) alrededor de 3459 cm^{-1} .

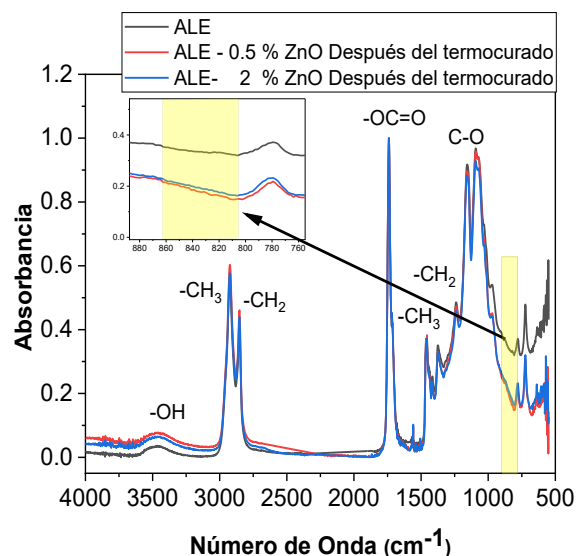


Figura 52. Espectros infrarrojos del aceite de linaza epoxidado y de los compósitos de ALE-ZnO después del proceso de termocurado.

De acuerdo con los espectros infrarrojos obtenidos antes y después del proceso de termocurado del polímero de aceite de linaza epoxidado y de los compósitos poliméricos sobre sustratos de vidrio, se concluye que con 10 minutos a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ es suficiente para que se realice el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas del aceite de linaza epoxidado y, así mismo, ya no se presentan grupos epóxicos.

5.2.3 Microscopía Electrónica de barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X.

En esta sección se presenta el mapeo elemental del polímero de aceite de linaza epoxidado y de los compósitos poliméricos con 0.5 y 2 % en peso de ZnO, en los cuales se evaluó la dispersión de las partículas de ZnO en la matriz polimérica de aceite de linaza epoxidado y se realizó una comparación con muestras en donde se empleó un mezclado manual es decir sin dispersión en ultrasonido de los componentes y con una dispersión en ultrasonido durante un tiempo total de 2.5 h.

Polímero de aceite de linaza epoxidado.

La **Figura 53** muestra el mapeo elemental del polímero de aceite de linaza epoxidado el cual tiene una composición principalmente de carbono y oxígeno, debido a que en su estructura química el carbono constituye la columna vertebral de los ácidos grasos y del glicerol. Mientras que el oxígeno está presente en los grupos éster del glicerol y en los ácidos grasos. Las **Figuras 52b y 52c** muestran la distribución elemental del carbono y del oxígeno por separado los cuales se encuentran presentes en toda la sección de la muestra.

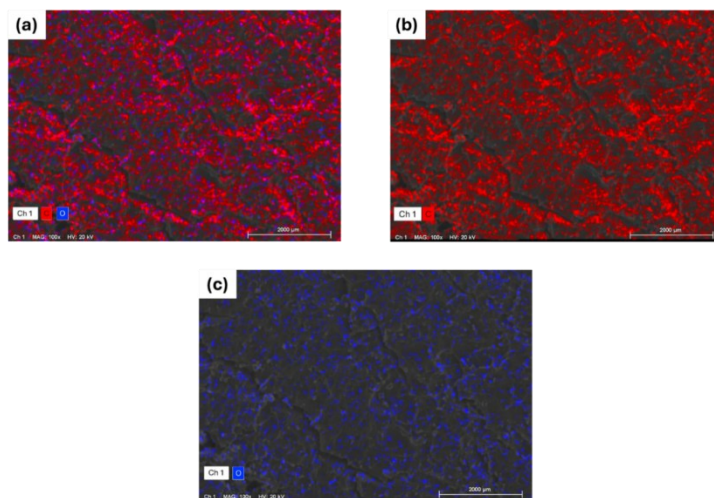


Figura 53. Mapeo elemental del polímero de ALE.

Compósitos poliméricos de ALE – ZnO

A continuación, se muestra el mapeo elemental de los compósitos poliméricos con 0.5 y 2 % en peso de ZnO. Además, se realizó una comparación entre compósitos poliméricos en donde sus componentes no fueron dispersados mediante ultrasonido y compósitos poliméricos que tuvieron una dispersión de sus componentes mediante ultrasonido con un tiempo total de 2.5 h.

En las **Figuras 54 y 55** presentan la distribución elemental de los compósitos poliméricos con 0.5 y 2 % en peso de ZnO, respectivamente, en los cuales sus componentes no tuvieron una dispersión en ultrasonido. En ambos casos la distribución elemental únicamente muestra elementos tales como carbono, oxígeno y zinc. Los elementos de carbono y oxígeno se encuentran distribuidos en toda la sección de la muestra, los cuales son elementos que constituyen al glicerol y a los ácidos grasos del ALE.

Específicamente, las **Figuras 54b y 55b** corresponden a la distribución del zinc que se observa en color verde, estas figuras evidencian la distribución del ZnO en la matriz de ALE. En ambos casos se observan zonas que no muestran la presencia

de ZnO y además no se observa una diferencia en la densidad de color verde que corresponde a la de distribución y cantidad 0.5 y 2 % en peso de ZnO adicionado.

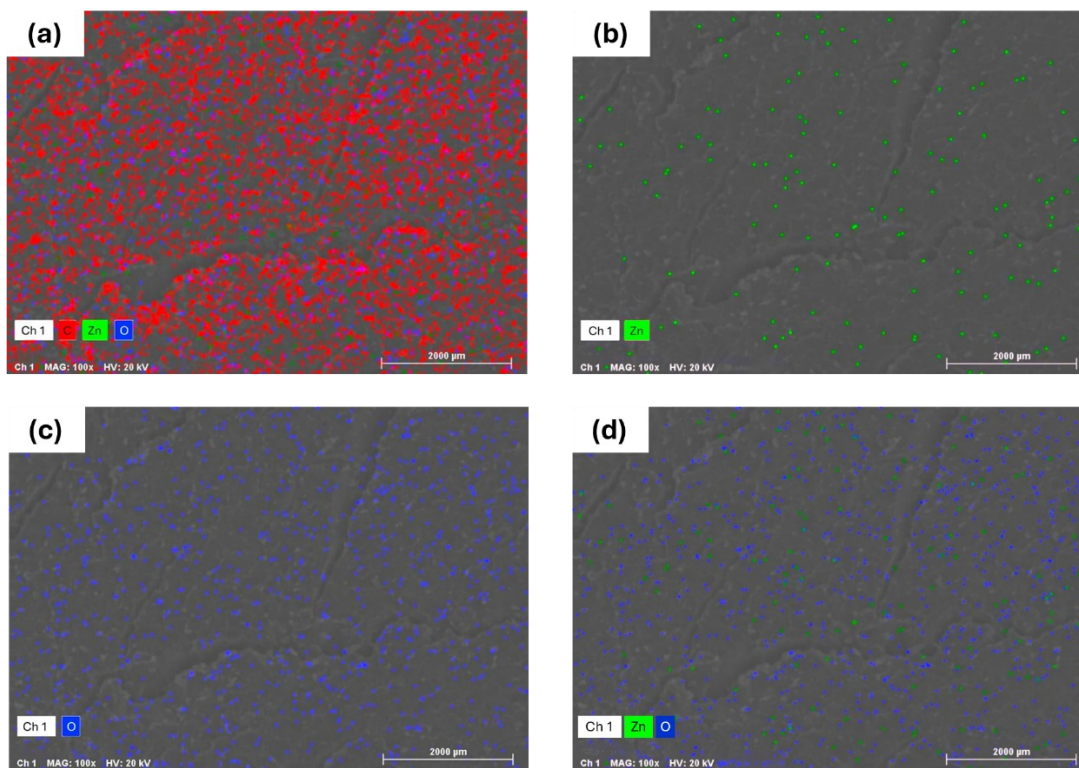


Figura 54. Compósito polimérico con 0.5 % en peso de ZnO con una dispersión manual.

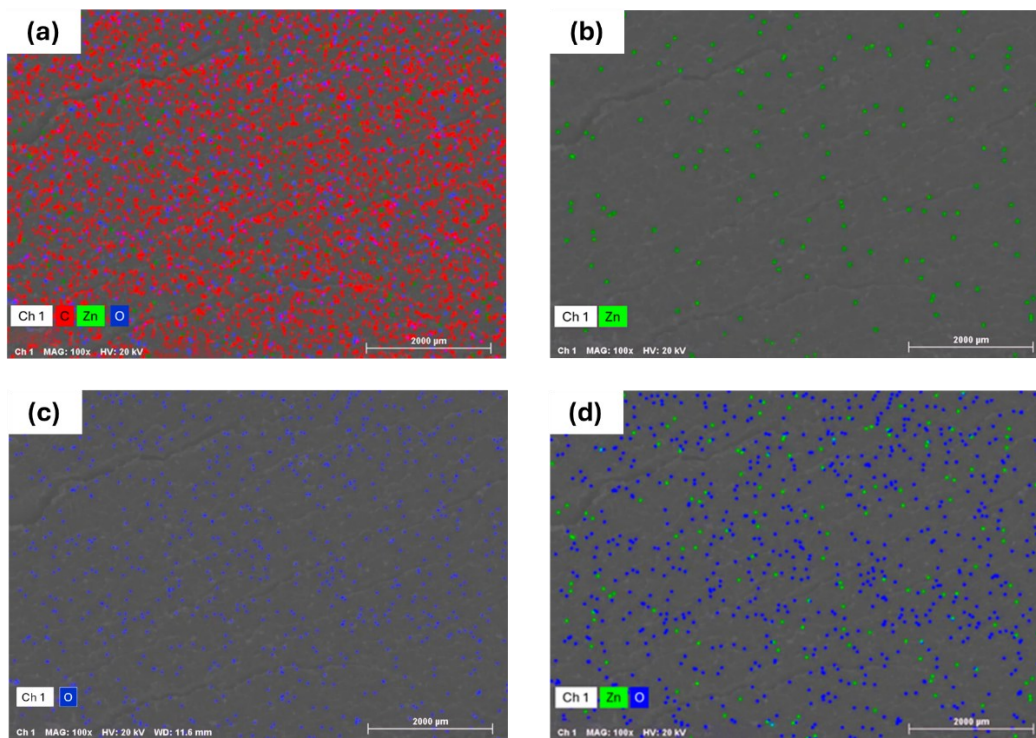


Figura 55. Compósito polimérico con 2 % en peso de ZnO con una dispersión manual.

Subsecuentemente, las **Figuras 56 y 57** corresponden a la distribución elemental de los compósitos con 0.5 y 2 % en peso de ZnO, en donde los componentes fueron dispersados mediante ultrasonido.

Ambos compósitos poliméricos muestran una composición de carbono, oxígeno y zinc. Las **Figuras 56b y 57b** muestran el mapeo elemental de zinc que corresponde al ZnO adicionado. Se puede observar que cuando se realiza la dispersión mediante ultrasonido la distribución de ZnO se encuentra uniformemente en toda la sección de la muestra de acuerdo con la distribución de las señales de zinc que se muestran en color verde.

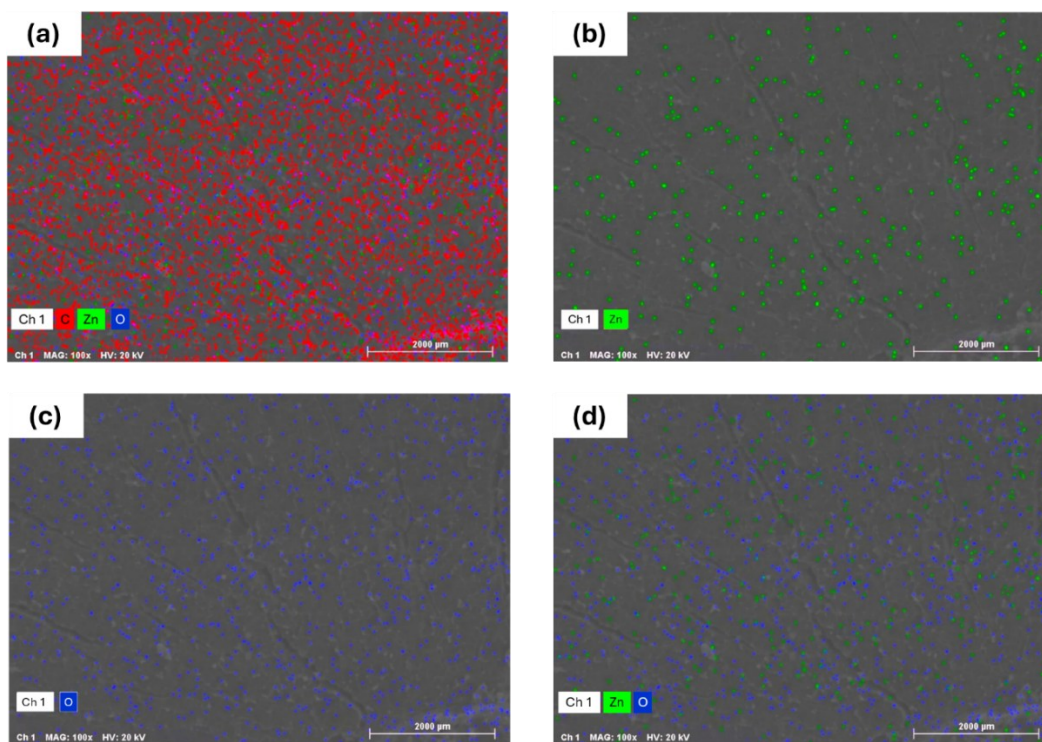


Figura 56. Compósito polimérico con 0.5 % en peso de ZnO con una dispersión en ultrasonido.

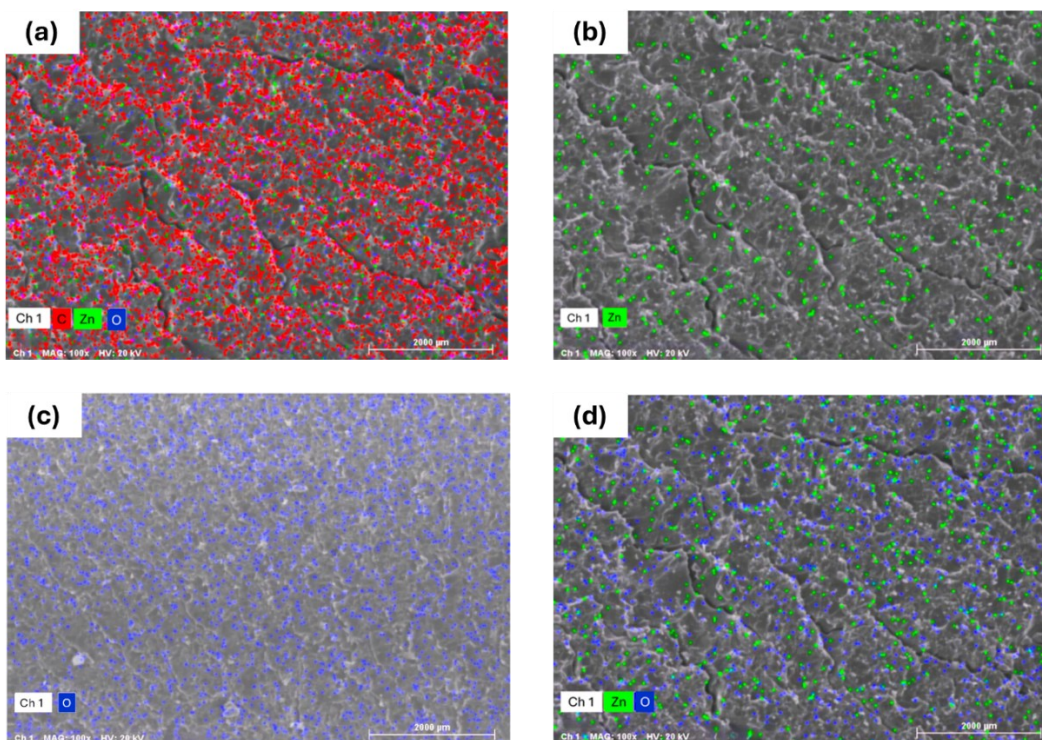


Figura 57. Compósito polimérico con 2 % en peso de ZnO con una dispersión en ultrasonido.

