

mayo – agosto 2017, Vol. 24, N° 2, ISSN 1316-6832



# Revista INGENIERÍA UC

Órgano de Divulgación  
Científica y Tecnológica de la Facultad de Ingeniería  
de la Universidad de Carabobo

Disponible en:  
**Revista Ingeniería UC**  
[www.ing.uc.edu.ve/revistaing](http://www.ing.uc.edu.ve/revistaing)  
[revista.ing.uc.edu.ve](mailto:revista.ing.uc.edu.ve)

VALENCIA – VENEZUELA

**Editor Jefe**

Dra. Lisbeth Manganiello  
Universidad de Carabobo  
Facultad de Ingeniería  
Valencia, Venezuela

**Comité Editorial**

Dr. Adelmo Ortiz Conde  
USB, Venezuela  
Dr. Ángel Ríos Castro  
Universidad de Castilla La Mancha, España  
Dr. Antonino Caralli  
Universidad de Carabobo, Venezuela  
Dr. Carlos Martínez  
Universidad de Carabobo, Venezuela  
Dr. Enrique Barbien  
University of Houston, USA  
Dr. Guillermo Ramírez  
Universidad Central de Venezuela, Venezuela  
Dr. Herbert J. Sira R.  
CINVESTAV-IPN, México  
Dr. Johnny Bullon  
Universidad de los Andes, Venezuela

**Editores Honorarios**

Dr. Edilberto Guevara  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de Carabobo, Venezuela  
Dr. Francisco Arteaga  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de Carabobo, Venezuela  
**Asesores a la Editora Jefe:**  
Dr. Cristóbal E. Vega G.  
IMYCA, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Carabobo  
Ing. Jesús Jiménez, MSc.,  
CATS, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Carabobo

**Comité Técnico\***

Dr. Elicer Colina, ULA  
Dr. Francisco García Sanchez, USB  
Dr. Gian Franco Passariello, USB  
Dr. Giovanni De Mercato, USB  
Dr. Luis Vallés, UC  
Dr. Alfredo Varela, UC  
Dr. Sergio Pérez, UC  
Dr. Antonio Bonsjak, UC  
Dra. Susana Salinas de Romero, LUZ  
Ing. Donato Romanello, MSc, UC  
Ing. Thalia San Antonio, MSc, UC  
Dra. Nereida Sanchez, UC  
Ing. Lucila Martino, UC  
Ing. Ricardo Villegas, MSc, UC

Ing. Paulino Del Pino, MSc, UC  
Ing. Carlos Lameda, MSc, UNEXPO  
Ing. Alfonso Alfonsi, UDO  
Ing. Ángel Vellegas, UC  
Dr. Demetrio Rey Lago, UC  
Dr. Alfonso Zozaya, UC  
Dr. José A. Díaz, UC  
Dr. Guillermo Montilla, UC  
Dra. Laura Sáenz, UC  
Lic. Atilio Morillo, MSc, UC  
Ing. Sergio Vellazana, MSc, UC  
Lic. Reina Windevoxhel, MSc, UC  
Ing. Enrique Pérez, UC  
Ing. María T. Cruz, UC

Dr. Cesar Sejas F, UC  
Dr. Fernando Mora, USB  
Dr. Enrique Cázares Rivera, ITESM, México  
Dra. Yadira Martínez, UC  
Ing. Luis Llave, UC  
Ing. Johel Rodríguez, MSc, UPV, España  
Lic. Celeste Fernandez, MSc, UC  
Ing. José R. Pacheco, UC  
Dr. Cristóbal E. Vega González, UC  
Ing. Teddy Rojas, MSc, UC  
Ing. Carlos Jiménez, MSc, UC  
Dr. Luis Melián, UC  
Ing. Antonio Millán, MSc. UC  
Ing. Jesús Jiménez, MSc, UC

Ing. Wilmer Sanz, MSc, UC  
Ing. Carlos Hernández, MSc, UC  
Ing. Enrique Flores, MSc, UC  
Dra. Damelys Zabala, UC  
Ing. Jennifer Aparicio, UC  
Dra. Lilly Marcano, UC  
Ing. César Martínez, UC  
Ing. Alejandro Centeno, UC  
Ing. Enrique Flores, MSc, UC  
Ing. Franklin Camejo, UC  
Ing. Vanesa Altomares, UC  
Dra. Sandra Cabello, UC  
Ing. Julio Pineda, UC

\* Lista parcial

**Frecuencia de publicación**

Revista INGENIERÍA UC se publica un volumen anual en tres números: abril, agosto y diciembre

**Información de Contacto**

<http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/>

<http://revista.ing.uc.edu.ve/>

Correo-e: [revistaing@uc.edu.ve](mailto:revistaing@uc.edu.ve)

Diseño y Diagramación: Revista INGENIERÍA UC, Dirección de Investigación – IMYCA (C. Vega) – CATS (J. Jiménez) en IATEX, Facultad de Ingeniería, Valencia, Venezuela  
Web master: Ing. Francisco Ponte, Biblioteca Central, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela



Revista INGENIERÍA UC  
VALENCIA – VENEZUELA

ISSN 1316-6832



**Revista INGENIERÍA UC**

ORGANO DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA

FACULTAD DE INGENIERÍA  
UNIVERSIDAD DE CARABOBO

Valencia – Venezuela



## Contenido General, (General content)

### xi Editorial

*J.-L. Nazar, L. Manganiello*

- 
- 137 *Effects of mixed anionic and nonionic surfactants on their interfacial properties*

**Efectos de las mezclas de surfactantes aniónicos y no-iónicos sobre sus propiedades interfaciales**

*M. de Zubeldia, E. Gallipoli, A. Muñoz, M. Gómez, J. C. Pereira*

- 
- 148 *Design of a machine for shredded meat in an industrial dining room*

**Diseño de una máquina para deshebrar carne en un comedor industrial**

*O. Uzcátegui, L. Martino*

- 
- 161 *Design of the distillation and desparafination section of a detergent grade alkylation plant to process a stream of paraffin with low olefin content*

**Diseño de la sección de destilación y desparafinación de una planta de alquilación grado detergente para procesar una corriente de parafinas con bajo contenido de olefinas**

*Pamela Cartes*

- 
- 170 *Development of free software for the spectral analysis of pathological voices*

**Desarrollo de software libre para el análisis espectral de voces patológicas**

*Y. Perdomo, A. Osman, J. Jiménez*

- 
- 185 *Nonlinear Filters to denoising color images*

**Filtros no lineales para reducir ruido en imágenes a color**

*H. Latouche, K. Solarte, J. Ordoñez, L. Sánchez*

- 
- 196 *Tech note: Hydraulic evaluation of the bridges over La Guardia creek using a two-dimensional model with live-bed*

**Nota técnica: Evaluación hidráulica de los puentes sobre la quebrada La Guardia aplicando un modelo bidimensional con fondo móvil**

*C. Freitez, F. Martínez, J. Rincón*

- 
- 204 *Removal of chloride ions from wastewater using hydrotalcites as adsorbent materials*

**Remoción de iones cloruro presentes en efluentes utilizando hidrotalcitas como materiales adsorbentes**

*M. Colmenares, E. Mare*

- 
- 218 *Development of a computational tool applied to the design of horizontal drilling directed in the installation of pipelines for the transportation of gas*

**Desarrollo de una herramienta computacional aplicada al diseño de perforación horizontal dirigida en la instalación de tuberías para el transporte de gas**

*L. González, L. Martino*

## Contenido General (Continuación), (*General content*)

- 
- 231 *Simulation of extraction processes of  $\beta$ -natural carotene, astaxanthin, biodiesel and glycerol from Dunaliella saline*  
**Simulación de los procesos de extracción de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol a partir de *Dunaliella salina***  
*H. López, L. Zumalacárregui, O. Pérez*
- 241 *Evaluation of the influence of barium chloride on the concentration of caustic soda in the bottle washing process for beer and malt packaging*  
**Evaluación de la influencia del cloruro de bario en la concentración de la soda cáustica en el proceso de lavado de botellas para el envasado de cerveza y malta**  
*C. De Sousa, A. Tovar, N. Castillo, A. Correia*
- 256 *Manufacturing process improvement of aliphatic amine adducts or cicloaliphatic with epoxy resins used in the construction and industrial maintenance*  
**Mejoramiento del proceso de fabricación de aductos de aminas alifáticas o cicloalifáticas con resinas epóxicas utilizados en el área de la construcción y mantenimiento industrial**  
*Ahmed Osman, S. Rodríguez, C. Alvarado*
- 269 *Letter to the editor: Procedure for access to the ERS and ENVISAT mission data through the ESA portal and the interactive tool EOLI-SA*  
**Carta al editor: Procedimiento para el acceso a los datos de las misiones ERS y ENVISAT a través del portal de la ESA y la herramienta interactiva EOLI-SA**  
*I. Franchi, J. Santander, A. Zozaya*
- 

## Apéndices

- 
- 1 **Normas para la presentación de artículos**
  - 4 **Authors Information**
  - 6 **Carta de compromiso**
  - 7 **Índices de Revista Ingeniería UC**
  - 8 **Comité editorial**
-

## Editorial

La Revista IngenieríaUC, en su segundo número, correspondiente al lapso mayo-agosto año 2017, apuesta aún más por Venezuela a pesar de la adversidad y la problemática social que vivimos. Después de la tormenta vuelve la calma y esperamos un bello amanecer; los principios que nos caracterizan como venezolanos y el orgullo de contar con una comunidad académica y administrativa que no se amilana, permite seguir adelante con nuestra Revista IngenieríaUC y presentarles un producto de alta calidad.