De acuerdo con la distribución elemental de ZnO en los compósitos poliméricos previamente mostrada se demuestra que la manera de dispersión de los componentes de estos juega un rol importante, ya que en los compósitos poliméricos que tuvieron una dispersión en ultrasonido por un tiempo total de 2.5 h demostró mayor uniformidad en la dispersión del ZnO en la matriz polimérica de ALE, lo cual influirá en las propiedades térmicas de los mismos.

5.2.4 Temperatura de transición Vítrea (T_g)

En este análisis a las muestras se les aplicaron dos etapas de calentamiento de -70 a 80 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. En la primera etapa se eliminó el historial térmico y la temperatura de transición vítrea fue obtenida de la segunda etapa de calentamiento específicamente del punto medio en donde el flujo de calor comienza a disminuir.

Las temperaturas de transición vítrea del polímero de aceite de linaza epoxidado y de los compósitos poliméricos de aceite de linaza epoxidado con ZnO al 0.5 y 2 % en peso se muestran a continuación en la **Figura 58**. La curva en color negro corresponde al polímero de aceite de linaza epoxidado, mientras que las curvas en color rojo y azul corresponden a los compósitos poliméricos de aceite de linaza epoxidado y ZnO al 0.5 y 2 % en peso, respectivamente.

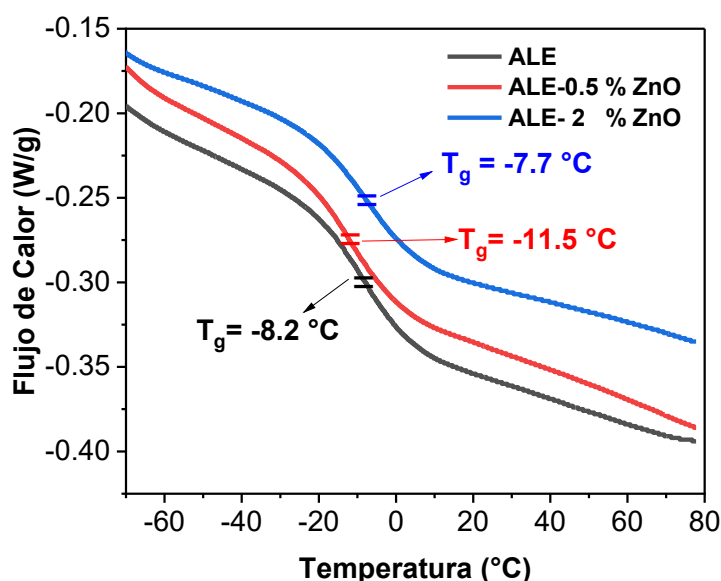


Figura 58. Curvas calorimétricas de T_g del polímero ALE y los compósitos poliméricos ALE-ZnO con 0.5 y 2 % en peso de ZnO.

El polímero de aceite de linaza epoxidado presentó una T_g de $-8.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que para el compuesto polimérico con 0.5 % de ZnO se obtuvo una T_g de $-11.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que muestra un decremento de la T_g en comparación con el polímero de aceite de linaza epoxidado, por tal razón se entiende que al adicionar una baja concentración de ZnO, en este caso el 0.5 % en peso, éste actúa como un plastificante causando un incremento en la movilidad de las cadenas poliméricas del aceite de linaza epoxidado. Además, también la dispersión uniforme que se observa mediante microscopía podría influir en una disminución de la interacción entre matriz-ZnO dando como resultado una T_g menor.

Finalmente, el compuesto polimérico al 2 % en peso de ZnO presentó una T_g de $-7.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ la cual es mayor a la del polímero de aceite de linaza epoxidado, caso contrario al resultado obtenido del compuesto con 0.5 % de ZnO. Este comportamiento demuestra que a una mayor concentración de ZnO puede revertirse el efecto plastificante que causa en la matriz polimérica, debido a que con una mayor cantidad de ZnO y la distribución uniforme visualizada mediante el mapeo elemental se puede aumentar la interacción entre matriz-ZnO, y causar un efecto reforzante de las propiedades térmicas, restringiendo la movilidad de las cadenas poliméricas del aceite de linaza epoxidado resultando en una mayor T_g .

La **Tabla 27** contiene los datos de las temperaturas de transición vítrea.

Tabla 27. Temperaturas de T_g del polímero de ALE y compósitos poliméricos ALE-ZnO con 0.5 y 2 % en peso de ZnO.

Temperatura de Transición Vítrea	
Muestra	T_g
ALE	- 8.2 °C
ALE - 0.5 % ZnO C.D	-11.5 °C
ALE – 2 % ZnO C.D	-7.7 °C

5.2.5 Estabilidad Térmica

En este apartado se muestran las fotografías de la apariencia física y los perfiles de estabilidad térmica del polímero de ALE y de los compósitos poliméricos de ALE-ZnO los cuales fueron determinados mediante el análisis termogravimétrico (TGA). Tanto el polímero como los compósitos poliméricos presentaron un comportamiento similar en N_2 con buena estabilidad térmica, además incrementarla de acuerdo con las condiciones de mezclado manual o dispersión en ultrasonido y de los porcentajes de ZnO adicionados.

En primer lugar, la **Figura 59** muestra las fotografías de la apariencia física del polímero de ALE y de los compósitos poliméricos termocurados sobre sustratos de vidrio, en donde cada muestra tiene una letra “A” de fondo, la cual fue usada como referencia para observar el cambio visual del material con la cantidad de ZnO adicionado y cuando se realiza un mezclado manual de los componentes, los cuales fueron denotados como ALE – 0.5 % ZnO S.D y ALE – 2 % ZnO S.D, y una dispersión en ultrasonido por un tiempo total de 2.5 h denotados como ALE – 0.5 % ZnO C.D y ALE – 2 % ZnO C.D, respectivamente.

La fotografía (a) corresponde al polímero de ALE, el cual visualmente tiene una tonalidad ámbar, y la letra “A” debajo se observa claramente. Las fotografías (b) y (c) corresponden a los compósitos poliméricos con 0.5 y 2 % en peso de ZnO, respectivamente, y en los cuales sus componentes fueron mezclados manualmente. Físicamente siguen presentando la tonalidad ámbar y la letra “A” se sigue visualizando claramente, sin embargo, se alcanzan a apreciar aglomerados de

partículas de ZnO resultado de la mezcla manual, la cual proporciona una menor eficiencia en la disgregación de los aglomerados de ZnO y una distribución no homogénea en la matriz polimérica de ALE.

Las fotografías (d) y (e) corresponden a los compósitos poliméricos con 0.5 y 2 % en peso de ZnO en los cuales se realizó la dispersión de los componentes mediante ultrasonido por un tiempo total de 2.5 h. La opacidad de estos compósitos poliméricos aumenta en relación con una mayor cantidad de ZnO adicionado y lo cual resulta de la dispersión mediante ultrasonido, que logra la disgregación de los aglomerados de ZnO y la distribución uniforme del mismo en la matriz polimérica de ALE.

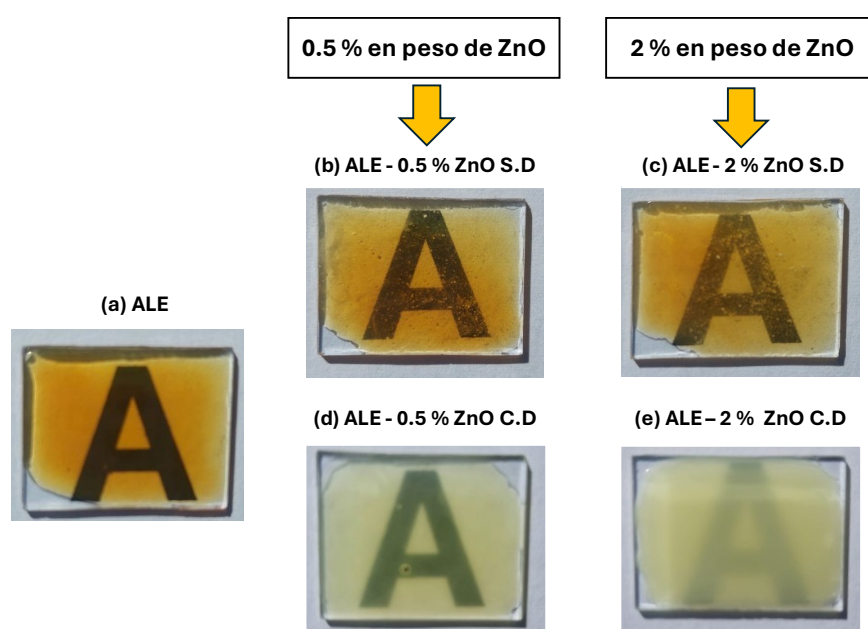


Figura 59. Fotografías de la apariencia física del polímero de ALE de los compósitos poliméricos sin dispersión y con dispersión en ultrasonido (espesor promedio de 1.3 mm).

La **Figura 60** corresponde al análisis termogravimétrico del polímero de ALE y de los compósitos poliméricos con 0.5 y 2 % en peso de ZnO, los cuales no tuvieron una dispersión en ultrasonido y una dispersión en ultrasonido denotados como ALE – 0.5 % ZnO S.D, ALE – 2 % ZnO S.D y ALE – 0.5 % ZnO C.D, ALE – 2 % ZnO C.D, respectivamente.

Tanto el polímero de ALE como los compósitos poliméricos ALE-ZnO exhibieron dos etapas de degradación. La primera etapa de degradación se relaciona con la descomposición del aceite de linaza epoxidado parcialmente reticulado mediante la escisión de enlaces éster de acuerdo con los intervalos de temperatura reportados,

mientras que la segunda etapa se atribuye a la descomposición de los productos restantes generados de la primera etapa (Ding et al., 2015; Pin et al., 2015).

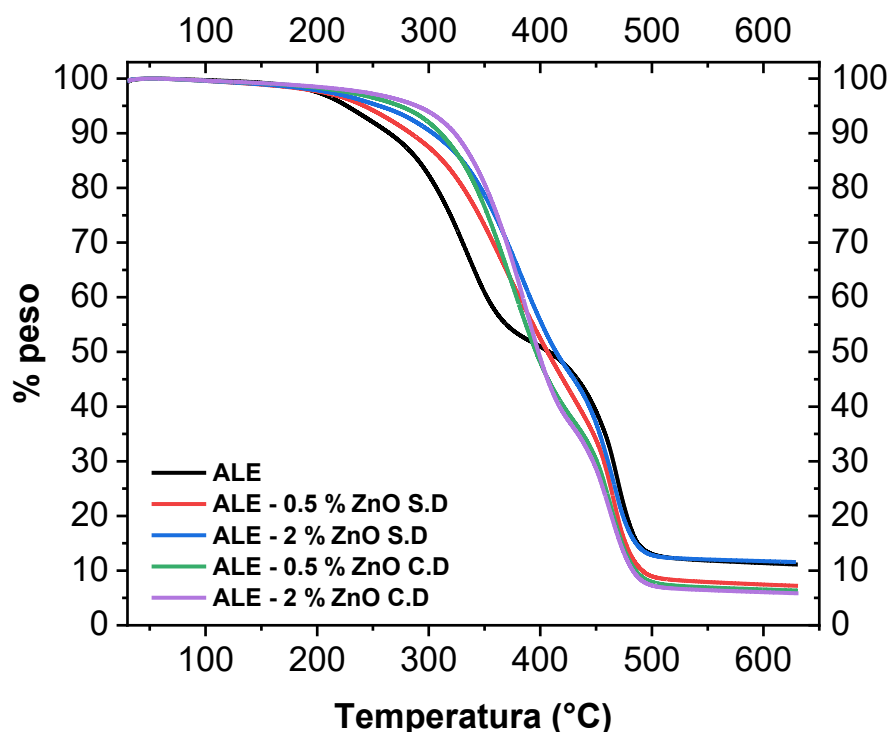


Figura 60. Análisis TGA del polímero de ALE y de los compósitos poliméricos ALE-ZnO.

En la **Tabla 28** se concentran los datos obtenidos del análisis termogravimétrico tales como la temperatura de descomposición inicial (T_s), así como intervalos de cada una de las etapas de descomposición con su respectivo porcentaje de pérdida correspondiente al polímero de aceite de linaza epoxidado y a los compósitos poliméricos sin dispersión en ultrasonido y con dispersión mediante ultrasonido.

Tabla 28. Análisis térmico del polímero de ALE.

Análisis Termogravimétrico			
Muestra	T_s	Etapas 1	Etapas 2
ALE	164 °C	164 – 395 °C (48.51 %)	395– 495 °C (36.61 %)

ALE - 0.5 % ZnO S.D	190 °C	190 – 424 °C (56.17 %)	424 – 498 °C (34.76 %)
ALE – 2 % ZnO S.D	190 °C	190 – 425 °C (53.42 %)	425 – 495 °C (33.42 %)
ALE -0.5 % ZnO C.D	196 °C	196 – 424 °C (62.22 %)	424 – 495 °C (30.10 %)
ALE – 2 % ZnO C.D	213 °C	213 – 429 °C (62.65 %)	429 – 493 °C (28.48 %)

De acuerdo con los resultados del análisis termogravimétrico se obtiene que con la adición de partículas de ZnO aumenta la temperatura de inicio de degradación (T_s) de los compósitos poliméricos en comparación con la que presentó el polímero de ALE, el cual comienza a degradarse a una temperatura de 164 °C. El incremento de la T_s se observa especialmente en los compósitos poliméricos que tuvieron una dispersión mediante ultrasonido hasta llegar a una T_s máxima de 213 °C que corresponde al compósito polimérico con el 2 % en peso de ZnO adicionado. Esto es debido a que con una dispersión mediante ultrasonido las partículas se encuentran distribuidas homogéneamente entre las cadenas poliméricas, las cuales actúan como barreras físicas retardando la transferencia de calor y evitando la escisión de las cadenas poliméricas aumentando su estabilidad térmica. Si bien, a pesar de que los compósitos poliméricos sin dispersión en ultrasonido fueron mezclados al adicionarse sus componentes no presentan una distribución homogénea del ZnO, presentan un incremento en la T_s , debido a que los aglomerados presentes que se observan en las fotografías del aspecto físico siguen actuando como barreras físicas en la transferencia de calor y restringen la movilidad de las cadenas poliméricas a una mayor temperatura de la que presentó el polímero de ALE.

Respecto a la primera etapa de degradación del polímero y de los compósitos poliméricos ALE-ZnO mostraron incrementos en la temperatura final de la misma, pasando de 395 °C que corresponde al polímero de ALE hasta una temperatura de 329 °C, la cual presentó el compósito polimérico con el 2 % en peso de ZnO y en donde los componentes fueron dispersados mediante ultrasonido. Además, los porcentajes de pérdida de masa también incrementan, sin embargo, esto no quiere decir que sean menos estables los compósitos poliméricos ALE-ZnO debido a una

mayor pérdida de peso si no todo lo contrario, puesto que los composites ALE-ZnO presentan una mayor temperatura de inicio de degradación en comparación con el polímero de ALE, por lo que las cadenas poliméricas requieren más energía térmica para su escisión y además una mayor cantidad de ZnO y la dispersión homogénea del mismo por ultrasonido promueve una mayor interacción entre la matriz y el ZnO que actúa como barrera logrando aumentar su estabilidad térmica.

Finalmente, la temperatura máxima que corresponde a la segunda etapa de degradación de cada una de las muestras presentó valores similares de $495 \pm 3^\circ\text{C}$, independientemente del contenido de ZnO y del modo de dispersión. Sin embargo, los porcentajes de pérdida de masa redujeron de 36.61 %, que corresponde al polímero de ALE, a un 28.48 % que corresponde al compuesto polimérico con el 2 % en peso de ZnO con dispersión mediante ultrasonido, lo cual concuerda con la primera etapa de degradación donde ocurre una mayor pérdida de peso a mayores temperaturas debido a una mayor estabilización térmica del ALE con ZnO.

La siguiente **Figura 61 (a)** muestra los perfiles térmicos del polímero de aceite de linaza epoxidado como de los compósitos poliméricos, en el que se ilustra la temperatura en la cual se ha perdido el 10 % de peso de la masa inicial (T_{10}) de cada una de las muestras, esta temperatura es un parámetro característico para el análisis de estabilidad térmica de los materiales en general, mientras que en la **Figura 61 (b)** la gráfica representa visualmente el incremento de la T_{10} , en la que se observa que el compuesto con el 2 % en peso de ZnO y el cual tuvo una dispersión en ultrasonido logra obtener una mayor T_{10} en comparación con el polímero de ALE y de los compósitos poliméricos que no tuvieron una dispersión en ultrasonido.

De acuerdo con el comportamiento de la estabilidad térmica y en particular con la T_{10} que mostraron los compósitos poliméricos se demuestra que esta aumenta en relación con la cantidad de ZnO adicionado incrementando hasta 58°C en comparación con el polímero de aceite de linaza epoxidado. Además, la dispersión de las partículas de ZnO mediante ultrasonido juega un rol importante para la mejora de la estabilidad térmica, ya que proporciona mayor interacción entre matriz y ZnO y, este a su vez, actúa como barrera física que dificulta la transferencia de calor entre las cadenas poliméricas aumentando la temperatura de descomposición lo que da como resultado una mayor estabilidad térmica.

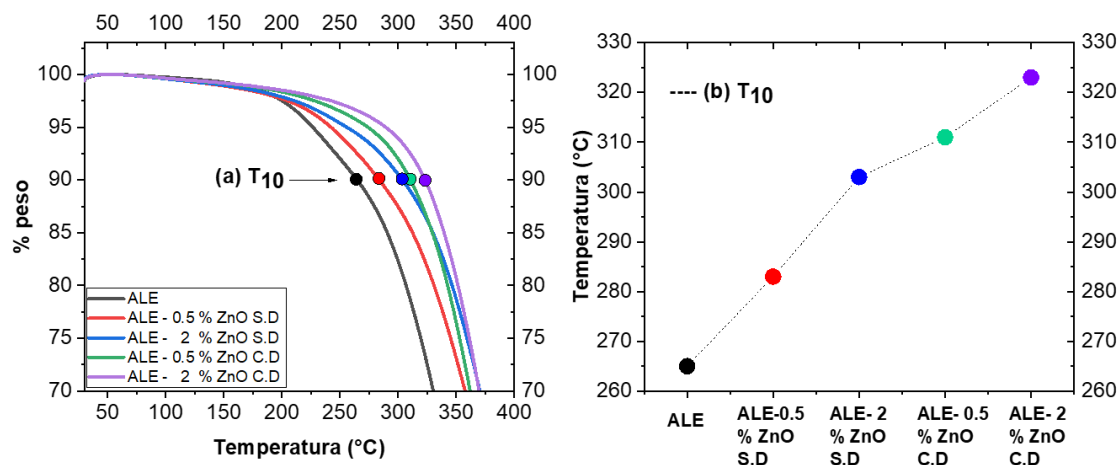


Figura 61. (a) TGA en donde se determina la T_{10} del polímero de ALE y compósitos ALE-ZnO; (b) gráfica del incremento de la T_{10} .

A continuación, en la siguiente **Tabla 29** se concentran los datos de la T_{10} del polímero y de los compósitos poliméricos.

Tabla 29. T_{10} del polímero de ALE y compósitos ALE-ZnO.

Análisis Termogravimétrico	
Muestra	T_{10}
ALE	265 °C
ALE - 0.5 % ZnO S.D	283 °C
ALE – 2 % ZnO S.D	303 °C
ALE - 0.5 % ZnO C.D	311 °C
ALE – 2 % ZnO C.D	323 °C

5.2.6 Fotoluminiscencia (FL)

A continuación, en la **Figura 62** se muestran los resultados obtenidos de fotoluminiscencia correspondientes al polímero de aceite de linaza epoxidado (a) y a los compósitos poliméricos de aceite de linaza con 0.5 y 2 % de ZnO (b) y (c), respectivamente.

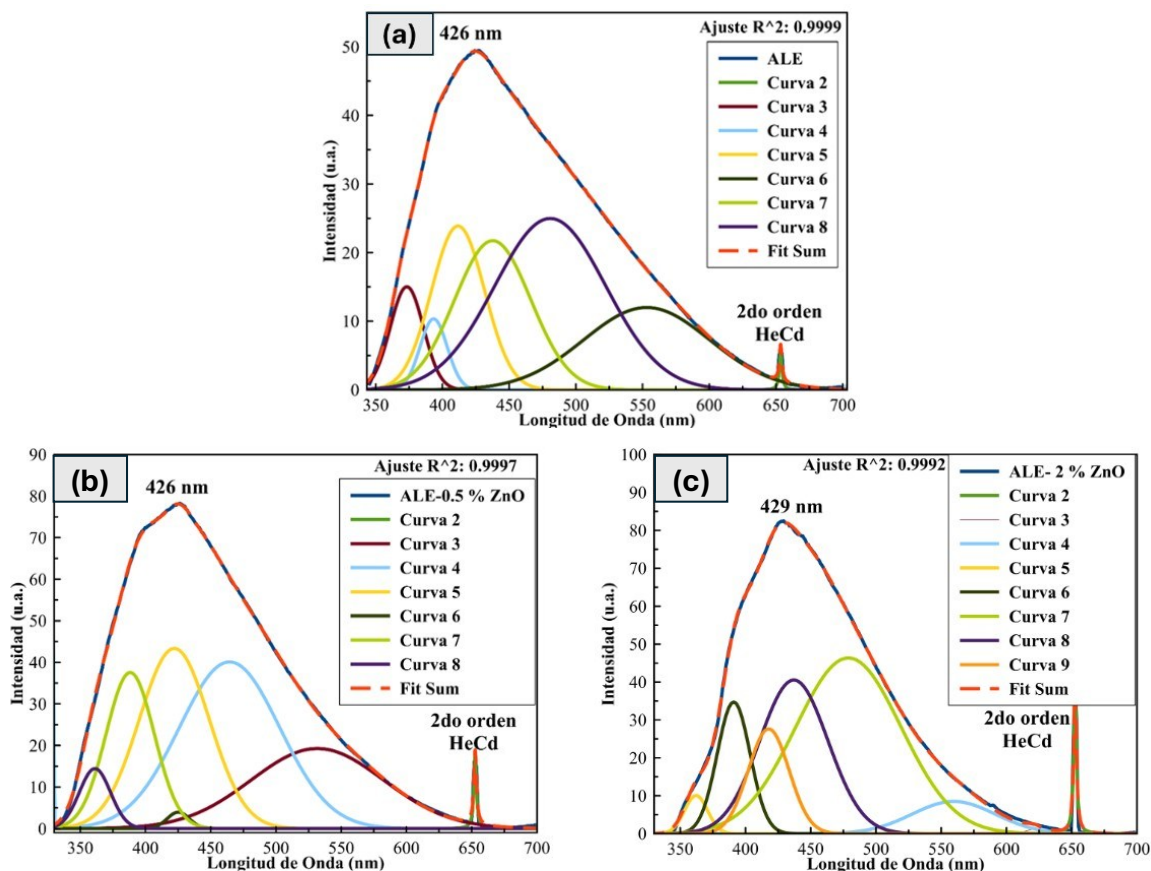


Figura 62. Espectros de fotoluminiscencia del polímero de ALE (a) y los compósitos poliméricos ALE-ZnO con 0.5 (b) y 2 (c) % en peso de ZnO.

Tanto el polímero de aceite de linaza epoxidado como los compósitos poliméricos con 0.5 y 2 % en peso de ZnO exhibieron una emisión que abarca desde los 330 nm hasta los 700 nm, con una emisión máxima ubicada en 426, 426 y 429 nm, respectivamente. La deconvolución de los espectros de fotoluminiscencia muestran múltiples contribuciones en la emisión resultante debido a diversos centros emisores o transiciones electrónicas presentes en el polímero y en los compósitos poliméricos.

Diversos grupos de trabajo han mostrado estudios basados en la investigación sobre materiales poliméricos orgánicos e inorgánicos luminiscentes, en donde el origen de las emisiones en los polímeros se basa en luminogénos convencionales y no convencionales (Yuan et al., 2019).

En el caso de los luminogénos convencionales en su mayoría consisten en anillos aromáticos que son especies que tienen una alta conjugación, mientras que para los luminogénos no convencionales su emisividad se debe a que contienen heteroátomos ricos en electrones como N, O, S, P así como enlaces múltiples de C=C, C=O, C≡N y OH (Tao et al., 2020). Para los luminogénos no convencionales se ha propuesto el mecanismo de emisión por agrupamiento (CTE por sus siglas en inglés, Clustering Triggered Emission) el cual se basa en la superposición de nubes electrónicas de las moléculas previamente mencionadas y las cuales se encuentran en una mayor densidad y en estructuras rígidas como en los polímeros. Sin embargo, a pesar de que se han propuesto diversas hipótesis para la explicación de las emisiones intrínsecas de los luminogénos no convencionales la diversidad de proporciones y tipos de luminogénos provoca implicaciones para la comprensión exacta del mecanismo de emisión (Zhang & Yuan, 2017).

Para este caso la emisión del polímero de aceite de linaza epoxidado y los compósitos poliméricos se atribuye a los luminogénos no convencionales presentes tales como los grupos C=O, OH, los cuales actúan como centros emisores y su presencia se corrobora mediante las bandas de absorbancia en los resultados de Espectroscopía Infrarroja, además se ha demostrado que ambos grupos funcionales juegan un rol importante en la emisión de luminiscencia (Niu et al., 2016).

Además, con la adición de 0.5 y 2 % en peso de ZnO en los compósitos poliméricos se ven modificadas las múltiples contribuciones de la emisión resultante, lo que se puede explicar como una nueva interacción entre el aceite de linaza epoxidado y el ZnO creando nuevos centros emisores o modificando las rutas de recombinación de los luminogénos no convencionales.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6.- Conclusiones

La metodología empleada en la recuperación del material anódico permitió obtener ZnO de las pilas gastadas sin el uso de reactivos químicos, resultando ser un proceso relativamente fácil que puede ser escalable, es amigable con el medio ambiente y no demanda un alto consumo energético en comparación con los procesos piro e hidrometalúrgicos. Además, permitió la separación selectiva de los demás componentes que conforman las pilas facilitando su posterior disposición adecuada en residuos o su reciclaje.

Por medio de DSC y DRX se determinaron tres intervalos respecto al voltaje residual de pilas gastadas con diversas fases en el ánodo:

1.5 V – Zinc metálico

1.3 – 0.924 V Mezcla de Fases de Zn y ZnO

<0.783 V ZnO

El material anódico presentó una morfología en forma de barras de tamaño micrométrico, las cuales cambian su relación de aspecto respecto al voltaje residual. Esta morfología puede ser aprovechada en investigaciones que requieran barras de ZnO evitando el uso de síntesis químicas o físicas y promoviendo el reciclaje de las pilas gastadas. Además, este material presentó fotoluminiscencia con emisiones en el UV y en el Visible cuya propiedad puede ser prometedora para aplicaciones en sensores ópticos, dispositivos optoelectrónicos entre otros.

Con relación a los compósitos poliméricos ALE-ZnO se demostró que la cantidad de ZnO y una dispersión en ultrasonido juegan un rol importante para la mejora de la estabilidad térmica en la cual se logró un incremento de 58 °C, por lo que el material puede resistir mayores temperaturas sin degradarse.

En cuanto a la T_g de los compósitos poliméricos, la cantidad de ZnO adicionado actuó de forma diferente, ya que para un porcentaje en peso igual a 0.5 % causó un efecto plastificante, mientras que con la cantidad del 2 % en peso de ZnO aumentó la T_g en comparación con el polímero de ALE. Por lo que, en concentraciones bajas de ZnO el compósito polimérico puede tener una mayor flexibilidad y a concentraciones altas puede tener un comportamiento rígido. Estos comportamientos pueden ser aprovechados en electrónica, recubrimientos anticorrosivos, películas antimicrobianas entre otras.

Finalmente, los resultados obtenidos por Espectroscopía de Fotoluminiscencia mostraron que el polímero de ALE tiene una emisión en un intervalo de 330 - 700 nm, con un máximo de emisión ubicado en 426 nm, y la cual se compone de varias

contribuciones las cuales se observan en su deconvolución, esta emisión es debida luminogénos no convencionales en los que se encuentran los grupos OH y C=O contenidos en las cadenas poliméricas, principalmente. Con esta propiedad fotoluminiscente los compósitos poliméricos pueden ser aplicados en áreas de la optoelectrónica flexible, celdas solares, sensores entre otras.

6.1 Perspectivas a futuro

Las perspectivas a futuro de los compositos poliméricos de ALE-ZnO de esta investigación abre dos nuevos panoramas de interés, ya que son materiales multifuncionales. En particular, dada la reconocida actividad antimicrobiana del ZnO seria pertinente evaluar la propiedad antimicrobiana de los compósitos poliméricos frente a hongos o bacterias, los cuales pueden resultar con aplicabilidad en las áreas biomédicas, empaque de alimentos o recubrimientos en superficies que demanden altos estándares de higiene.

Además, de manera complementaria la evaluación como recubrimientos anticorrosivos sobre superficies metálicas representa otra dirección relevante de estudio, puesto que el ZnO puede actuar como barrera física en el ALE ofreciendo mayor hidrofobicidad logrando ser recubrimientos prometedores en áreas automotrices, navales o de infraestructuras metálicas donde se requieren recubrimientos anticorrosivos sostenibles y de bajo impacto ambiental.

ANEXOS

7. Anexos

Composición Elemental Obtenida por Microscopía electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva (MEB-EDS) de la recuperación de ZnO de pilas gastadas.

En este apartado se anexa uno de los espectros EDS y una de las tablas de composición elemental que se realizaron por triplicado a las muestras de zinc metálico comercial, ZnO obtenido por oxidación térmica usadas como muestras de referencia, así como también los resultados obtenidos de las muestras recuperadas de los ánodos de pilas con diferente voltaje residual.

Tanto el espectro como la tabla de composición elemental fueron obtenidos directamente del equipo de medición. De igual manera, se muestra de nuevo la tabla con los valores promedio obtenidos de los análisis de composición los cuales se reportaron en la sección de resultados..