En esta oportunidad, abrimos esta edición con el artículo de M. de Zubeldia, E. Gallipoli, A. Muñoz, M. Gómez y J. C. Pereira en el cual realizan un estudio sobre las mezclas de surfactantes aniónicos y no-iónicos en soluciones acuosas sobre sus propiedades interfaciales en cuanto a la tensión superficial, espumabilidad, estabilidad de la espuma, formación de cristales a diferentes concentraciones y relaciones molares estudiadas. Pamela Cartes- realizan un diseño de torres fraccionadoras, utilizando herramientas de simulación y de ingeniería en el área de procesos químicos, enmarcado en un planteamiento de conversión de una planta de alquilación grado detergente para operar con una corriente de alimentación de parafinas con un contenido bajo de olefinas y producir el alquilbenceno lineal (LAB) requerido para la formulación de detergentes. Ahmed Osman , S. Rodríguez, C. Alvarado mejoran el proceso de fabricación de aductos de amina con resinas epóxicas utilizados en el área de la construcción y mantenimiento industrial, de manera de obtener viscosidades de productos mas estables a lo largo de su elaboración y a su vez impacta en la disminución de su tiempo de fabricación.

En este mismo orden de ideas, C. De Sousa, A. Tovar, N. Castillo y A. Correia evalúan la influencia del cloruro de bario ( $BaCl_2$ ) en la determinación de la concentración de la soda cáustica ( $NaOH$ ) utilizada como solución de lavado de botellas retornables para el envasado de cerveza y malta evidenciando su influencia en dicha determinación. H. López, L. Zumalacárregui y O. Pérez realizan la evaluación económica de la simulación del sistema de los procesos de extracción de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol a partir de una especie de microalga marina (*Dunaliella salina*). M. Colmenares y E. Mare realizan el estudio de capacidad de remoción de iones cloruro que tienen hidrotalcitas calcinadas ZnAl 2:1 y MgAl 3:1 en efluentes provenientes de práctica de conductimetría de un Laboratorio de Fisicoquímica.

Franchi , J. Santander y A. Zozaya en carta al editor exponen con detalle, una serie de procedimientos requeridos para el acceso a los datos de las misiones ERS y ENVISAT empleando la herramienta interactiva EOLI-SA y el registro de usuarios en el portal de la ESA, orientado a captar investigadores en el tema. Perdomo, A. Osman, J. Jiménez diseñan una interfaz gráfica para el uso interactivo de algoritmos destinados al análisis espectral de voces patológicas, mediante módulos importables a Python. H. Latouche , K. Solarte , J. Ordoñez y L. Sánchez implementan métodos Montecarlo Secuenciales para restaurar, en tiempo real imágenes a color alteradas con ruido Gaussiano, el método del filtrado en la luminancia de la imagen fue establecido por una transformación de RGB a YIQ, el filtrado se planteo en dos recorridos, uno horizontal y otro vertical en la matriz de la capa.

C. Freitez, F. Martínez y J. Rincón realizan un estudio técnico hidráulico, de los puentes sobre la quebrada La Guardia considerando el fondo móvil y mediante el uso de un modelo bidimensional llamado

Iber, considerando que fue reconstruido luego de la falla ocurrida en el producto de los efectos erosivos del agua. L. González y L. Martino desarrollan una herramienta computacional para el diseño ingenieril de direccionales en 2D en la instalación de tuberías subterráneas. O. Uzcátegui y L. Martino. diseñan un prototipo capaz de procesar (deshebrar) 1.500 kg de carne por hora para el comedor de la Universidad de Carabobo

Para culminar, el equipo editorial de la Revista IngenieríaUC, continúa con el compromiso ante la comunidad académica y científica, siempre en la búsqueda de vencer los retos y en aras de alcanzar la excelencia en todos los ámbitos.

Como siempre, nos despedimos invitando muy cordialmente a publicar en nuestra revista IngenieríaUC a todos aquellos investigadores nacionales e internacionales interesados en confiarnos sus productos científicos en las diferentes áreas de la ingeniería y ciencias afines.

Profesor *José Luís Nazar*  
Decano de la Facultad de Ingeniería

Profesora *Lisbeth Manganiello, PhD*  
Editora – Jefe

# Effects of mixed anionic and nonionic surfactants on their interfacial properties

Mirenxtu de Zubeldia<sup>a</sup>, Elizabeth Gallipoli<sup>a</sup>, Aaron Muñoz<sup>b</sup>, Maritnela Gómez<sup>a</sup>, Juan C. Pereira<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup>*Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*

<sup>b</sup>*Laboratorio de Biofísica, Centro de Investigaciones Médica y Biotecnológica de la Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*

---

## Abstract.-

This research studied the mixtures of anionic and nonionic surfactant in aqueous solutions on their interfacial properties. Mainly they are studying the behaviors of such surfactants as surface tension, foamability, foam stability and crystal formation in the different concentrations and molar ratios studied. Among the most important findings it is that the behavior of the carboxylate as a micelle formation and surface excess is best when mixed, as the anionic surfactant properties attributed as protect and enhance its adsorption repulsion. The carboxylate showed greater foamability than nonylphenol ethoxylate. All mixtures taken showed the hexagonal liquid crystal phase, mostly between 40 and 70 % concentration.

**Keywords:** surfactants; surface tension; foamability; stability of foams; liquid crystals.

## Efectos de las mezclas de surfactantes aniónicos y no-iónicos sobre sus propiedades interfaciales

### Resumen.-

Esta investigación estudió las mezclas de surfactantes aniónicos y no-iónicos en soluciones acuosas sobre sus propiedades interfaciales. Principalmente, estudiando el comportamiento que presentan dichos surfactantes en cuanto a la tensión superficial, espumabilidad, estabilidad de la espuma, formación de cristales a diferentes concentraciones y relaciones molares estudiadas. Se obtuvo que el comportamiento del carboxilato de sodio en la formación micelar y el exceso superficial es mejor cuando está en mezcla, debido a que el surfactante aniónico le atribuye propiedades como proteger la repulsión y mejorar su adsorción. El carboxilato de sodio presentó mayor espumabilidad que los nonilenoletoxilados (NFE). Todas las soluciones realizadas presentaron cristales líquidos de la fase hexagonal, la mayoría entre el 40 y 70 % m/m de concentración.

**Palabras clave:** surfactantes; tensión superficial; espumabilidad; estabilidad de las espumas; cristales líquidos.

Recibido: enero 2017

Aceptado: junio 2017

### 1. Introducción

Los surfactantes son algunos de los productos más versátiles de la industria química, por su capacidad de absorberse en la interfase entre

dos sustancias totalmente inmiscibles entre sí y por la estructura polar-apolar que poseen. Existe una amplia variedad de surfactantes (aniónicos, catiónicos, no-iónicos, gemelos, anfóteros) y la aplicación de cada uno dependerá de la necesidad que se requiera [1].

Pereira mostró como se puede modular las propiedades interfaciales de los surfactantes en las formulaciones químicas [2]. Camacaro estudio el efecto de la salinidad en un barrido de formulación sobre las propiedades de espuma de la fase

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: jcpercir@uc.edu.ve (Juan C. Pereira )

acuosa del sistema [3]. En los sistemas como las espumas es clave lograr una buena estructuración del surfactante. Los cristales líquidos resultan sistemas bien importantes en la modulación de las propiedades de los surfactantes en un sistema disperso. Emulsiones y espumas son estabilizadas por surfactantes adsorbidos en la interfase y en algunos casos están como cristales líquidos [4]. La modulación de estas propiedades depende de las mezclas de los surfactantes entre ellos y con aditivos que forman la formulación completa.

El objetivo planteado en esta investigación se encuentra enfocado en analizar los efectos presentes en las mezclas de surfactante aniónicos y no-iónicos en soluciones acuosas sobre sus propiedades interfaciales.

## 2. Sección experimental

Se prepararon soluciones de los surfactantes aniónicos y no-iónicos en sus distintas relaciones molares 1:3, 1:1 y 3:1 (carboxilato/NFE-10 y carboxilato/ NFE-15), donde inicialmente se obtuvo el surfactante aniónico mediante la hidrólisis alcalina del aceite de coco (origen artesanal) con hidróxido de sodio, etanol y agua; pesando  $(30,1585 \pm 0,0001)$  g de aceite de coco y preparando una solución acuosa de  $(15,3049 \pm 0,0001)$  g de hidróxido de sodio disuelto en una mezcla de  $(60 \pm 1)$  mL de agua destilada y  $(90 \pm 1)$  mL de etanol al 95 %, dicha mezcla fue agregada rápidamente al aceite de coco pesado anteriormente y se procedió a calentar por 45 min con agitación constante y adicionando pequeñas cantidades etanol-agua 120 mL de solución 50:50, durante el tiempo de agitación. Finalizado el proceso de hidrólisis, se tituló la muestra con ayuda de una solución ácida de HCl y se procedió a la preparación de las soluciones. Las diferentes soluciones se prepararon en balones aforados de 250 mL al 5 % en peso de las relaciones molares establecidas y luego se diluyeron a concentraciones por debajo de 5 %. Las mismas se dejaron aproximadamente por 48 horas en reposo, para luego medir la concentración micelar crítica mediante el método del anillo, utilizando un tensímetro de superficies modelo 59951-14,

marca Cole-Parmer, con un rango 0 a 90 dinas/cm y un anillo de platino. Se calibró el equipo, con la tensión superficial del agua. Esta medición se realizó en un recipiente limpio y seco, y se colocó en el equipo para su posterior medición. De la misma manera se realizaron las mediciones para las diferentes concentraciones de los surfactantes puros y sus mezclas.