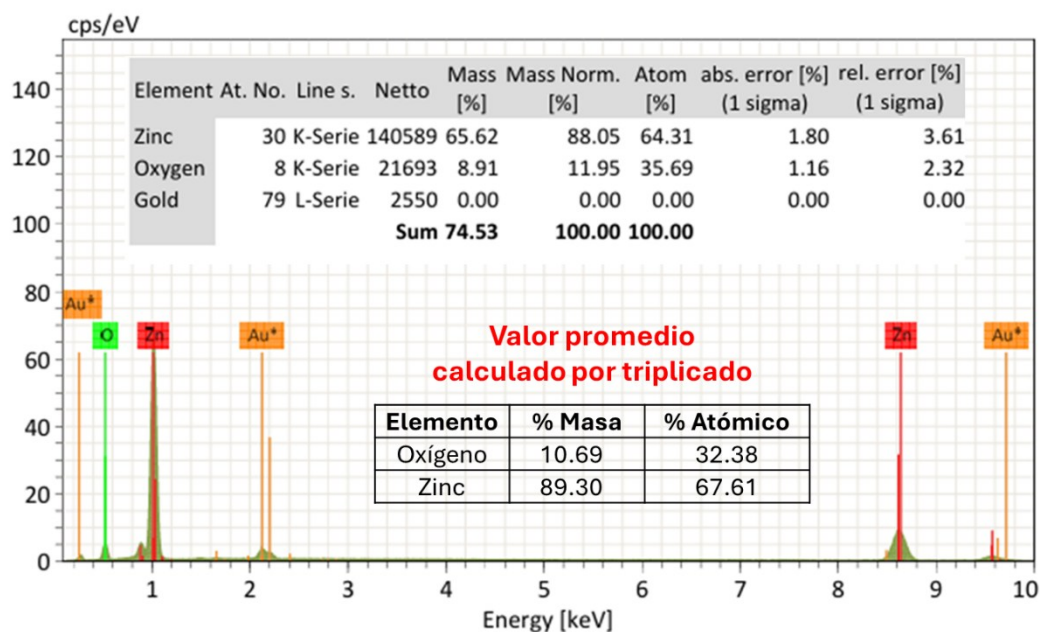


Figura 63. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra de zinc comercial (99.995 % de pureza).

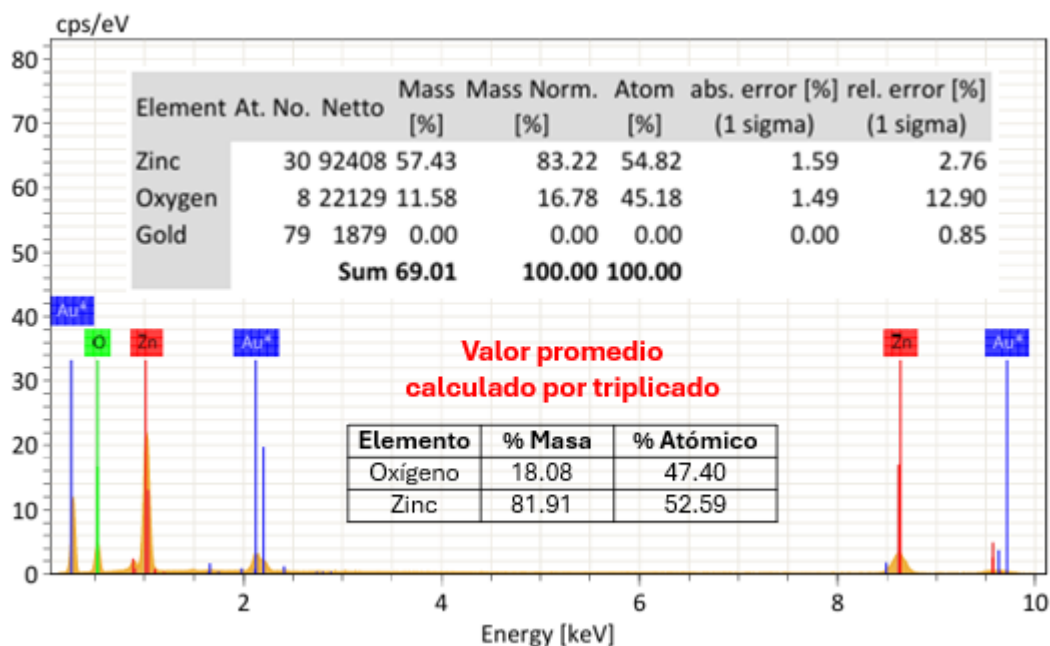


Figura 64. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra de ZnO obtenida por oxidación térmica a 900 °C por 9 h.

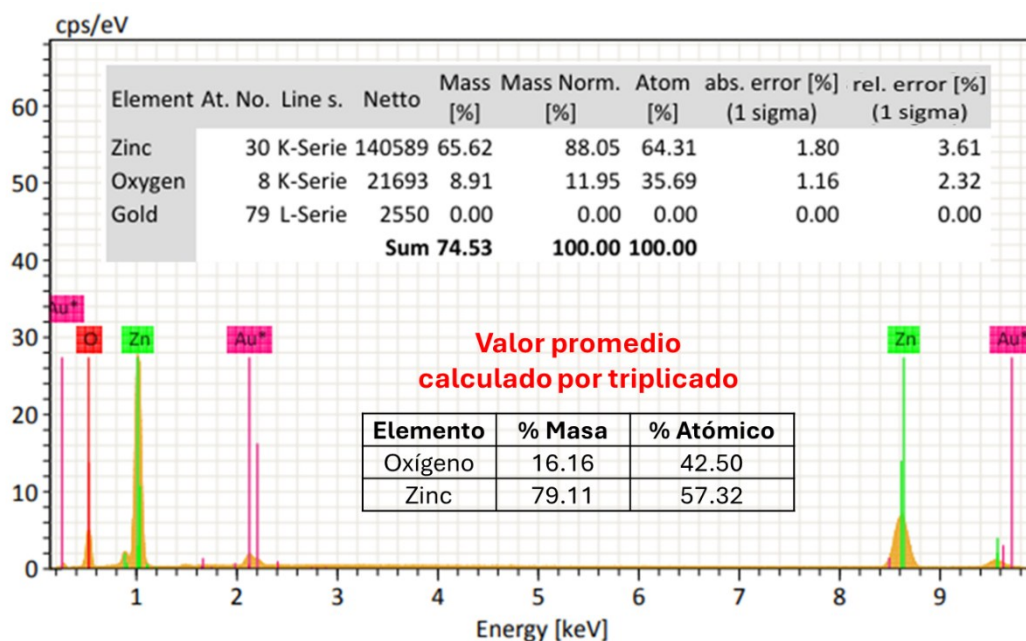


Figura 65. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~1.5 V.

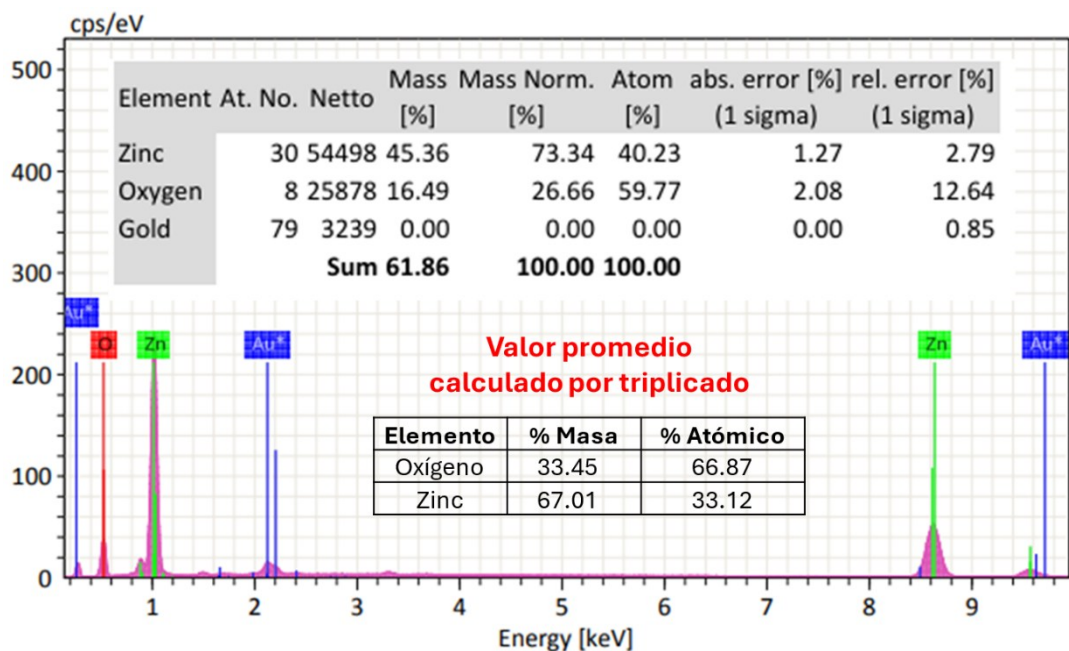


Figura 66. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~1.3 V.

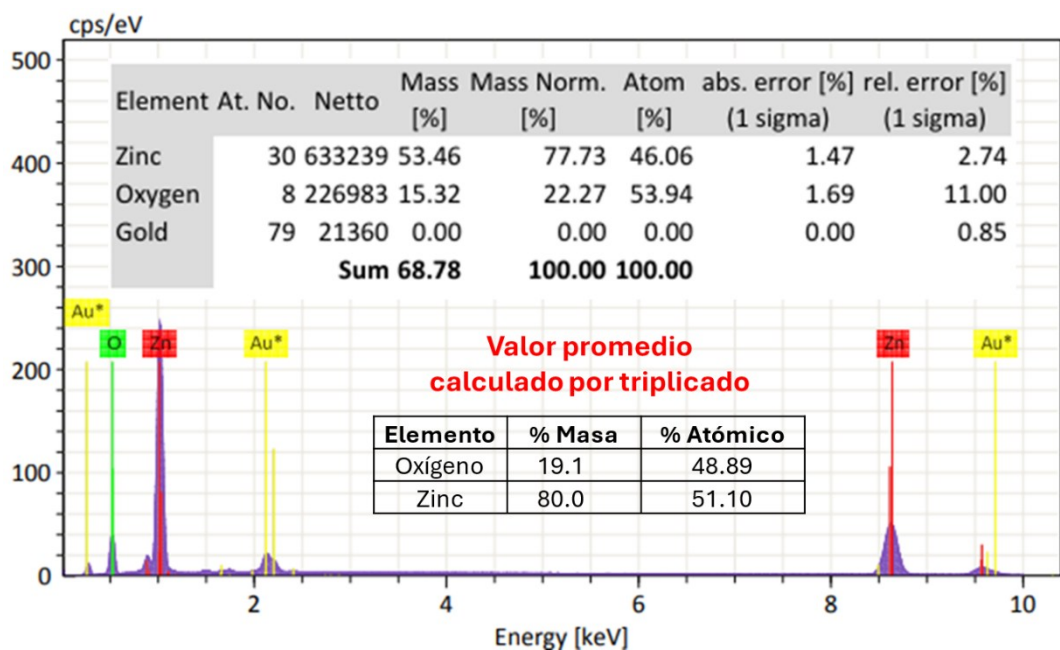


Figura 67. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~1.22 V.

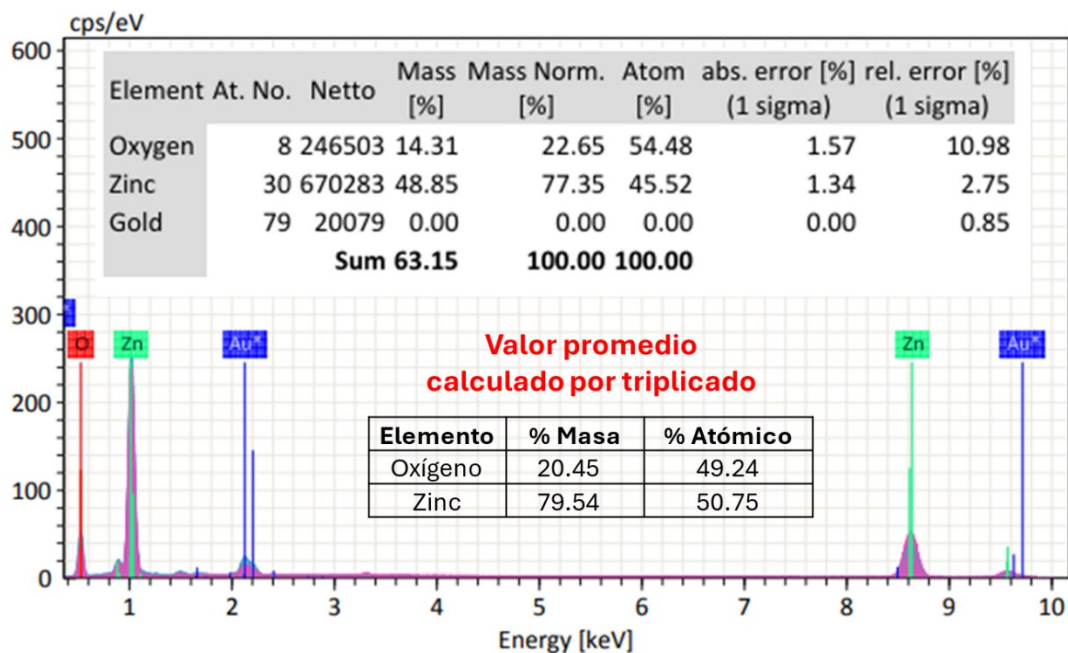


Figura 68. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~1.06 V.