Posteriormente, se estudió la espumabilidad y estabilidad de la espuma de los surfactantes puros y sus mezclas, mediante el método estático de Ross-Miles. En un tubo graduado se agregó  $(1,0 \pm 0,1)$  mL de la solución a estudiar, adicionando  $(4,0 \pm 0,1)$  mL del mismo líquido por goteo constante con la ayuda de una bureta de 25mL, rápidamente se anotó la altura de la espuma formada y el tiempo de colapso con un cronómetro. Esta prueba se realizó tres veces para cada solución a estudiar.

Por otro lado, se estudió de la presencia de cristales líquidos en la mezcla de surfactantes mediante la técnica de microscopía óptica. Inicialmente se prepararon diluciones, tanto de los surfactantes puros (carboxilato, NFE-10 y NFE-15) como de las mezclas carboxilato/NFE en las relaciones molares ya establecidas, en concentraciones de 10 % hasta 100 % p/p con la ayuda de la balanza analítica. Cabe destacar que se dejaron reposando aproximadamente 3 semanas con la finalidad de que la solución se homogenizará adecuadamente, a temperatura ambiente. Luego se observaron los cristales líquidos en el microscopio óptico de luz polarizada, colocando una gota de la solución a estudiar con la ayuda de una pipeta pasteur en la laminilla histológica, se fijó el polarizador de la manera correcta y finalmente se tomó foto del cristal obtenido.

## 3. Resultados y discusiones

### 3.1. Síntesis del surfactante aniónico

Uno de los objetivos planteados en la investigación, es obtener el surfactante aniónico mediante hidrólisis alcalina. Esta técnica también se le conoce como saponificación donde se está hidrolizando un ester (aceite de coco) en medio básico (NaOH). La reacción química que se efectúa para la obtención del surfactante aniónico

se representa en forma general en la Figura 1, la misma se lleva a cabo en dos etapas, en la primera ocurre la descomposición de los ingredientes en sus partes útiles (adición nucleofílica- eliminación del grupo saliente) y en la segunda se lleva a cabo la formación del carboxilato (surfactante aniónico) [5].

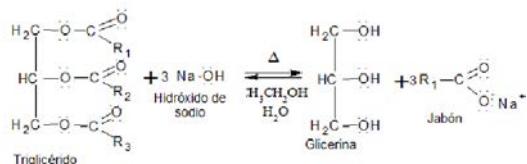


Figura 1: Reacción de hidrólisis alcalina.

Durante esta etapa, el medio de reacción fue un volumen suficiente para que el hidróxido se mezclará en forma homogénea con el triglicérido. Por otro lado, el hidróxido de sodio en solución acuosa, ya que los iones del hidróxido por ser buen nucleófilo ataca al grupo acilo que se encuentra en el extremo carboxilo de los ácidos grasos formando un intermedio tetraédrico y liberándolos del triglicérido. Una vez que se separa los ácidos, se produce la eliminación del ion alcóxido y se forma el correspondiente ácido carboxílico, para que luego los tres iones de hidróxido reaccionen con el glicerol y se produzca la formación de la glicerina, este último paso es exotérmico y desplaza los dos equilibrios anteriores hacia la formación del producto, haciendo que el proceso sea irreversible.

Finalizando el proceso de hidrólisis alcalina, se obtuvo una solución líquida totalmente homogénea y amarilla, el surfactante aniónico obtenido se denomina carboxilato de sodio. Las moléculas del producto poseen en promedio una cola de aproximadamente 12 átomos de carbono, unida a un grupo carbonilo, proporcionándole a la molécula las propiedades anfífilas para cualquier detergente o producto.

La reacción se tituló para estimar el rendimiento con el consumo de NaOH en la reacción de saponificación y la masa de surfactante aniónico obtenido. Se preparó una solución diluida de ácido clorhídrico ( $0,42 \pm 0,01$  mol /L, siendo éste el medio ácido y la muestra obtenida el medio básico.

Cada análisis se realizó por triplicado y en cada titulación se añadió controladamente un volumen de muestra problema hasta que la cantidad de soluto fue químicamente equivalente a la cantidad de sustancia con la cual reaccionó, esto se observó con un cambio físico que se generó en la muestra. El consumo de NaOH de acuerdo al balance estequiométrico de la reacción observada en la Tabla 1 fue alto. Esto indica que el aceite de coco reaccionó en su totalidad formando el carboxilato de sodio y la glicerina.

Tabla 1: Datos expresados en moles de la hidrólisis alcalina de una muestra de aceite de coco.

NaOH ( $n_{OH} \pm 4 \times 10^{-5}$ )	Moles que reaccionaron Triglicérido ( $n_{OH} \pm 4 \times 10^{-5}$ )
0,37320	0,12440
<hr/>	
Glicerina ( $n_{OH} \pm 4 \times 10^{-5}$ )	Jabón ( $n_{OH} \pm 4 \times 10^{-5}$ )
0,12440	0,37320

### 3.2. *Medidas de tensión superficial*

Posterior a la titulación, se procedió a analizar las propiedades del surfactante, donde dichas propiedades son caracterizadas principalmente por ciertos parámetros, uno de esos parámetros es la concentración micelar crítica (CMC). La cuál es, la concentración mínima de tensión superficial para formar espontáneamente las micelas, cuando se está a concentraciones por debajo de la CMC todos los tensioactivos se encuentran en forma de monómeros, a medida que se aumenta dicha concentración se observa una disminución de la tensión superficial y se da la formación micelar [1]. En las mezclas estudiadas dicho comportamiento se obtendrá dependiendo de la relación molar de cada surfactante.

En la Figura 2 a la Figura 6, se observa la misma variación característica de la tensión superficial en función del logaritmo de la concentración para cada surfactante, tanto puro como sus mezclas, también se puede apreciar la tendencia que presenta cada una. Dicha tendencia en todas las Figuras

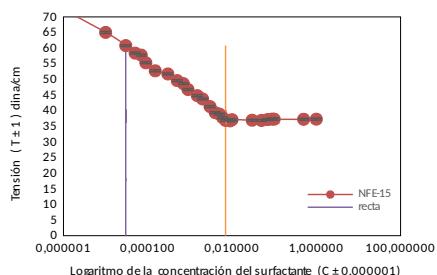


Figura 2: Isoterma de Gibbs para el surfactante aniónico en agua para la interfase líquido-aire.

presentan el mismo comportamiento que la reportada en la literatura, es decir, que los surfactantes a medida que aumenta su concentración pasan de ser un monómero a formas micelares, ya sea micelas ricas en ambos surfactantes o micelas puras de surfactantes puros.

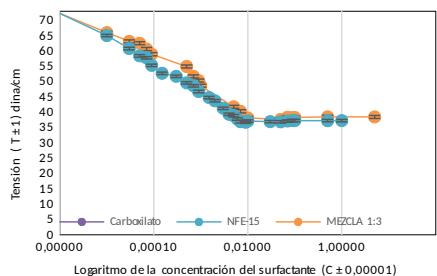


Figura 3: Isoterma de Gibbs para el surfactante no-iónico (NFE-15) en agua para la interfase líquido-aire.

Analizando el comportamiento que presentan los surfactantes solos (Figura 2 y Figura 3) inicialmente cada uno parte de la tensión del agua (72 mN/m), y a medida que se incrementa la concentración de surfactante se observa una disminución en la tensión superficial. El NFE-15 (Figura 3), es el que forma micelas a una concentración mucho menor que el carboxilato de sodio (surfactante aniónico).

Este surfactante forma micelas con mayor facilidad ya que inicialmente las moléculas saturan la superficie, generando así que las mismas se localicen en el seno del líquido, donde los efectos hidrofóbicos llegan a un punto que son muchos mayores a los efectos hidrofílicos y traen como consecuencia la formación micelar. Por otro lado para el caso del carboxilato de sodio su formación

micelar es más compleja debido a las fuerzas de repulsión que existe entre las moléculas por tener cargas iguales.

Tabla 2: Propiedades superficiales de las soluciones acuosas de los surfactantes estudiados.

Surfactantes	CMC <sup>a</sup> (%m/v) ±0,00001	Exceso superficial [(mol m <sup>-2</sup> ) <sup>-1</sup> ] ±0,3 × 10 <sup>-7</sup>	Área molar (m <sup>2</sup> /mol)± 0,001
Carboxilato de sodio	15,00000	2,72 × 10 <sup>-6</sup>	3,053
NFE-15 <sup>b</sup>	0,00700	4,08 × 10 <sup>-6</sup>	4,072

a: concentración micelar crítica.

b: nonilfenol etoxilado de 15 moles.