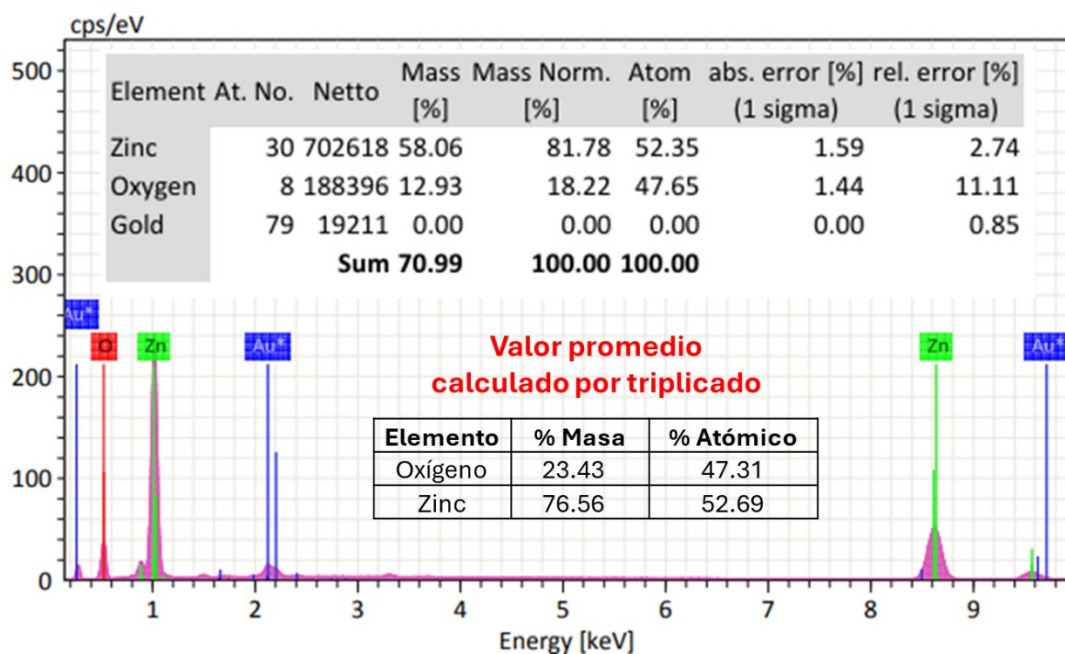


Figura 69. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~0.924 V

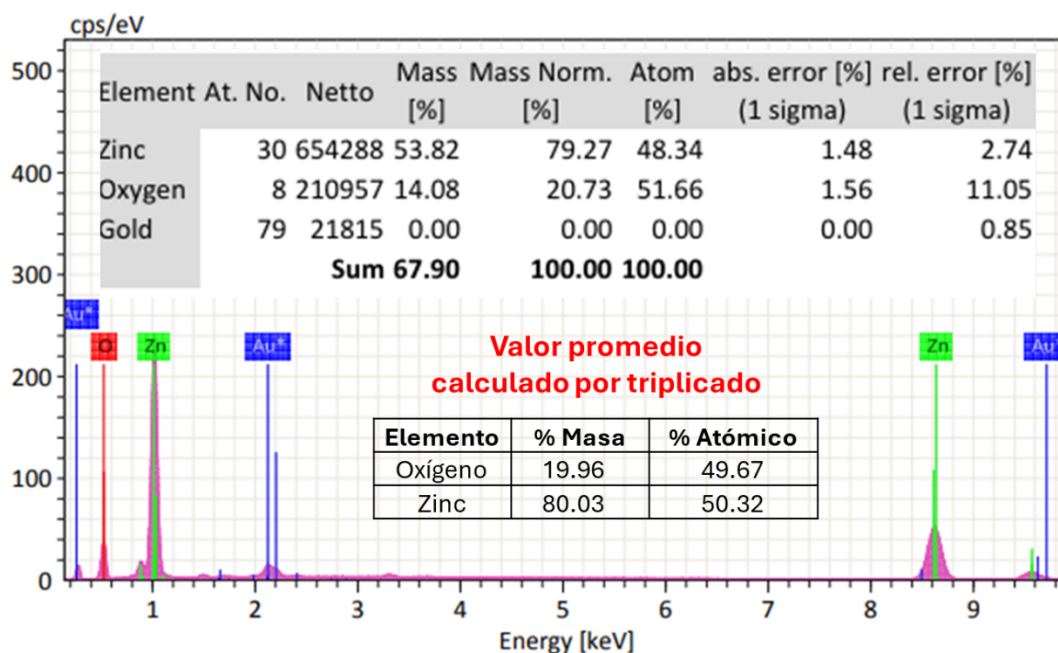


Figura 70. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~0.783 V.

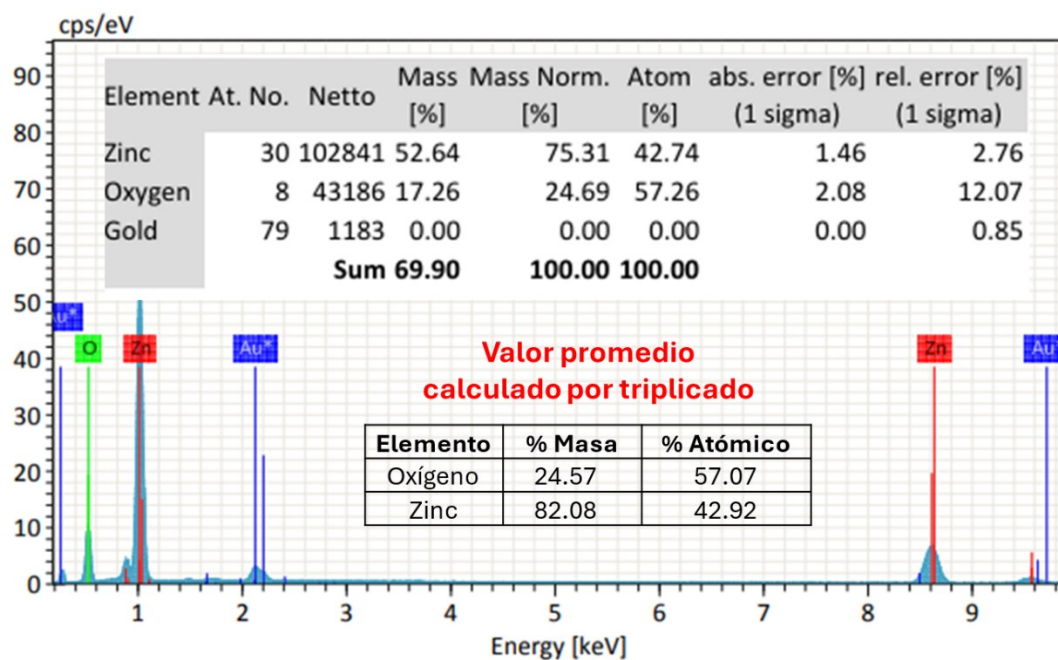


Figura 71. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~0.270 V.

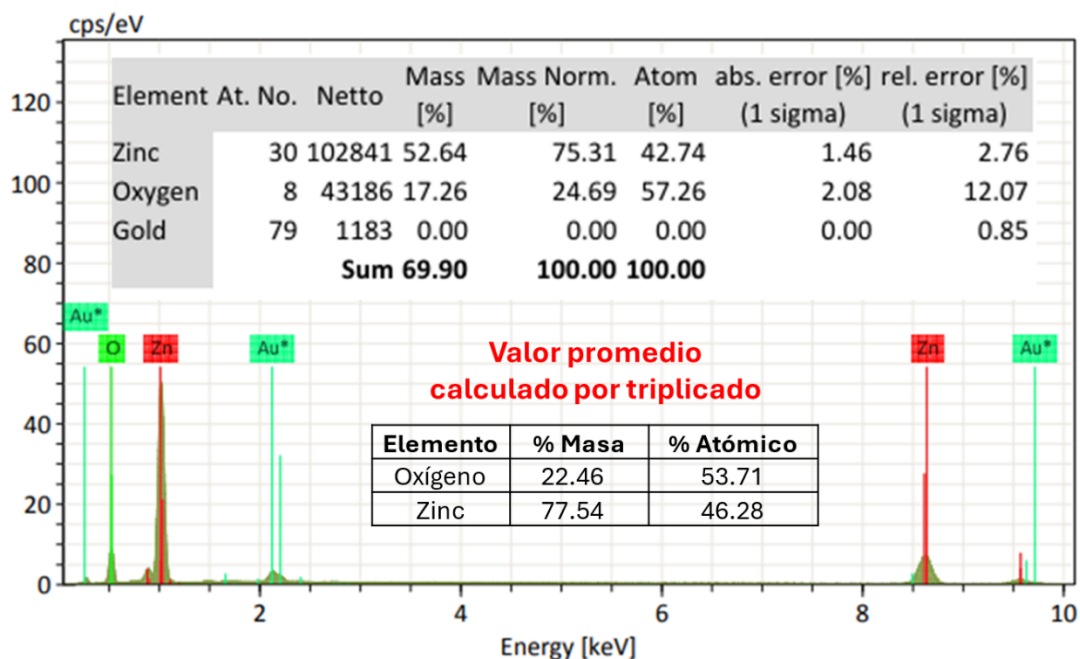


Figura 72. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~ 0.030 V.

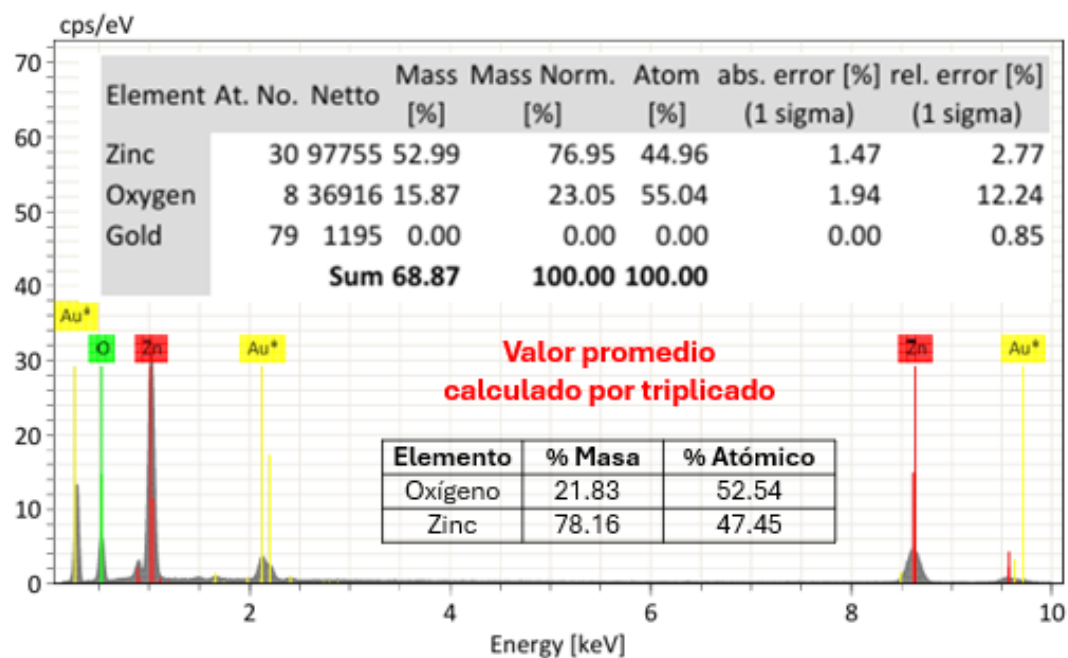


Figura 73. Espectro EDS y tabla de composición elemental de la muestra obtenida de los ánodos de pilas de ~ 0.700 V.

Recuperación física de ZnO de pilas alcalinas de 0.700 V

Una vez determinado el voltaje mínimo en el cual no se contará con la fase de zinc metálico se decidió trabajar con el material anódico (ZnO) recuperado de pilas alcalinas gastadas con un voltaje residual de 0.700 V. Sin embargo, de manera personal se recuperó el material anódico por lotes de cuatro pilas alcalinas con la finalidad de poder corroborar por DSC la ausencia del pico endotérmico atribuido a la temperatura de fusión del zinc metálico o por medio de DRX en donde no se encontrarán picos de difracción de la fase de zinc metálico, estos análisis se realizaban ya que los equipos se tenían disponibles relativamente.

Además, corroborar la ausencia de zinc metálico aun cuando previamente se determinó el voltaje mínimo en donde ya no se tuviera presente es de gran importancia puesto que existe una variedad de factores que se cree que pueden afectar la conversión de Zn a ZnO en su totalidad como, por ejemplo:

- **Historial de descarga:** Es decir si la pila sufrió una descarga rápida o lenta, ya que si se tiene una descarga rápida podrían haber zonas de material de Zn metálico que no participen en la reacción, en comparación cuando se tiene una descarga lenta podría existir una mayor difusión de material como el Zn tanto el KOH promoviendo una mayor efectividad de conversión de Zn a ZnO.
- **Agotamiento del electrolito KOH:** Puede ocurrir el agotamiento del electrolito de KOH por fuga de la carcasa metálica o bien si la integridad de la carcasa es afectada pueden ocurrir reacciones secundarias con el CO₂ del ambiente dando como resultado carbonato de potasio afectando así llevar a cabo completamente la reacción redox e impidiendo la conversión total de Zn a ZnO.
- **Integridad de los componentes:** Un factor importante es la integridad de los componentes de las pilas, ya que garantizaría que se lleve a cabo la reacción redox completamente, además de evitar la contaminación de los componentes internos en este caso en particular el material anódico. Algunos de los factores que pueden afectar la integridad de estos en su almacenamiento previo podría ser la temperatura, la humedad, exposición a gases o líquidos corrosivos entre otros.

Este punto de la integridad de los componentes de las pilas lo ejemplifico con los ánodos de pilas con voltajes residuales de 0.100 V los cuales se caracterizaron por DRX y se muestra una fotografía digital del ánodo en cada difractograma los cuales se observan en las **Figuras 74, 75 y 76**. A pesar de que los ánodos corresponden a pilas con el mismo voltaje residual y muestra picos cristalinos intensos de la fase

de ZnO claramente podemos visualizar diferencias tanto físicas como en los difractogramas.

En la **Figura 74** mediante la fotografía se puede observar que el ánodo contiene material del separador adherido, ya que al hacer la recuperación física este separador ya se encontraba deteriorado y de difícil separación, además en el difractograma podemos ver trazas de la parte amorfa de este alrededor de los 20° . De igual manera este ánodo contenía material de coloración negra y rojiza el cual puede ser material del cátodo que se mezcló debido al deterioro del separador y algunas reacciones secundarias producidas por parte del material catódico, en este aspecto una recuperación física es difícil de llevar a cabo por lo que el material anódico con estas características no se consideró y era desechado.

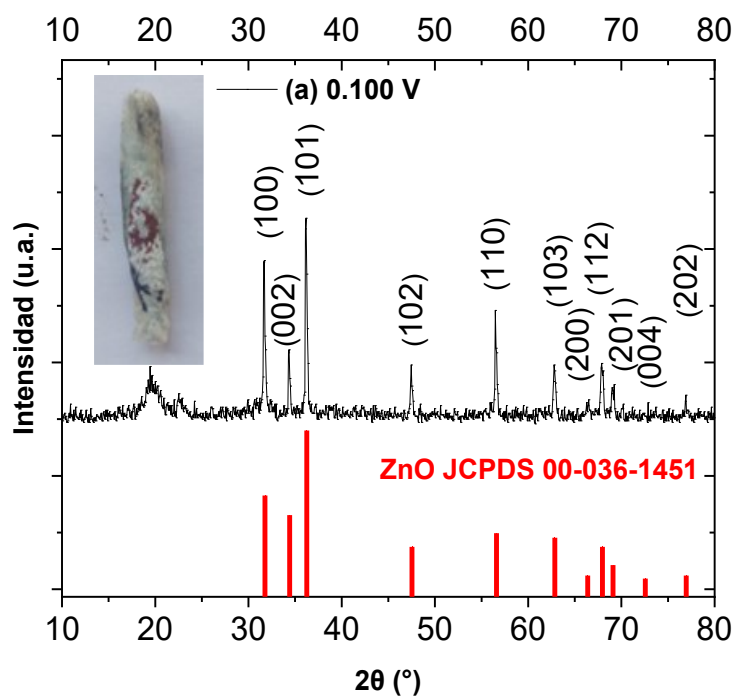


Figura 74. Primer caso ánodo de pila 0.100 V.

La **Figura 75**, muestra un segundo caso del ánodo recuperado de las pilas en el cual por medio de la fotografía digital podemos observar material de coloración negra el cual corresponde a la coloración del material catódico, si bien el patrón de difracción únicamente mostro picos de difracción correspondientes a la fase de ZnO, este material anódico no fue considerado y se desechaba de igual manera ya que no se podría llevar a cabo una separación física de las partículas de material catódico.