Para el NFE-15 con respecto al carboxilato de sodio se observa que tiene mayor exceso superficial (Tabla 2), es de esperarse ya que dicha molécula (carboxilato de sodio) es ionizada en la solución acuosa y a pesar de que la estructura molecular del NFE-15 es mucho más grande que el carboxilato de sodio esta no se ioniza en la solución.

Esta propiedad está directamente relacionada con el área molar que ocupa cada molécula, es decir; que el NFE-15 ocupe mayor cantidad de monómeros en la superficie a pesar de que su área molar es mayor Tabla 2. El área molar se calcula mediante la ecuación (1), la misma determina el área que ocupa una molécula de surfactante en la superficie.

$$r = \frac{-\left(\frac{dY}{d\ln C}\right) CMC}{nRT} 0,001 \quad (1)$$

Donde:

$\left(\frac{dY}{d\ln C}\right)$ : pendiente de la curva  
R: constante de los gases ideales (8,3143 J/mol K)

T: temperatura del sistema (299,0 K)

r: exceso superficial (mol m<sup>-2</sup>)<sup>-1</sup>

n: 1 para surfactantes no iónicos y 2 para aniónicos.

De la Figura 4 a la Figura 6 se representa el comportamiento de los surfactantes solos como de las mezclas de los mismos. Cada una relaciona la concentración del surfactante en función de la tensión superficial.

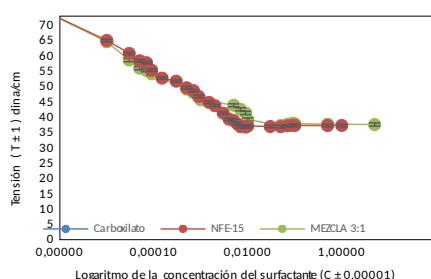


Figura 4: Isoterma de Gibbs para la mezcla de surfactantes a una relación molar 1:3 de aniónico/NFE-15 en agua para la interfase líquido-aire.

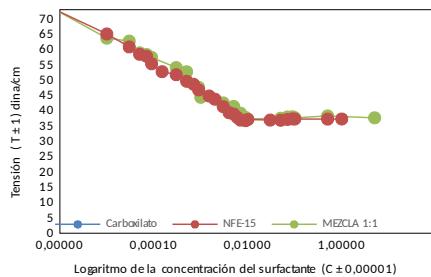


Figura 5: Isoterma de Gibbs para la mezcla de surfactantes a una relación molar 3:1 de aniónico/NFE-15 en agua para la interfase líquido-aire.

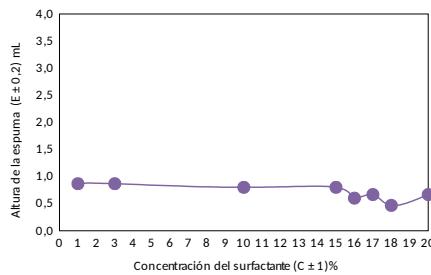


Figura 6: Isoterma de Gibbs para la mezcla de surfactantes a una relación molar 1:1 de aniónico/NFE-15 en agua para la interfase líquido-aire.

El comportamiento que se observa, es muy parecido, es decir la influencia que tiene el surfactante no iónico con respecto al surfactante aniónico en cuanto a la formación micelar es alta. Quiere decir que para la mezcla de NFE-15 con carboxilato de sodio en sus distintas relaciones molares la formación micelar va estar sujeta al surfactante no iónico.

En otras palabras, el surfactante no iónico por formar micelas a menores concentraciones en

comparación con el aniónico, al estar en mezcla, el mismo dirigirá la formación micelar de dicha mezcla.

La diferencia que presentan estas mezclas entre sí, es que dependiendo de la relación molar que se tenga de cada surfactante, las micelas serán ricas de surfactante aniónico en unos casos más que en otros.

Esto indica que la formación micelar de esta mezcla se generará por la propiedad que le proporciona el surfactante NFE-15 a la solución. Otro factor que es importante acotar es que a pesar de que la cantidad de surfactante no-iónico en algunos casos sea menor (relación 3:1) la tendencia de la curva asemeja su comportamiento al de los surfactantes no-iónicos, es decir que la formación micelar aunque se tenga menor cantidad de NFE siempre será controlada por este surfactante no-iónico [6, 7].

Haciendo una comparación general de los surfactantes cuando están solos a cuando están en mezcla se puede notar que, para el surfactante aniónico le es factible estar en mezcla ya que así su formación micelar es mejor y se da a concentraciones mucho más bajas, esto es porque los surfactantes no iónicos protegen la repulsión entre los grupos de cabeza aniónico en la micela.

Tabla 3: Propiedades superficiales de las soluciones acuosas de las mezclas de los surfactantes: carboxilato de sodio y nonilfenol etoxilado de 15 moles (NFE-15).

Relaciones molares	CMC <sup>a</sup> (%m/v) ±0,00001	Exceso superficial [mol m <sup>-2</sup> ] ±0,3 × 10 <sup>-7</sup>	Área molar (m <sup>2</sup> /mol) ±0,001
1:1	0,01000	3,83 × 10 <sup>-6</sup>	4,339
1:3	0,00900	4,08 × 10 <sup>-6</sup>	4,073
3:1	0,05000	2,42 × 10 <sup>-6</sup>	6,855

a: concentración micelar crítica.

En cuanto al exceso superficial que presentan las mezclas de carboxilato de sodio con NFE, observando la Tabla 3, se puede ver la influencia que tienen ambos surfactantes en dicha mezcla con respecto a esta propiedad. Quiere decir que el exceso superficial que tienen los surfactantes cuando están en mezcla es mejor a cuando están solos. Dicha propiedad está relacionada con el área

molar, si se analiza el área molar de estas mezclas, se puede observar en la Tabla 3 las diferencia que hay entre los surfactantes solos a cuando está en mezcla, esto puede deberse a que, cuando se determina el área para cada surfactantes por separado, en dicha área está presente solo un surfactante con un tamaño característico, pero cuando está en mezcla, el área contemplará la presencia de dos surfactantes distintos con tamaños diferentes, es por ello que sus valores son diferentes. Para la CMC que presentan las mezclas en sus distintas relaciones molares. Para la mezcla de carboxilato de sodio con NFE-15 la CMC fue diferente para cada relación molar establecida, quiere decir que la interacción que ocurrió con los surfactantes fue afectando por la cantidad del mismo en las mezclas. Es decir, aunque el NFE-15 controló la formación micelar de esta mezcla, el carboxilato de sodio no le permitió formar sus agregados a concentraciones más bajas.

### 3.3. Propiedades de Espuma

Por otro lado, luego de preparar las diluciones de los surfactantes aniónicos y no-iónicos solos y sus mezclas en sus distintas relaciones molares 1:3, 1:1 y 3:1 (carboxilato/NFE-10 y carboxilato/NFE-15), se determinó la espumabilidad y el tiempo de estabilidad de la espuma mediante el método de Ross-Miles.

Estas diluciones fueron preparadas a concentraciones tanto por encima como por debajo a la CMC, debido a que el máximo de espumabilidad normalmente se presenta en la concertación micelar crítica, sin embargo, depende mucho de la estructura del surfactante y naturaleza del mismo. Es importante, estar claros que las espumas son sistemas dispersos, formadas por burbujas de gas separadas por capas de líquidos y la espumabilidad es la cantidad relativa de espuma producida en un proceso de generación estandarizado y se basa en la medición de la altura máxima que alcanza la misma. La estabilidad de la espumas es relativo a la persistencia de la espuma, el cual se refiere al envejecimiento, durante el cual ocurren una serie de mecanismos de decaimiento de la espuma ya formada y se basa en medir el tiempo en que permanece la espuma [3,5,8].

En la Figura 7 se observa que para el carboxilato de sodio la espumabilidad permanece casi constante hasta 14 %, empezando a disminuir con pequeñas fluctuaciones en 15 % (CMC) y en 18 % disminuye un poco más. La espumabilidad estudiada con este método fue similar para los tres surfactantes solos, alrededor de 0,5 y 1 mL; sin embargo, ligeramente se puede observar que el orden de espumabilidad para los tres surfactantes es carboxilato>NFE-15>NFE-10.

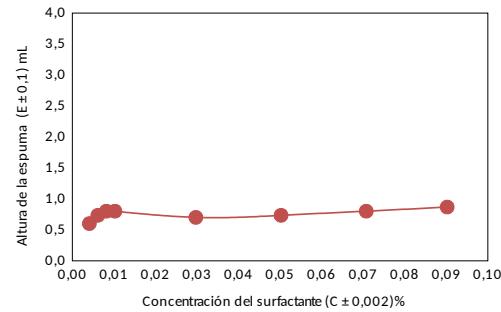


Figura 7: Altura de la espuma formada por el surfactante carboxilato.