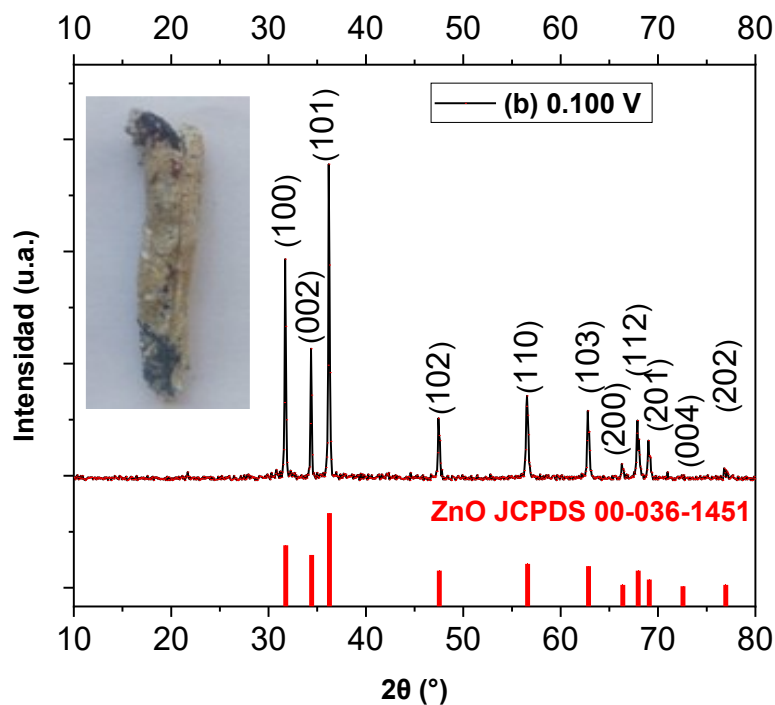


Figura 75. Segundo caso ánodo de pila 0.100 V.

Finalmente, la **Figura 76** muestra el tercer caso del ánodo recuperado, en el cual por medio de la fotografía podemos ver que la coloración y su integridad es completamente diferente en comparación con los mostrados previamente, además el patrón de difracción únicamente muestra picos de difracción de ZnO. Este tercer caso muestra claramente que la integridad física de los componentes de las pilas es de suma importancia para poder llevar a cabo una recuperación física de ZnO sin contaminación de otros materiales dentro de la pila independientemente del voltaje residual.

Cabe mencionar que esas consideraciones y excepciones se tomaron en cuenta con la finalidad de poder realizar una recuperación física efectiva del ZnO el cual fue el material de estudio.

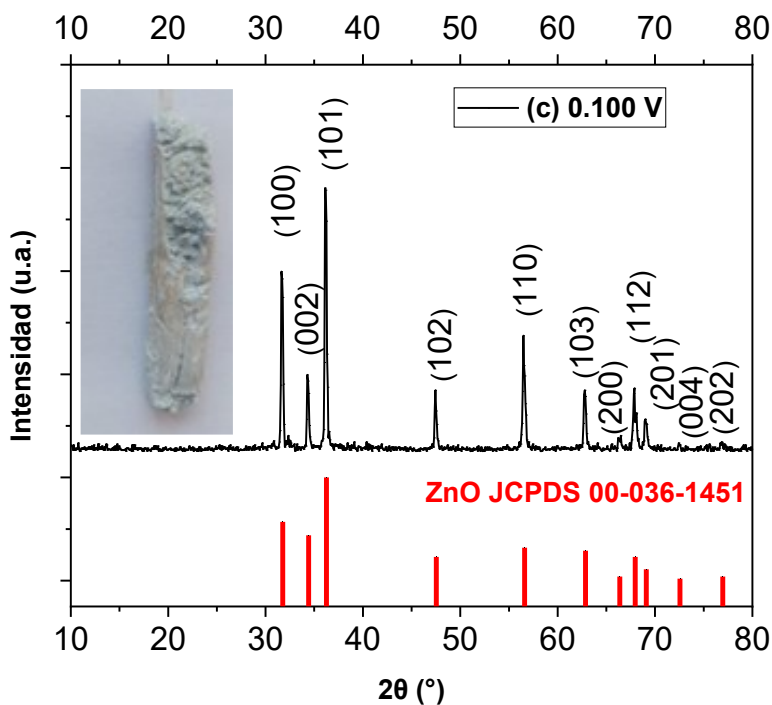


Figura 76. Tercer caso ánodo de pila 0.100 V.

Una vez tomado en cuenta las consideraciones anteriores y descartado la ausencia de la fase de zinc metálico el ZnO de los diferentes lotes el material se mezcló se caracterizó finalmente por DRX, MEB-EDS, Espectroscopía Raman y de Fotoluminiscencia.

A continuación, se muestra las cantidades de ZnO que fueron recuperadas en cada lote y el cual fue el material suficiente para llevar a cabo este estudio.

Lote 1 de 4 pilas:

Material seco: 6.83 g

Material húmedo después del proceso de lavado: 8.28 g

Material lavado seco: **5.86 g**

Lote 2 de 4 pilas:

Material seco: 6.40 g

Material húmedo después del proceso de lavado: 8.86 g

Material lavado seco: **5.17 g**

Lote 3 de 4 pilas:

Material seco: 5.20 g

Material húmedo después del proceso de lavado: 6.98 g

Material lavado seco: **4.88 g**

Lote 4 de 4 pilas:

Material seco: 4.33 g

Material húmedo después del proceso de lavado: 6.47 g

Material lavado seco: **3.05 g**

ZnO total de los cuatro lotes = **18.96 g**

Por lo tanto, por pila se prácticamente se recuperó 1.18 g de ZnO.

Preparación de las muestras del polímero de ALE y de los compósitos poliméricos para determinar la dispersión del ZnO por MEB-EDS.

Para las muestras del polímero de ALE y de los compósitos poliméricos de ALE-ZnO con 0.5 y 2 % en peso de ZnO que se usaron para el análisis de MEB-EDS, se obtuvieron termocurando una pequeña cantidad de las dispersiones obtenidas después del proceso de rotoevaporación sobre cilindros de aluminio con 9.5 mm de base y 10 mm de alto, que son los típicos portamuestras que se usan para los análisis de MEB-EDS. El termocurado se realizó a las mismas condiciones descritas en la sección de metodologías.

La finalidad de termocurar directamente sobre los cilindros de aluminio se basó en que tanto el polímero de ALE como los compósitos de ALE-ZnO quedaran adheridos a la superficie de los portamuestras, ya que, posteriormente pasaron por un proceso de maquinado en un torno Mj-9526, cuya finalidad fue poder retirar una pequeña cantidad de la parte superior del polímero y de los compósitos poliméricos como se puede observar en el diagrama de la **Figura 77**.

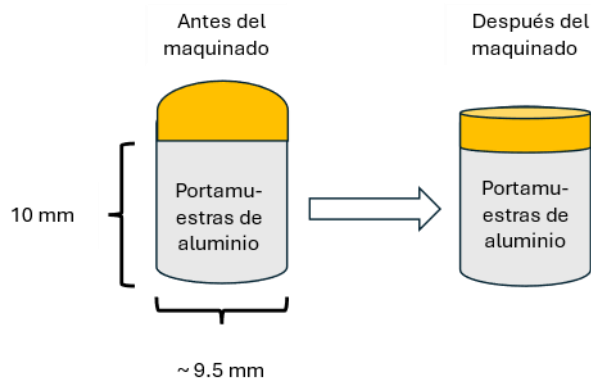


Figura 77. Maquinado de las muestras para MEB-EDS.

A continuación, en la **Figura 78** se muestran las fotografías de las muestras durante y después del maquinado, así como también después de que fueron recubiertas de oro.

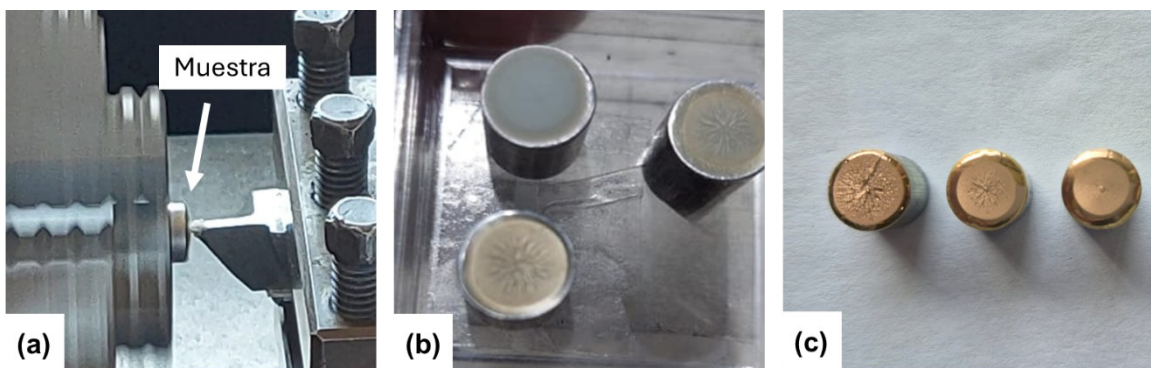


Figura 78. Preparación de las muestras para MEB-EDS, (a) proceso del maquinado, (b) después del proceso de maquinado y (c) muestras recubiertas de oro.

Determinación del número de epóxidos por molécula y cálculo del peso molecular del aceite de linaza epoxidado (ALE).

Para determinar el número de epóxidos por molécula y el peso molecular del ALE, se sigue un método parecido al que describen Joseph y Díaz realizando una serie de adecuaciones que permitan considerar tomar en cuenta la incorporación del oxígeno, el cual forma los grupos epóxicos, para lo cual se toma en cuenta la estructura general del ALE (**Figura 79**) y se realiza la integración de las señales correspondientes obtenidas a partir del espectro de RMN ^1H . Dicho procedimiento es descrito por (Nieto, 2019).

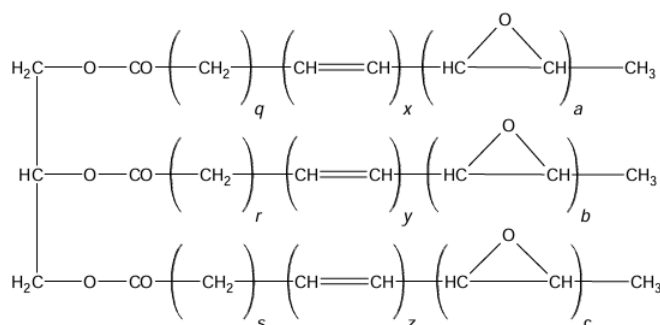


Figura 79. Estructura general del ALE.

A continuación, en la **Figura 80** se muestra de forma condensada la estructura general del ALE:

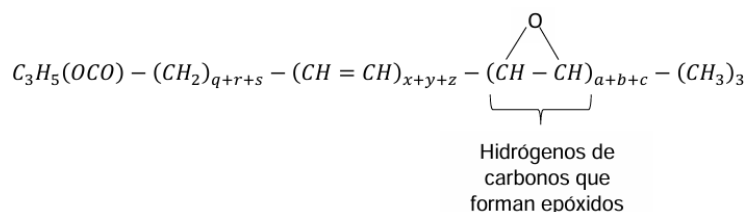


Figura 80. Estructura del ALE de forma condensada.

Considerando la estructura general del ALE y tomando en cuenta a los hidrógenos que forman los anillos epóxicos la fórmula para calcular el peso molecular del ALE queda de la siguiente manera:

$$PM_{ALE} = 173.1 + 14.072(q + r + s) + 26.038(x + y + z) + 42(a + b + c) + 45.1$$

El número de hidrógenos totales (T_{ALE}) en el ALE queda:

$$T_{ALE} = 5 + 2(q + r + s) + 2(x + y + z) + 2(a + b + c) + 9$$

De la ecuación anterior, se obtiene que los hidrógenos que forman anillos epóxicos están descritos por:

$$E = 2(a + b + c)$$

Los hidrógenos olefínicos (V):

$$V = 2(x + y + z)$$

Considerando lo anterior, sustituyendo y simplificando, se obtiene la fórmula para calcular el peso molecular del aceite epoxidado:

$$PM_{ALE} = 120 + 7.0135T_{ALE} + 6.006V + 13.964E$$

Para calcular el número de hidrógenos olefínicos (V), el número de hidrógenos que forman anillos epóxicos (E) y el número total de hidrógenos presentes en el ALE (T_{ALE}), necesarios para calcular el peso molecular del ALE, se considera el valor de sus áreas bajo la curva asociada a la señal correspondiente. A continuación, se asignan las señales presentes en el espectro de RMN ^1H del Aceite de Linaza Epoxidado (ALE), para posteriormente continuar con la determinación de V, E y T_{ALE} (Nieto, 2019).

En la **Figura 81**, se muestra el espectro RMN ^1H del Aceite de Linaza Epoxidado (ALE) y la asignación de las señales más importantes en función de su estructura. Para la asignación de las señales, nos basamos en los trabajos de (ref), sin embargo, las señales del ALE ya han sido reportadas por diversos autores. A continuación, se asignan las señales observadas en el espectro de resonancia a los átomos de hidrógeno correspondiente con el desplazamiento químico (δ) observado

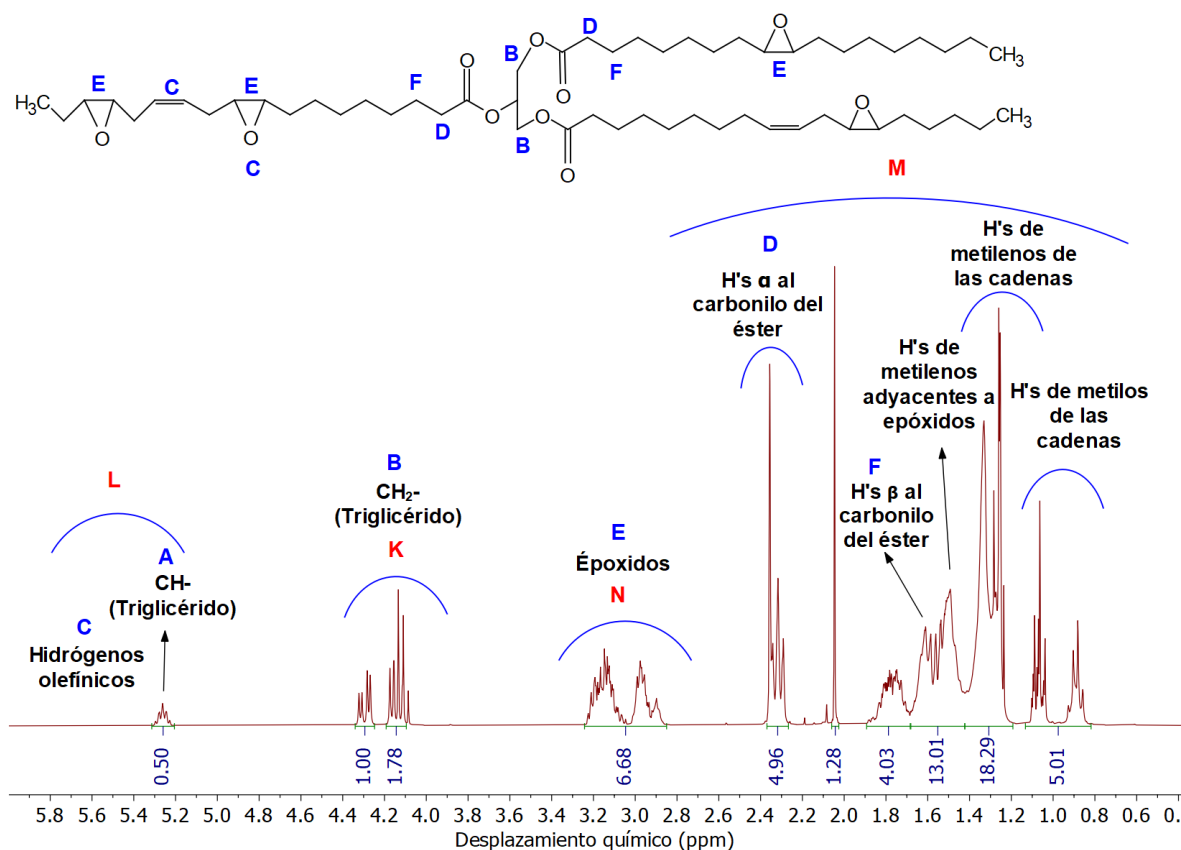


Figura 81. Espectro de RMN ^1H del ALE.