La Figura 8 y 9 correspondiente a la altura de la espuma en función de la concentración del NFE-15 y el NFE-10, se observa que la espumabilidad se encuentra entre 0,5 mL y 1mL, no presenta cuantiosa variación de espumabilidad en las diferentes concentraciones. Por otro lado, esta formación de espuma también está relacionada con el tipo de surfactante que se usa, para este caso por lo general los surfactantes no-iónicos, no son buenos espumantes, ya que normalmente en los nonilfenoletoxilados, si el número de grupo óxido de etileno (EON) es muy bajo, el surfactante no es suficientemente soluble en el agua. Sin embargo, si éste es demasiado grande, el grupo hidrófilo es muy voluminoso y ocupa mucha área superficial y la adsorción de ésta es penalizada [7], este último es el motivo por el cual este tipo de surfactantes no produce gran cantidad de espuma.

El tiempo de colapso de la espuma para el carboxilato Figura 10 es sumamente rápido cuando la concentración es mayor de 3 %, por debajo de esta, la espuma dura un poco más, debido a que el estiramiento entre la película de líquido entre dos burbujas es menor; sin embargo se puede decir

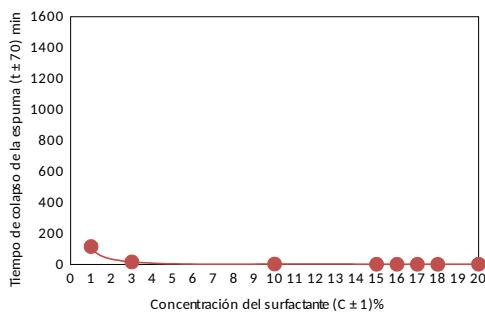


Figura 8: Altura de la espuma formada por el surfactante NFE-15.

que la espuma con el carboxilato no es persistente en el tiempo, como se observa en la Figura 8. Esto puede deberse al efecto de Gibbs-Marangoni ya que mientras mayor es la concentración de surfactante, la película de líquido se expone con el líquido que tiene una tensión superficial mayor, generando así que la superficie se restaure, si el drenaje ocurre más rápido que la renovación del líquido el colapso es más rápido, si no ocurre, la espuma es más estable

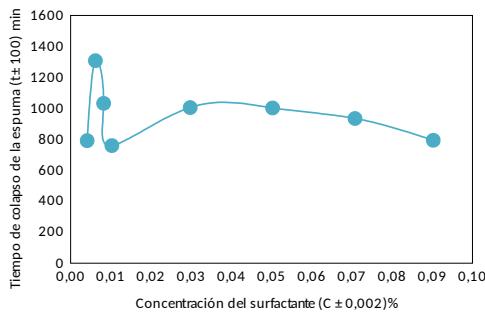


Figura 9: Altura de la espuma formada por el surfactante NFE-10.

Dicho efecto también explica el comportamiento de los NFE. Por otra parte, la estabilidad de la película del líquido es baja. Esto podría explicarse por la buena solubilidad del carboxilato, lo que nos permite la formación de los gradientes de tensión superficial. Es importante señalar también que a mayor concentración la espumabilidad es menor como se mencionó anteriormente, por ello el tiempo de colapso también será menor.

Comparando el comportamiento de los tres surfactantes solos con respecto a la formación de

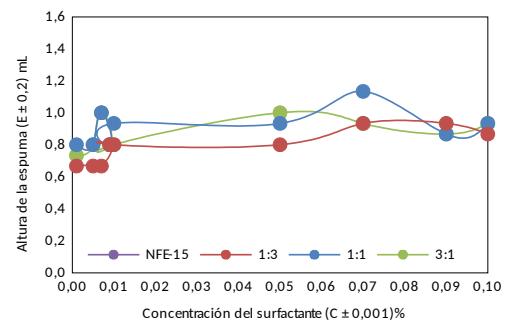


Figura 10: Tiempo de colapso de la espuma formada por el surfactante carboxilato.

espuma se puede observar en la Figura 7, Figura 8 y Figura 9 el que generó mayor espumabilidad, a pesar de no estar en las mismas concentraciones fue el carboxilato de sodio. Esto se le atribuye al hecho que ellos son más solubles en el agua y migran rápidamente a la superficie, para formar una película relativamente coherente (por combinación de las interacciones repulsivas entre las cabezas polares y la cohesión lipofílica entre las cadenas) y generar mayor espuma. En cuanto a la estabilidad de los mismos (ver Figura 10, Figura 11 y Figura 12) el que presentó menor estabilidad es el carboxilato de sodio, en comparación con los NFE de 10 y 15 moles, esto es debido a que el carboxilato genera mayor tensión entre las películas de líquido y las zonas adyacentes. Otro parámetro que podría explicar el comportamiento de la espumabilidad de los surfactantes es el criterio de la CMC, ya que el mismo establece que cuando se tiene bajas concentraciones de surfactantes, la tensión es parecida a la del agua y por ello no hay un gradiente de tensión apreciable por estiramiento de la película, a medida que aumenta la concentración de surfactante aumenta la espumabilidad, una vez que se alcanza la CMC se invierte el proceso, ya que después de la CMC hay presencia de micelas, por ende la formación de espuma disminuye.

Al comparar la estabilidad de ambos surfactantes (Figura 11 y Figura 12) se puede apreciar que a una concentración de 0,005 % se observa una diferencia, ya que para el NFE-15 hay un máximo de 1300 min y con el NFE-10 es de 1000 min.

Esto se debe a que la estabilidad está muy

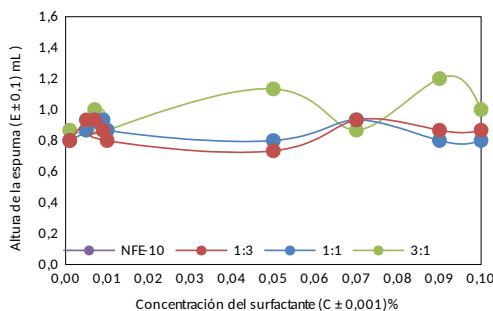


Figura 11: Tiempo de colapso de la espuma formada por el surfactante NFE-15 moles.

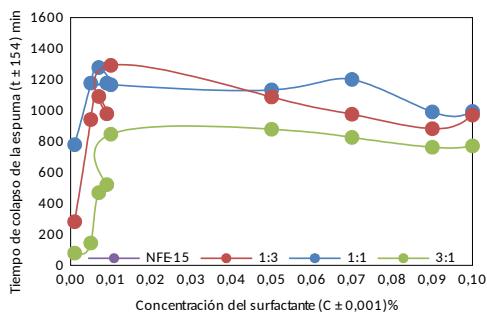


Figura 12: Tiempo de colapso de la espuma formada por el surfactante NFE-10 moles.

relacionada con la tensión entre las zonas estiradas de la película y la zona adyacente, mientras menor sea dicha diferencia, mejor será la consistencia y la estabilidad de la espuma. Sin embargo, en la mayoría de los casos lo que se quiere es formación de espuma con poca estabilidad. Y en este caso los NFE no generan gran cantidad de espuma, pero su estabilidad en comparación con el carboxilato de sodio es bastante alta.

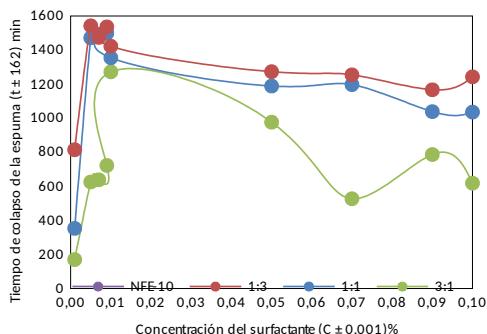


Figura 13: Altura de la espuma formada por el NFE-15 y las mezclas de los surfactantes carboxilato/NFE-15.

Con respecto a las mezclas de los surfactantes, se observa que en la Figura 13 correspondiente a la altura de la espuma en función de la concentración del NFE-15 y de sus mezclas se evidencia que las tres relaciones molares tienen el mismo comportamiento; sin embargo, la relación molar 1:1 tiene la máxima espumabilidad en 0,07 %. Por otro lado la Figura 14 se observa que las mezcla carboxilato/NFE-10 en las relaciones molares 1:1 y 1:3 tienen el mismo comportamiento; pero la relación 3:1 presenta mayor espumabilidad en 0,05 y 0,09 % ya que tiene mayor cantidad de carboxilato de sodio.

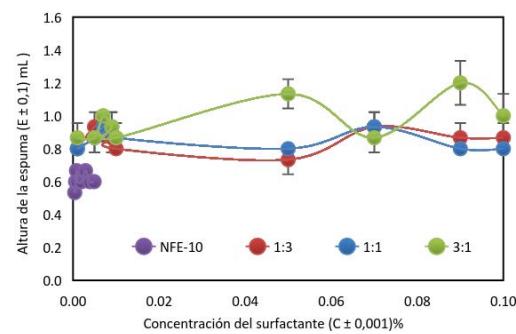


Figura 14: Altura de la espuma formada por el NFE-10 y las mezclas de los surfactantes carboxilato/NFE-10.

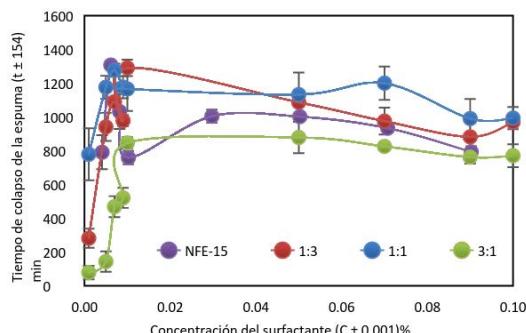


Figura 15: Tiempo de colapso de la espuma formada por el NFE-15 y las mezclas de los surfactantes carboxilato/NFE-15.