Generalmente, en el espectro de RMN ^1H del ALE, en δ 5.6 ppm se observa la señal perteneciente a los hidrógenos olefínicos, lo cual se asocia con la presencia de dobles enlaces del aceite de linaza, sin embargo, en el espectro correspondiente al

aceite de linaza epoxidado empleado en el presente proyecto, no se observa la presencia de dicha señal. Por otra parte, en δ 5.26 ppm la señal corresponde al hidrógeno del metino del glicerol ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$). En el intervalo de δ 4.10 – 4.35 ppm se encuentran las señales de los 4 hidrógenos de los metilenos del glicerol ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$), en el intervalo de δ 2.85 – 3.25 ppm se encuentra un multiplete asociado a los hidrógenos que forman anillos epóxicos ($-\text{CHOCH}-$). En δ 2.35 ppm se observa una señal que corresponde a los hidrógenos del metileno α al carbonilo del éster ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$). (ref) reporta la presencia de una señal en el intervalo de δ 2.06 – 2.11 ppm, la cual se asocia a hidrógenos alilícos ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), la cual tiende a disminuir conforme reaccionan los dobles enlaces de carbono, sin embargo, en el espectro presentado no se observa dicha señal. En δ 1.6 ppm se encuentra la señal de los hidrógenos del metileno β al carbonilo del éster ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$). En δ 1.5 ppm se observa la señal asociada a los hidrógenos de metilenos adyacentes a los epóxidos ($-\text{CH}_2-\text{CHOCH}-\text{CH}_2-$). En el intervalo ubicado entre δ 1.20 – 1.40 ppm se ubican las señales de los hidrógenos de los metilenos alifáticos ($-\text{CH}_2-$). Finalmente, en δ 1.06 ppm y δ 0.88 ppm se encuentran las señales de los hidrógenos de los metilos (CH_3-) del ácido linolénico y linoleico y del ácido oleico, respectivamente (Nieto., 2019).

Continuando con la determinación de V, E y T_{ALE} para la obtención del peso molecular. De acuerdo con el espectro RMN ^1H del ALE mostrado en la figura anterior, las señales que se encuentran en el intervalo de δ 4.1 – 4.4 ppm corresponden a los hidrógenos de los metilenos (K) de la porción del glicerol. Para hallar el área que representa a un solo hidrógeno, se suman las integrales de estas dos señales y se dividen 4.

$$A = \frac{K}{4} \quad \therefore \quad A = \frac{2.78}{4} = 0.695$$

Este valor no se toma en cuenta, dado que es mayor a 0.5, por lo que podría suponer un grado de hidrólisis, sin embargo, en el espectro FTIR no se observa la presencia de grupos $-\text{OH}$, por lo que esta teoría se descarta y se considera $A = 0.5$.

Según el procedimiento, para conocer el número de hidrógenos olefínicos (V) se consideran las señales entre δ 5.20 – 5.70 ppm y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$V_{ALE} = \frac{0.5}{2} = 0.25 \sim 0.3$$

Por otro lado, para calcular cuantos hidrógenos que componen los anillos epóxicos (E), se toma en cuenta la integral de las señales N que se observan en el intervalo de δ 2.80 – 3.25 ppm y se emplea la siguiente expresión (Nieto., 2019):

$$E = \frac{N}{K/4} \quad \therefore \quad E = \frac{6.68}{0.5} = 13.36$$

De esta manera, el número de epóxidos por molécula está dado por:

$$\# \text{ Epóxidos} = \frac{E}{2} \quad \therefore \quad \# \text{ **Epóxidos**} = \frac{13.36}{2} = 6.68 \sim \mathbf{6.7}$$

El número total de hidrógenos se calcula empleando la siguiente ecuación.

$$T_{ALE} = \frac{L + K + N + M}{K/4}$$

Así,

$$T_{ALE} = \frac{0.5 + 2.78 + 6.68 + 46.58}{0.5} = 113.08$$

Finalmente, el peso molecular del Aceite de Linaza Epoxidado se obtiene de la siguiente manera:

$$PM_{ALE} = 120 + 7.0135T_{ALE} + 6.006V + 13.964E$$

$$PM_{ALE} = 120 + 7.0135(113.08) + 6.006(0.3) + 13.964(13.36)$$

$$\mathbf{PM_{ALE} = 1102.65 \text{ g/mol}}$$

8. Bibliografía

- Abd Mutalib, M., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Ismail, A. F., & Jaafar, J. (2017). Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, & D. Oatley-Radcliffe (Eds.), *Membrane Characterization* (pp. 161–179). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>
- Abood, M. K., Fayad, M. A., Al Salihi, H. A., & Salbi, H. A. A. (2021). Effect of ZnO nanoparticles deposition on porous silicon solar cell. *Materials Today: Proceedings*, 42, 2935–2940. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.771>
- Akhtar, K. K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In S. K. Sharma (Ed.), *Handbook of Materials Characterization* (pp. 113–145). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4
- Alam, M., Alandis, N. M., Sharmin, E., Zafar, F., & Alam, M. A. (2016). Anticorrosive properties of olive oil polyurethanamide/ZnO biocomposite coatings. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(5), 1736–1742. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0009-6>
- Albarrán-Preza, E., Corona-Becerril, D., Vigueras-Santiago, E., & Hernández-López, S. (2016). Sweet polymers: Synthesis and characterization of xylitol-based epoxidized linseed oil resins. *European Polymer Journal*, 75, 539–551. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.12.025>
- Al-Ruqeishi, M. S., Mohiuddin, T., Al-Habsi, B., Al-Ruqeishi, F., Al-Fahdi, A., & Al-Khusaibi, A. (2019). Piezoelectric nanogenerator based on ZnO nanorods. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 5173–5179. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.12.010>
- Alsultany, F. H., Hassan, Z., & Ahmed, N. M. (2016). Large-scale uniform ZnO tetrapods on catalyst free glass substrate by thermal evaporation method. *Materials Research Bulletin*, 79, 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.03.005>
- Aoki, T. (2012). PHOTOLUMINESCENCE SPECTROSCOPY. *John Wiley & Sons, Inc., Characterization of Materials*, 1.
- Bantikatta, H., Kumar, K., Thodeti, S., Bindu Bantikatta, H., Kiran Kumar, Y., & Sathish, B. (2019). *Synthesis and Characterization of ZnO Nanostructures*

-
- In *International Journal of Nanomedicine* (Vol. 14, pp. 9395–9410). Dove Medical Press Ltd. <https://doi.org/10.2147/IJN.S216204>
- Dandekar, C. R., & Shin, Y. C. (2012). Modeling of machining of composite materials: A review. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 57, 102–121. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2012.01.006>
- Das, J., Pradhan, S. K., Sahu, D. R., Mishra, D. K., Sarangi, S. N., Nayak, B. B., Verma, S., & Roul, B. K. (2010). Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, 405(10), 2492–2497. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.03.020>
- De T. W. Clyne, D. H. (2019). *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press.
- Debdulal, R., & Alex, E.-K. (2010). Scanning Near-Field Optical Microscopy and Related Techniques. *National Physical Laboratory*.
- Deep, A., Kumar, K., Kumar, P., Kumar, P., Sharma, A. L., Gupta, B., & Bharadwaj, L. M. (2011). Recovery of pure ZnO nanoparticles from spent Zn-MnO₂ alkaline batteries. *Environmental Science and Technology*, 45(24), 10551–10556. <https://doi.org/10.1021/es201744t>
- Dehonor-Márquez, E., Nieto-Alarcón, J. F., Viguera-Santiago, E., & Hernández-López, S. (2018). Effective and Fast Epoxidation Reaction of Linseed Oil Using 50 wt% Hydrogen Peroxide. *American Journal of Chemistry*, 8(5), 99–106. <https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20180805.01>
- Demircan, G., Gurses, E. F., Acikgoz, A., Yalcin, S., & Aktas, B. (2020). Effects of spin coating parameters on stress, electrical and optical properties of multilayer ZnO thin film prepared by sol–gel. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 709(1), 61–69. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1816009>
- Díez-Pascual, A. M., & Díez-Vicente, A. L. (2014). Epoxidized soybean Oil/ZnO biocomposites for soft tissue applications: Preparation and characterization. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(19), 17277–17288. <https://doi.org/10.1021/am505385n>
- Díez-Pascual, A. M., & Díez-Vicente, A. L. (2015). Wound healing bionanocomposites based on castor oil polymeric films reinforced with chitosan-modified ZnO nanoparticles. *Biomacromolecules*, 16(9), 2631–2644. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00447>

-
- Ding, C., Shuttleworth, P. S., Makin, S., Clark, J. H., & Matharu, A. S. (2015). New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids. *Green Chemistry*, 17(7), 4000–4008. <https://doi.org/10.1039/c5gc00912j>
- Djurišić, A. B., Chen, X., Leung, Y. H., & Man Ching Ng, A. (2012). ZnO nanostructures: Growth, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 22(14), 6526–6535. <https://doi.org/10.1039/c2jm15548f>
- Dornbusch, M., Christ, U., & Rasing, R. (2016). *Epoxy Resins Fundamentals and Applications*.
- Edinburgh Instruments. (2021, July 8). *What is Raman Spectroscopy?*
- Epp, J. (2016). 4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, & H.-G. Herrmann (Eds.), *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 81–124). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- Ever J. Barbero. (2017). *INTRODUCTION TO Composite Materials Design*.
- Folarin, A., & Jackson, N. I. (2019). *Extraction of Vegetable Oils from Agricultural Materials: A Review Change of climate: a driving force for energy development View project Computational Informatics of Crop Phenotype Data View project Extraction of Vegetable Oils from Agricultural Materials: A Review*. <https://www.researchgate.net/publication/333786586>
- Gabbott, P. (2008). *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Publishing Ltd.
- Gay, D., Hoa, S. V. (Suong V.), & Tsai, S. W. (2003). *Composite materials: design and applications*. CRC Press.
- Gilliland, G. D. (1997). Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. *Reports: A Review Jornal, Materials Science and Engineering*.
- Girão, A., Caputo, G., & Ferro, M. (2017). Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS). In *Comprehensive Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.002>
- Goldstein, J. I., Michael, J. R., Scott, J. H. J., Newbury, D. E., Ritchie, N. W. M., & Joy, D. C. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer Science+Business Media LLC.

-
- Güell, F., Martínez-Alanis, P. R., Khachadorian, S., Rubio-García, J., Franke, A., Hoffmann, A., & Santana, G. (2016). Raman and photoluminescence properties of ZnO nanowires grown by a catalyst-free vapor-transport process using ZnO nanoparticle seeds. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 253(5), 883–888. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552651>
- Gunstone, F. D. (2004). *THE CHEMISTRY OF OILS AND FATS Sources, Composition, Properties and Uses* (Primera Edition).
- Guo, L., Zhang, Z., Kang, R., Chen, Y., Hou, X., Wu, Y., Wang, M., Wang, B., Cui, J., Jiang, N., Lin, C. Te, & Yu, J. (2018). Enhanced thermal conductivity of epoxy composites filled with tetrapod-shaped ZnO. *RSC Advances*, 8(22), 12337–12343. <https://doi.org/10.1039/c8ra01470a>
- Hölken, I., Hoppe, M., Mishra, Y. K., Gorb, S. N., Adelung, R., & Baum, M. J. (2016). Complex shaped ZnO nano- and microstructure based polymer composites: Mechanically stable and environmentally friendly coatings for potential antifouling applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(10), 7114–7123. <https://doi.org/10.1039/c5cp07451g>
- Hosney, H., Nadiem, B., Ashour, I., Mustafa, I., & El-Shibiny, A. (2018). Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer. In *Journal of Applied Polymer Science* (Vol. 135, Issue 20). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/app.46270>
- Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., & Elharfi, A. (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>
- Iida, H., Itoh, D., Minowa, S., Yanagisawa, A., & Igarashi, A. (2015). Hydrogenation of soybean oil over various platinum catalysts: Effects of support materials on trans fatty acid levels. *Catalysis Communications*, 62, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.12.025>
- Inkson, B. J. (2016). 2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, & H.-G. Herrmann (Eds.), *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 17–43). Woodhead Publishing. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X)
- Islam, M. Remanul. ;, Beg, M. D. Hossen. ;, & Jamari, S. Shima. (2014). Development of vegetable-oil-based polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(18), 9016–9028. <https://doi.org/10.1002/app.40787>

-
- Jalil, M. J., Mohamed, N., Jamaludin, S. K., Som, A. M., & Mohamad Daud, A. R. (2014). Epoxidation of palm kernel oil-based crude oleic acid. *Advanced Materials Research*, 906, 125–130. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.906.125>
- Kahouli, M., Barhoumi, A., Bouzid, A., Al-Hajry, A., & Guermazi, S. (2015). Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method. In *Superlattices and Microstructures* (Vol. 85, pp. 7–23). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.05.007>
- Kang, Y., Yu, F., Zhang, L., Wang, W., Chen, L., & Li, Y. (2021). Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors. *Solid State Ionics*, 360. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115544>
- Kasote, D. M., Badhe, Y. S., & Hegde, M. V. (2013). Effect of mechanical press oil extraction processing on quality of linseed oil. *Industrial Crops and Products*, 42(1), 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.015>
- Kayış, A., Kavgacı, M., Yaykaşlı, H., Kerli, S., & Eskalen, H. (2021). Investigation of Structural, Morphological, Mechanical, Thermal and Optical Properties of PVA-ZnO Nanocomposites. *Glass Physics and Chemistry*, 47(5), 451–461. <https://doi.org/10.1134/S1087659621050084>
- Kenanakis, G., Androulidaki, M., Vernardou, D., Katsarakis, N., & Koudoumas, E. (2011). Photoluminescence study of ZnO structures grown by aqueous chemical growth. *Thin Solid Films*, 520(4), 1353–1357. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.123>
- Kin Hong, L., Yusop, R. M., Salih, N., & Salimon, J. (2015). OPTIMIZATION OF THE in situ EPOXIDATION OF LINOLEIC ACID OF Jatropha curcas OIL WITH PERFORMIC ACID. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 19, 144–154.
- Larkin, P. (2011). *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and spectral interpretation* (First). Elsevier.
- Latif, R. F. E. A., Abidin, Z. Z., Cardona, F., Awang Biak, D. R., Abdan, K., Tahir, P. M., & Ern, L. K. (2020). Bio-resin production through ethylene unsaturated carbon using vegetable oils. In *Processes* (Vol. 8, Issue 1). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/pr8010048>
- Lee, M. (2016). *X-Ray Diffraction for Materials Research: From fundamentals to Applications*. Apple Academic Press, Inc.