Finalmente, comparando la Figura 13, 14, 15 y Figura 16, se observa que la mezcla 1:3 de carboxilato/NFE-10 tuvo más estabilidad de la espuma en todas las concentraciones estudiadas que las demás, sin embargo generó menos espumas, que es de esperar ya que se tiene mayor presencia de NFE-10. Por otra parte la mezcla que

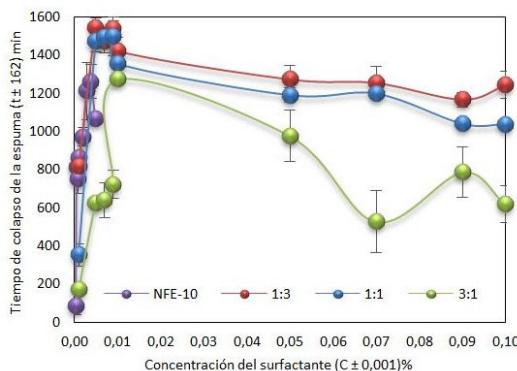


Figura 16: Tiempo de colapso de la espuma formada por el NFE-10 y las mezclas de los surfactantes carboxilato/NFE-10.

presento menor estabilidad de la espuma fue la de carboxilato/NFE-15 en todas las concentraciones, excepto en 0,07 y 0,1 % que fue la mezcla 3:1 de carboxilato/NFE-10.

Esto debido a que se tiene mayor presencia de carboxilato de sodio y por otro lado su interacción con el NFE-15 es más difícil que con el de 10. Todas las mezclas presentan un aumento brusco de 0,001 a 0,01 % de concentración aproximadamente.

También se observa la sinergia que tienen las mezclas, ya que las espumas son persistentes en el tiempo a pesar de que el carboxilato solo no lo es, e incluso las relaciones que tiene mayor cantidad de NFE (1:3) su estabilidad cuando está en mezcla es mayor que cuando está solo.

### 3.4. Formación de cristales líquidos

Para el estudio de la presencia de cristales líquidos en la mezcla de surfactantes mediante la técnica de microscopía óptica con luz polarizada. Es importante resaltar que las texturas se identificaron por comparación con fotomicrografías de la literatura. Y que los cristales líquidos liotrópicos que se pueden observar son de las fases laminar y hexagonales, ya que son las que presentan birrefringencia al observarse con el microscopio con luz polarizada porque presentan estructuras anisotrópicas; las fases cúbica no la podremos observar porque son isotrópicas [4, 8, 9].

La evidencia adicional de la estructura de fase está dada por la viscosidad aparente, ya el orden

viscosidad que se observa por lo general es cúbico > hexagonal > laminar. Esto debe ser utilizado con precaución debido a unas fases laminares raras tienen una alta viscosidad, pero algunas fases hexagonales (con sal presente) tienen una baja viscosidad [4]. La fase hexagonal no fluye bajo la influencia de la gravedad [8].

Todas las estructuras birrefringente que se pueden observar de la Figura 17 a la Figura 19 se debe a que la muestra se observa brillante con el microscopio cuando se ve entre dos polarizadores cruzados debido a las estructuras anisotrópicas que poseen, cuyas propiedades varían con la dirección, dándose el fenómeno de birrefringencia, donde un rayo de luz incidente se divide en otros dos que están polarizados perpendicularmente entre sí. Si el rayo de luz incide paralelamente a una cierta línea, el eje óptico, ocurre una refracción sencilla y no doble. El fenómeno de la doble refracción es responsable de la imagen al microscopio polarizante, a la que se denomina textura óptica, que se observa al cruzar los polarizadores. La textura óptica se debe a la orientación superficial de los directores en los límites de la muestra y a los defectos en su estructura cristalina [10]. Por otro lado, las otras concentraciones que no presentaron birrefringencia se trata de una muestra isotrópica. En el NFE-10 al 40 % de concentración, se observa en la Figura 17 una birrefringencia a 40X y al aumentar el objetivo de 400X se observó una textura compuesta del tipo mosaico con retículos de unidades positivas, que representa cristales líquidos de la fase laminar, el cual iban moviéndose hasta que desaparecían a los pocos minutos, lo que se corrobora con Rosevear que expone que esta fase se presenta una transición gradual desde la unidad a la siguiente [11].

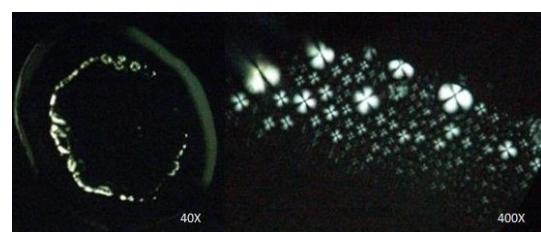


Figura 17: Observación microscópica con luz polarizada con 40X y 400X sucesivamente, NFE-10 al 40 %.

El surfactante aniónico utilizado presentó birrefringencia al 50 y 60 % de concentración, pero con la peculiaridad de que la birrefringencia iba apareciendo poco a poco, a medida que se secaba la gota, debido a que precipita por evaporación de agua a partir de una dispersión isotrópica

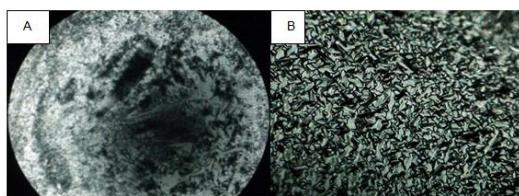


Figura 18: Observación microscópica con luz polarizada para el carboxilato; (A) con 100X al 50 % de concentración, (B) con 400X al 60 % concentración.

A mayor concentración, la birrefringencia surgía más rápido. En la Figura 18 se observan birrefringencias, (A) con una textura no geométrica simple, estas se presentaron en 50 % de concentración y la (B) una textura con forma de abanico al 60 % de concentración, ambas de la fase hexagonal.

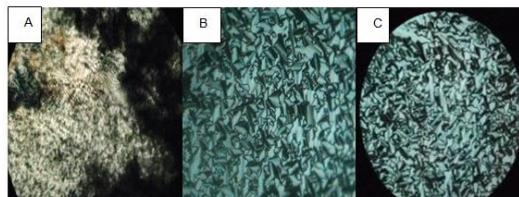


Figura 19: Observación microscópica con luz polarizada de la mezcla carboxilato: NFE-15 3:1 molar, (A) con 100X al 70 % de concentración, (B) con 400X al 60 % concentración y (C) con 400X al 50 % de concentración.

La mezcla 3:1 de carboxilato/NFE de 15 moles presentó birrefringencias en concentraciones del 50 al 70 %. En la Figura 19 (A), se observa que al 70 % presenta una textura de la fase hexagonal de tipo no geométrica simple y para 60 y 50 % de concentración (Figura 19 (B) y (C) presentaron texturas en forma de abanico, que también son cristales líquidos liotrópicos de la fase hexagonal, el cual la textura iba apareciendo a medida que se secaba. Esta última textura se observa como unidades aisladas por evaporación de agua a partir de una dispersión isotrópica [11].

La mezcla carboxilato/NFE de 10 moles, en relación 3:1, presentó birrefringencia en 90 y 100 % de concentración, como se observa en la Figura 20 representando una textura de cruces de extinción. La muestra no fluye bajo la influencia de la gravedad para ambas concentraciones, por lo que representa la fase hexagonal. Los espacios en negro que se observan en la respectiva figura puede que sea debido a la coexistencia de una fase isotrópica inmersa dentro de una matriz de una fase.

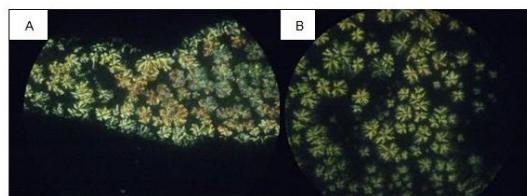


Figura 20: Observación microscópica con luz polarizada de la mezcla 3:1 molar de carboxilato/NFE 10 moles a 400X, (A) al 90 % de concentración y (B) al 100 % de concentración.

La fase laminar consiste en bicapas de moléculas de una sustancia anfifílica separadas entre sí por capas de agua. Como las moléculas individuales en una monocapa no tienen una fuerte interacción a las de la siguiente, esto permite que las capas se deslicen fácilmente sobre otra y manteniendo su disposición periódica de apariencia cristalina, y ayuda a explicar la relativa fluidez, incluso de los tensioactivos concentrados en la fase laminar [8]. Es importante destacar que los cristales líquidos liotrópicos son de gran importancia para las industrias, ya que se encuentran en formulaciones farmacéuticas y cosméticas, así como en sistemas biológicos [8]. Las aplicaciones prácticas de la fase laminar han estado en el tratamiento como un champú. La fase hexagonal ofrece posibilidades interesantes como, un producto gomoso para la hidratación, jabón para automóvil, un concentrado para proveedores de jabón líquido, y como un champú. El de tipo fase isotrópica elástica rígida sobre la región de alto porcentaje de agua de fase hexagonal obtenido de jabón de coco de potasio ha sido comercializado como un jabón textil. Las lociones y cremas son normalmente composiciones de dos fases, y a

menudo implican cristales finos en lugar de fases mesomórficas [12]. Para las emulsiones que tengan mayor proporción de cristales líquidos, mayor será su estabilidad, ya que de esta forma se mantienen separados entre sí a los glóbulos que constituyen la fase dispersa [10, 13].

Las propiedades de mezclas de surfactantes pueden ser moduladas mediante su combinación entre surfactantes no iónicos y aniónicos. La solubilización de sustancia apolares como grasas en solución acuosa es una aplicación industrial que requiere el conocimiento de las propiedades evaluadas en este trabajo.

#### 4. Conclusiones

La formación micelar y adsorción del carboxilato de sodio es mejor cuando está en mezcla ya que el surfactante no iónico le permite apantallar contra la repulsión y mejorar su adsorción. Los surfactantes nonilfenoletoxilados resultaron bajos espumantes, pero la espuma formada fue relativamente estable. El carboxilato de sodio presentó mayor espumabilidad que los nonilfenoletoxilados, pero su espuma mostró baja estabilidad. En las relaciones molares 1:1 y 3:1 de las mezclas de carboxilato de sodio y NFE de 10 y 15 moles, los surfactantes no iónicos son los que proporcionan mayor espumabilidad. Se formaron cristales líquidos de la fase laminar entre el 30 y 50 % de concentración de nonilfenoletoxilado de 10 moles. El NFE de 15 moles se observaron cristales líquidos de la fase hexagonal con 30 % de concentración.

Se presentaron cristales líquidos de la fase hexagonal desde el 30 al 100 % de concentración con el carboxilato de sodio. Todas las mezclas realizadas presentaron cristales líquidos de la fase hexagonal, la mayoría entre el 40 y 70 % de concentración.

#### Agradecimientos

Los Autores agradecen al CDCH por el financiamiento de este trabajo mediante el proyecto N° 2010-003.

#### Referencias

- [1] Milton J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley, third edition, 2004.
- [2] Juan Pereira. Estado del arte sobre efecto de los alcoholes en las propiedades interfaciales de los surfactantes. *Revista Ingeniería UC*, 19(2):76–85, 2012.
- [3] G. Camacaro. Influencia de la formulación de sistemas surfactante aceite-agua sobre las propiedades de las espumas. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2012.
- [4] Gordon Tiddy. Surfactant-water liquid crystal phases. *Physics Reports*, 57(1):1 – 46, 1980.
- [5] I. G. Wade. *Química Orgánica*. Pearson Educación S. A., 5<sup>ta</sup> edición, 2004.
- [6] Tohren C.G. Kibbey, Thomas P. Yavaraski, and Kim F. Hayes. High-performance liquid chromatographic analysis of polydisperse ethoxylated non-ionic surfactants in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 752(1):155–165, 1996.
- [7] German Urbina-Villalba, Isaac Reif, María Lupe Márquez, and Estrella Rogel. Theoretical study on the structure and interfacial areas of nonyl phenol ethoxylated surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 99(2):207 – 220, 1995.
- [8] Ricardo C Pasquali, Carlos Bregni y Rosa Serrao. Características e identificación de los cristales líquidos liotrópicos. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 37(2):38–53, 2006.
- [9] J. K. Madden. Ice cream. In *Foams: Physics, Chemistry and Structure*, chapter 11. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989.
- [10] F. B. Rosevear. The microscopy of the liquid crystalline neat and middle phases of soaps and synthetic detergents. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 31(12):628–639, 1954.
- [11] F. B. Rosevear. Liquid crystals: The mesomorphic phases of surfactant compositions. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 19(9):581–594, 1968.
- [12] Verónica C. Belandria G. Estabilización de espumas no acuosas en presencia de sólidos finos. Trabajo Especial de Grado, Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 2001.
- [13] Ricardo C Pasquali, Carlos Bregni, and Rosa Serrao. Estructura de las principales fases líquido-cristalinas liotrópicas. *Acta Farmacéutica Bonaerense*, 24(3):453–457, 2005.

# Design of a machine for shredded meat in an industrial dining room

Orlando Uzcátegui<sup>a</sup>, Lucia Martino<sup>\*b</sup>

<sup>a</sup>*Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.*

<sup>b</sup>*Centro de investigación en materiales, Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.*

---

## Abstract.-

One of the fundamental problems of the canteen (dining room) at the University of Carabobo is that there is no specific equipment for meat processing, specifically for shredded. The employees of this institution use equipment not designed for this task, consequently resulting in low product quality (shredded meat) and failures in the equipment used for this purpose. The goal of this research is to design a device capable of processing (shredded) 1.500 kg of meat per hour. This dining area was visited in order to know the characteristics of the process of elaboration of shredded meat, with this information a prototype of the meat shredder was constructed to evaluate the speed of rotation for a value of thickness and width of the meat strand  $\leq 5$  mm to obtain a quality product, the speed of rotation obtained is 700 rpm. The device was designed, and then was evaluated the state of stresses and displacements of each piece using a program based on the finite element method, determining that it supports the applied loads.

**Keywords:** shredded meat; food equipment; food processing.

## Diseño de una máquina para deshebrar carne en un comedor industrial

### Resumen.-

Uno de los problemas fundamentales del comedor de la Universidad de Carabobo es que no cuenta con equipos específicos para el procesado de carne de res, específicamente para su deshebrado. Viéndose en la necesidad, los empleados de esta institución, de utilizar equipos no diseñados para esta tarea, trayendo como consecuencia una baja calidad del producto (carne deshebrada) y fallas en el equipo utilizado para tal fin. Por lo que el objetivo de esta investigación es el diseño de un dispositivo capaz de procesar (deshebrar) 1.500 kg de carne por hora. Se visitó dicho comedor con el fin de conocer las características del proceso de elaboración de carne deshebrada, con esta información se construyó un prototipo del deshebrador de carne para evaluar la velocidad de giro para un valor de espesor y ancho de la hebra  $\leq 5$  mm para obtener un producto final de calidad, la velocidad de giro obtenida es de 700 rpm. Se diseñó el dispositivo, al que se le evaluó el estado de esfuerzos y desplazamientos de cada pieza utilizando un programa basado en el método de elementos finitos, determinándose que el mismo soporta las cargas aplicadas.

**Palabras clave:** carne deshebrada; equipos alimenticios; procesamiento de alimentos.

Recibido: octubre 2016

Aceptado: julio 2017

### 1. Introducción

Una de las ramas más importantes de la tecnología moderna es la de alimentos. La implementación física de máquinas procesadoras de alimentos siempre han presentado retos únicos para investigadores, industria y diseñadores de equipos. Los resultados de investigaciones han mostrado que el procesamiento de alimentos no

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: lmartino.uc@gmail.com (Lucia Martino )

sólo envuelve la calidad de la materia prima, los procesos de manufactura, el empaque, el cambio químico que puede ocurrir durante su almacenamiento, y las preferencias del consumidor, sino también las maquinarias y equipos utilizados en su procesamiento. El uso de maquinaria automatizada a lo largo del tiempo ha sustituido gran cantidad de procesos con alto contenido artesanal y manual, esto porque es más higiénico e incrementa la producción de cualquier planta procesadora de alimentos, así como de comedores de tipo industrial.

El comedor de la Universidad de Carabobo (UC) ubicado en Campus Bárbula, Municipio Naguanagua, Estado Carabobo, actualmente está prestando servicio diariamente a aproximadamente 4.000 estudiantes, el mismo presenta una demanda insatisfecha en la producción de alimentos, debido a que las instalaciones así como los equipos utilizados fueron diseñados para atender 700 usuarios por día. En el caso de la carne de res se estiman 250 gramos por persona lo que representa una demanda aproximada de 1.000 kilos diarios.

El comedor dispone de un equipo del tipo "Ayudante de Cocina" cuya función principal es rebanar alimentos, específicamente vegetales. Actualmente el procesado de diversas carnes se realiza en la máquina mencionada anteriormente, por lo que el producto final no es el esperado (carne deshebrada). Debido a que la máquina está procesando alimentos para lo cual no fue diseñada, la misma ha presentado diversas fallas mecánicas, derivando esto en su inutilización. Por todo lo mencionado, el objetivo de esta investigación es diseñar una máquina para deshebrar carne de res en un comedor industrial, y así obtener un producto con la calidad y aspecto adecuado.

## 2. Antecedentes

En relación a los trabajos previos realizados en esta área, se tiene que, De Silva y Wickramarachchi [1] presentaron una máquina automatizada para cortar el pescado basado en el procesamiento de imagen para determinar el punto de corte (cabeza), la cual es eficiente, aumentó la productividad y la calidad del producto, y llevó al mínimo la intervención humana.

Heck [2] diseñó un proceso automatizado de fraccionamiento y corte de pollo con chorros de agua. La máquina posee un sistema de fraccionamiento, realizado mediante el uso de la alta velocidad de procesamiento de imágenes y control de chorros de agua concentrados para cortar filetes de pollo en porciones, tiras de tamaños y formas especificadas. La máquina está diseñada con el fin de lograr un aumento de la producción del producto y la disminución de los costos laborales.