-
- Li, Y., Luo, X., & Hu, S. (2015). *Polyols and Polyurethanes from Vegetable Oils and Their Derivatives* (pp. 15–43). https://doi.org/10.1007/978-3-319-21539-6_2
- Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., & Cádiz, V. (2013). Renewable polymeric materials from vegetable oils: A perspective. *Materials Today*, 16(9), 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.08.016>
- Lorero, I., Campo, M., Rosario, G. Del, López, F. A., & Prolongo, S. G. (2020). New manufacturing process of composites reinforced with ZnO nanoparticles recycled from alkaline batteries. *Polymers*, 12(7). <https://doi.org/10.3390/polym12071619>
- Lorero, Isaac., Campo, M., Arribas, C., Prolongo, M. ;, López, A., & Prolongo, Guillermo. (2022). Epoxy Composites Reinforced with ZnO from Waste Alkaline Batteries. *Materials*, 15(8). <https://doi.org/10.3390/ma15082842>
- Lotfi Orimi, R. (2013). Investigation of the effect of annealing on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles, synthesized at low temperature. *Optical Materials*, 35(3), 657–660. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.10.047>
- Lukas, K., & Lemaire, P. K. (2009). *Differential Scanning Calorimetry: Fundamental Overview*.
- Lv, J., Li, C., & Chai, Z. (2019). Defect luminescence and its mediated physical properties in ZnO. In *Journal of Luminescence* (Vol. 208, pp. 225–237). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.050>
- Malik, G., Jaiswal, J., Mourya, S., & Chandra, R. (2017). Optical and other physical properties of hydrophobic ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering at room temperature. *Journal of Applied Physics*, 122(14). <https://doi.org/10.1063/1.5007717>
- Manikandan, B., Endo, T., Kaneko, S., Murali, K. R., & John, R. (2018). Properties of sol gel synthesized ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(11), 9474–9485. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8981-8>
- Menczel, J., & Bruce P., R. (2009). *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications* (J. D. Menczel & R. B. Prime, Eds.). John Wiley & Sons, Inc.
- Mihailova, I., Gerbreders, V., Tamanis, E., Sledevskis, E., Viter, R., & Sarajevs, P. (2013). Synthesis of ZnO nanoneedles by thermal oxidation of Zn thin

-
- films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377, 212–216.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.003>
- Milchert, E., Malarczyk, K., Kłos, M., & Novak, L. (2015). Technological aspects of chemoenzymatic epoxidation of fatty acids, fatty acid esters and vegetable oils: A review. *Molecules*, 20(12), 21481–21493.
<https://doi.org/10.3390/molecules201219778>
- Milchert, E., Malarczyk-Matusiak, K., & Musik, M. (2016). Technological aspects of vegetable oils epoxidation in the presence of ion exchange resins: A review. In *Polish Journal of Chemical Technology* (Vol. 18, Issue 3, pp. 128–133). De Gruyter Open Ltd. <https://doi.org/10.1515/pjct-2016-0059>
- Mishra, Y. K., & Adelung, R. (2018). ZnO tetrapod materials for functional applications. In *Materials Today* (Vol. 21, Issue 6, pp. 631–651). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.11.003>
- Mohammed, M. L., & Saha, B. (2022). Recent Advances in Greener and Energy Efficient Alkene Epoxidation Processes. *Energies*, 15(8).
<https://doi.org/10.3390/en15082858>
- Mohan, P. (2013). A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 52(2), 107–125.
<https://doi.org/10.1080/03602559.2012.727057>
- Morozov, I. G., Belousova, O. V., Ortega, D., Mafina, M. K., & Kuznetsov, M. V. (2015). Structural, optical, XPS and magnetic properties of Zn particles capped by ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 633, 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.285>
- Mukhlis, R., Mackenzie, A., & Rhamdhani, M. A. (2021). Small scale recycling process for spent alkaline batteries: Technoeconomic analysis and potential use of solar energy. *Resources, Conservation and Recycling*, 166. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105367>
- Nandi, R., & Major, S. S. (2017). The mechanism of growth of ZnO nanorods by reactive sputtering. *Applied Surface Science*, 399, 305–312.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.097>
- Neumark, G. F., Kuskovksy, I. L., & Jiang, H. X. (2007). *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*.
- Ngo, P. D. (1999). Energy Dispersive Spectroscopy. In L. C. Wagner (Ed.), *Failure Analysis of Integrated Circuits: Tools and Techniques* (pp. 205–215). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4919-2_12

-
- Nieto A. J. F. (2019). *ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE CARBONATACIÓN DEL ACEITE DE LINAZA EPOXIDADO*. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Niu, S., Yan, H., Li, S., Tang, C., Chen, Z., Zhi, X., & Xu, P. (2016). A multifunctional silicon-containing hyperbranched epoxy: Controlled synthesis, toughening bismaleimide and fluorescent properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(28), 6881–6893. <https://doi.org/10.1039/c6tc02546c>
- Noohi, Z., Nosouhian, S., Niroumand, B., & Timelli, G. (2022). Use of Low Melting Point Metals and Alloys ($T_m < 420\text{ }^{\circ}\text{C}$) as Phase Change Materials: A Review. In *Metals* (Vol. 12, Issue 6). MDPI. <https://doi.org/10.3390/met12060945>
- Orlova, Y., Harmon, R. E., Broadbelt, L. J., & Iedema, P. D. (2021). Review of the kinetics and simulations of linseed oil autoxidation. *Progress in Organic Coatings*, 151. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106041>
- Patil, C. K., Rajput, S. D., Marathe, R. J., Kulkarni, R. D., Phadnis, H., Sohn, D., Mahulikar, P. P., & Gite, V. V. (2017). Synthesis of bio-based polyurethane coatings from vegetable oil and dicarboxylic acids. *Progress in Organic Coatings*, 106, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.11.024>
- Pfister, D. P., Xia, Y., & Larock, R. C. (2011). Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes. *ChemSusChem*, 4(6), 703–717. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000378>
- Pin, J. M., Sbirrazzuoli, N., & Mija, A. (2015). From epoxidized linseed oil to bioresin: An overall approach of epoxy/anhydride cross-linking. *ChemSusChem*, 8(7), 1232–1243. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403262>
- Rafiq, M., Lv, Y. Z., Zhou, Y., Ma, K. B., Wang, W., Li, C. R., & Wang, Q. (2015). Use of vegetable oils as transformer oils-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 308–324. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.032>
- REDWAY. (2024, October 6). *The Decline in Voltage of Alkaline Batteries: A Comprehensive Analysis of Impact on Device Performance*. <https://www.redwaypower.com/es/%C2%BFA-qu%C3%A9-voltaje-no-sirve-una-bater%C3%ADa-de-1-5%3F/#:~:text=En%20resumen%2C%20una%20bater%C3%ADa%20de,p%C3%B3r%20debajo%20de%201.2%20voltios>

-
- Roy, N., & Roy, A. (2015). Growth and temperature dependent photoluminescence characteristics of ZnO tetrapods. *Ceramics International*, 41(3), 4154–4160. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.113>
- Saadatkhan, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Patience, G. S., & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. In *Canadian Journal of Chemical Engineering* (Vol. 98, Issue 1, pp. 34–43). Wiley-Liss Inc. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>
- Sahai, A., & Goswami, N. (2014). Structural and vibrational properties of ZnO nanoparticles synthesized by the chemical precipitation method. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 58, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.12.009>
- Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Vojisavljević, K., Bernikc, S., & Srećković, T. (2010). Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(9), 914–921. <https://doi.org/10.1002/jrs.2546>
- Shionoya, S. (1998). *Photoluminescence* (N. Y. Plenum Press, Ed.; pp. 95–133).
- Shubhra, Q. T. H., Alam, A. K. M. M., & Quaiyyum, M. A. (2013). Mechanical properties of polypropylene composites: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26(3), 362–391. <https://doi.org/10.1177/0892705711428659>
- Silva, R. L. de S. e., & Franco, A. (2020). Raman spectroscopy study of structural disorder degree of ZnO ceramics. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 119. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105227>
- Sinadinović-Fišer, S., Janković, M., & Borota, O. (2012). Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 62, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.08.005>
- Singh, K. K., Mridula, D., Rehal, J., & Barnwal, P. (2011). Flaxseed: A potential source of food, feed and fiber. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(3), 210–222. <https://doi.org/10.1080/10408390903537241>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental* (S. Cervantes González, Ed.; Sexta). Cengage Learning Editores.

-
- Smith, B. (1999). *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. CRC Press LLC.
- Smith, E., & Dent, G. (2004a). Introduction, Basic Theory and Principles. In *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach* (pp. 1–21). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0470011831.ch1>
- Smith, E., & Dent, G. (2004b). The Theory of Raman Spectroscopy. In *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach* (pp. 71–92). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0470011831.ch3>
- Strutynski, C., Meza, R. A., Teulé-Gay, L., El-Dib, G., Poulon-Quintin, A., Salvetat, J. P., Vellutini, L., Dussauze, M., Cardinal, T., & Danto, S. (2021). Stack-and-Draw Applied to the Engineering of Multi-Material Fibers with Non-Cylindrical Profiles. *Advanced Functional Materials*, 31(22). <https://doi.org/10.1002/adfm.202011063>
- Sun, J., Aly, K. I. *, & Kuckling, D. (2017). Synthesis of hyperbranched polymers from vegetable oil based monomers via ozonolysis pathway. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 55(12), 2104–2114. <https://doi.org/10.1002/pola.28600>
- Sun, Y., Chen, L., Bao, Y., Zhang, Y., Wang, J., Fu, M., Wu, J., & Ye, D. (2016). The applications of morphology controlled ZnO in catalysis. In *Catalysts* (Vol. 6, Issue 12). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal6120188>
- Supanchaiyamat, N., Shuttleworth, P. S., Hunt, A. J., Clark, J. H., & Matharu, A. S. (2012). Thermosetting resin based on epoxidised linseed oil and bio-derived crosslinker. *Green Chemistry*, 14(6), 1759–1765. <https://doi.org/10.1039/c2gc35154d>
- Szeluga, U., Kumanek, B., & Trzebicka, B. (2015). Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 73, 204–231. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.02.021>
- Taheri, M., Abdizadeh, H., & Golobostanfard, M. R. (2017). Formation of urchin-like ZnO nanostructures by sol-gel electrophoretic deposition for photocatalytic application. *Journal of Alloys and Compounds*, 725, 291–301. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.173>
- Tao, S., Zhu, S., Feng, T., Zheng, C., & Yang, B. (2020). Crosslink-Enhanced Emission Effect on Luminescence in Polymers: Advances and Perspectives. In *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 59, Issue

-
- 25, pp. 9826–9840). Wiley-VCH Verlag.
<https://doi.org/10.1002/anie.201916591>
- Tayde Saurabh, P. M. B. S. L. , R. V. C. (2011). Epoxidation of Vegetable Oils: A Review. *International Journal of Advanced Engineering Technology* , 80.
- Temiz, A., Kose, G., Panov, D., Terziev, N., Alma, M. H. D. L. D. A. L., Palanti, S., & Akbas, S. (2013). Effect of bio-oil and epoxidized linseed oil on physical, mechanical, and biological properties of treated wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(3), 1562–1569.
<https://doi.org/10.1002/app.39334>
- Tereshchenko, A., Bechelany, M., Viter, R., Khranovskyy, V., Smyntyna, V., Starodub, N., & Yakimova, R. (2016). Optical biosensors based on ZnO nanostructures: Advantages and perspectives. A review. In *Sensors and Actuators, B: Chemical* (Vol. 229, pp. 664–677). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.099>
- Turco, R., Vitiello, R., Russo, V., Tesser, R., Santacesaria, E., & Di Serio, M. (2013). Selective epoxidation of soybean oil with performic acid catalyzed by acidic ionic exchange resins. *Green Processing and Synthesis*, 2(5), 427–434. <https://doi.org/10.1515/gps-2013-0045>
- Tyner, T., & Francis, J. (2017). *ACS Reagent Chemicals*. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsreagents>
- Wai, P. T., Jiang, P., Shen, Y., Zhang, P., Gu, Q., & Leng, Y. (2019). Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products. *RSC Advances*, 9(65), 38119–38136.
<https://doi.org/10.1039/c9ra05943a>
- Wang, R., & Schuman, T. P. (2012). Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends: A comparative study with review. *Express Polymer Letters*, 7(3), 272–292. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.25>
- Wang, Y., Yang, J., Jia, H., Yu, M., & Jin, H. (2016). Self-assembled urchin-like ZnO nanostructures fabricated by electrodeposition-hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 62–68.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.060>
- Wang, Z., Jagadish, C., Hull, R., Osgood, R., & Parisi, J. (2012). *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting* (Springer Series in Materials Science, Ed.; Vol. 174). <http://www.springer.com/series/856>

-
- Wendels, S., & Avérous, L. (2021). Biobased polyurethanes for biomedical applications. *Bioactive Materials*, 6(4), 1083–1106. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.10.002>
- Wisz, G., Virt, I., Sagan, P., Potera, P., & Yavorskyi, R. (2017). Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition Method. *Nanoscale Research Letters*, 12(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2033-9>
- Xiang, Q., & Xiao, F. (2020). Applications of epoxy materials in pavement engineering. *Construction and Building Materials*, 235. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117529>
- Xiong, G., Xiong, W., Dai, S., Lin, M., Xia, G., Wan, X., & Mu, Y. (2021). Fast-Curing Mussel-Inspired Adhesive Derived from Vegetable Oil. *ACS Applied Bio Materials*, 4(2), 1360–1368. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c01245>
- Xue, X., Wang, T., Jiang, X., Jiang, J., Pan, C., & Wu, Y. (2014). Interaction of hydrogen with defects in ZnO nanoparticles-studied by positron annihilation, Raman and photoluminescence spectroscopy. *CrystEngComm*, 16(6), 1207–1216. <https://doi.org/10.1039/c3ce42202j>
- Yi, F., Huang, Y., Zhang, Z., Zhang, Q., & Zhang, Y. (2013). Photoluminescence and highly selective photoresponse of ZnO nanorod arrays. *Optical Materials*, 35(8), 1532–1537. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.03.018>
- Yuan, L., Yan, H., Bai, L., Bai, T., Zhao, Y., Wang, L., & Feng, Y. (2019). Unprecedented Multicolor Photoluminescence from Hyperbranched Poly(amino ester)s. *Macromolecular Rapid Communications*, 40(17). <https://doi.org/10.1002/marc.201800658>
- Yue Zhang. (2017). *ZnO Nanostructures Fabrication and Applications*. <https://doi.org/10.1039/9781788010238-fp001>
- Zhang & Yuan. (2017). Nonconventional macromolecular luminogens with aggregation-induced emission characteristics. In *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* (Vol. 55, Issue 4, pp. 560–574). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/pola.28420>
- Zhang, G. Q., & Zhang, X. G. (2003). A novel alkaline Zn/MnO₂ cell with alkaline solid polymer electrolyte. *Solid State Ionics*, 160(1–2), 155–159. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00152-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00152-8)
- Zhang, Garrison, T. F., Madbouly, S. A., & Kessler, M. R. (2017). Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Progress*

-
- in Polymer Science*, 71, 91–143.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>
- Zhao, J. H., Liu, C. J., & Lv, Z. H. (2016). Photoluminescence of ZnO nanoparticles and nanorods. *Optik*, 127(3), 1421–1423.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.018>
- Zheng, J. H., Jiang, Q., & Lian, J. S. (2011). Synthesis and optical properties of flower-like ZnO nanorods by thermal evaporation method. *Applied Surface Science*, 257(11), 5083–5087.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.025>
- Zuk, M., Richter, D., Matuła, J., & Szopa, J. (2015). Linseed, the multipurpose plant. *Industrial Crops and Products*, 75, 165–177.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.005>