Miranda *et al* [3] diseñaron una máquina pelladora, trituradora y procesadora de fruta para la elaboración de mermelada para la pequeña y mediana industria, logrando obtener un producto de alta calidad; Holz [4] diseñó una máquina cortadora de alimentos, especialmente para cortar en forma de tiras o dados, con cuchillas en rejilla y cuchilla transversal dispuesta en sentido de avance después de las cuchillas de la rejilla con un sistema de recolección del producto procesado; Gavilanes *et al* [5] diseñaron equipos para lavar, picar y moler la papa China, las capacidades a procesar permiten definir las geometrías, dimensiones y materiales de cada máquina.

Smith [6], proporciona información sobre pequeños equipos de procesamiento de alimentos, la cual puede ser contemplada para la fabricación de éstos en aplicaciones especiales. Establece que los requisitos del equipo, el tipo, la disposición y la cantidad son determinados por el producto a procesar. Lo más importante es que el equipo tiene que llevar a cabo la función para la que fue diseñado de manera segura, eficiente y económica.

La máquina debe ser lo más simple en su diseño así como sólida, suficiente para minimizar la necesidad de frecuentes reparaciones. La máquina debe hacer su trabajo de manera limpia y estar diseñada de forma que pueda ser limpiada fácilmente. Los materiales utilizados en estos equipos tienen que ser duraderos, que no afecten el color o sabor de los alimentos, que no se corroan y que no sean tóxicos. El material preferido para contacto con alimentos es el acero inoxidable.

### 3. Metodología

#### 3.1. Recolección de la información

Consiste en conocer el procesamiento actual de la carne en el comedor, por lo que se entrevista a los trabajadores de esa área con el fin de establecer las necesidades del proceso que se requieren satisfacer. Luego de esto se efectuó una investigación relacionada con las máquinas procesadoras de carne y de las normas que rigen su diseño.

#### 3.2. Estudio de las propiedades de la carne

Se estudiaron las propiedades físicas (volumen, volumen específico, calidad) y químicas (pH) de la carne de res, así como las mecánicas (fuerza de corte) que deberá ejercer la máquina a diseñar.

#### 3.3. Diseño del sistema

Una vez definidas las características del sistema a diseñar, se procede a establecer las especificaciones del mismo tomando en cuenta las restricciones y criterios establecidos que satisfagan las necesidades planteadas en el comedor y cumplir con las normas para el diseño sanitario de este tipo de equipo. Luego se diseñan las partes necesarias, se les realiza el análisis de esfuerzos presente a cada una y al conjunto armado, así como la evaluación de estabilidad del mismo.

## 4. Resultados

Un equipo procesador de alimentos es toda aquella maquinaria capaz de cortar, lavar, mezclar, en fin transformar un alimento, de la manera más higiénica y eficiente posible, sin alterar las propiedades químicas del mismo. Las normas de buenas prácticas de fabricación, almacenamiento y transporte de alimentos para consumo humano, publicadas en gaceta oficial 36.081 de Venezuela [7] son la referencia nacional por excelencia para diseños de este tipo, así como éstas, también existen normas internacionales y criterios de diseño de organismos dedicados a establecer parámetros para el área alimenticia. De acuerdo con estas normas se diseñó el equipo para deshebrar carne.

#### 4.1. Sistema de procesado de carne

*Procesado de carne de res.* El comedor recibe cortes de carne de tercera, específicamente el corte conocido como solomo abierto. La carne se halla en trozos cuyo peso oscila entre los 250g y 500g para la preparación de la carne deshebrada, los mismos se hierven en ollas de presión. Una vez cocida la carne se le retira del agua caliente y se enfriá con agua a temperatura ambiente. Una vez fría, la carne se dispone en bandejas para transportarla a mesas cercanas al ayudante de cocina. Desde ahí dos personas alimentan la tolva del ayudante hasta llenar su capacidad (de 2 a 4kg de carne). El ayudante de cocina posee una palanca manual que al ser accionada por un operador mueve una tapa de acero inoxidable que entra en contacto con la carne y la empuja hacia unas cuchillas giratorias que la cortan (Figura 1). La carne sale picada por el otro lado en trozos irregulares en forma de picadillo. En virtud de que el equipo no está diseñado para cortar carne, es frecuente que ocurran fallas en el equipo como recalentamiento, vibración excesiva, ruptura de piezas, entre otras cosas, inhabilitando al equipo y por tanto suspendiendo por tiempo indefinido la elaboración de carne “deshebrada” en el comedor.



Figura 1: Ayudante de cocina en el comedor UC.

*Tiempo de procesado.* Para satisfacer la demanda actual de 1.000kg de carne, el día que se sirve carne “deshebrada”, se estima que el procesado de carne, utilizando el ayudante de cocina tarda en promedio 2,5 horas.

#### 4.2. Consideraciones de diseño

Para el diseño de elementos de máquinas utilizados en la elaboración de alimentos es necesario el estudio detallado de algunas variables y propiedades de la materia prima (carne de res) involucradas en dicho proceso.

*Propiedades físicas de la carne.* Estas propiedades son necesarias para el correcto dimensionamiento de los componentes que conforman el diseño de la máquina para el deshebrado de carne de res. Dentro de la prueba realizada por Uzcátegui [8], se midieron y calcularon el volumen y el volumen específico, características necesarias para conocer la relación que existe entre el volumen que ocupa una pieza de carne de res y su masa; el volumen específico promedio calculado es  $8,31 \times 10^{-4} m^3/kg$ .

*Calidad de la carne deshebrada.* El grosor del trozo de carne cocida no debe ser mayor a  $4cm$  para obtener un ancho óptimo de las hebras de carne deshebrada de  $4mm$  [8].

*Fuerza de corte.* Esta fuerza permite definir las características del sistema motriz del equipo, así como sus dimensiones y los materiales a utilizar en las piezas. Según Uzcátegui [8] la fuerza necesaria para deshebrar la carne es de  $10,1 kgf$  ( $98,98 N$ ).

#### 4.3. Restricciones del sistema a diseñar

En función de cumplir con la demanda actual de  $1.000 kg$ , disminuir el tiempo de producción en un  $60\%$  y prever una creciente demanda futura, la dirección del comedor solicitó que la máquina debe ser capaz de procesar  $1500 kg$  de carne a deshebrar por hora. La tensión disponible en el espacio donde se situará la máquina es de  $220 V$ . Esencialmente el equipo debe estar compuesto de las siguientes secciones: tolva de alimentación, deshebrador de carne, sistema motriz y tolva de descarga.

Los bordes internos deben tener, preferentemente, un radio igual o superior a  $6mm$ ; el radio mínimo es de  $3mm$ . Se deben evitar los bordes agudos ( $\leq 90^\circ$ ), según la EHEDG [9]. El acabado superficial debe ser  $\leq 0,8 \mu m$ . Para evitar contaminación, el departamento de agricultura de

los Estados Unidos (USDA, por sus siglas en inglés), establece que no debe haber rodamientos dentro del área de contacto con los alimentos.

Para la fabricación de algunos elementos se usa el acero laminado en frío con una rugosidad entre  $0,2$  y  $0,5 \mu m$ . Para el diseño de partes que estarán en contacto con el producto se seleccionó por su alta resistencia a la corrosión y buena soldabilidad, características altamente precisadas en el diseño del equipo, el acero AISI 316 y el AISI 316L [9]. Para prevenir salpicaduras y facilitar la limpieza de la máquina, las áreas de contacto del producto deben estar entre  $31$  y  $46 cm$  por encima del piso [8].

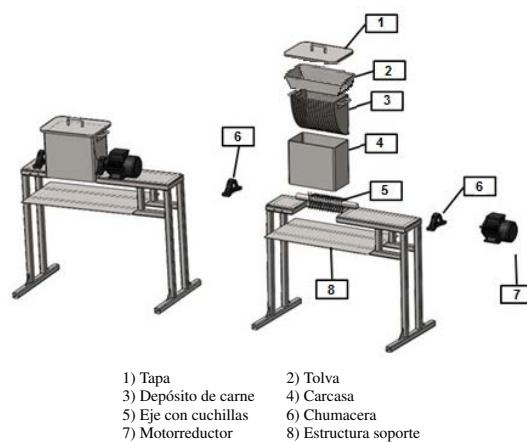


Figura 2: Solución planteada, conjunto armado y despiece.

#### 4.4. Especificaciones del sistema diseñado

La solución propuesta se puede observar en la Figura 2, la cual muestra los elementos que forman el sistema. La carne es depositada manualmente dentro del conjunto deshebrador conformado por la tapa (1), la tolva (2), el depósito de carne (3), el cual posee unas rejillas que funcionan como cuchillas fijas, la carcasa (4) y el eje con cuchillas (5), dicho eje está soportado por dos chumaceras (6) y acoplado a un motorreductor (7), para luego de procesada caer sobre la bandeja para carne que se soportará sobre la estructura soporte (8), las bandejas a utilizar son las que posee el comedor. El deshebrado de la carne ocurrirá dentro del conjunto deshebrador al girar el eje con las cuchillas (5) las cuales están intercaladas con la rejilla del depósito. El conjunto deshebrador está

cubierto por la carcasa (4) y en la parte superior por la tapa (1) para evitar y disminuir el contacto de los alimentos con el ambiente.

*Dimensionamiento de las partes que conforman el sistema.* La capacidad volumétrica se refiere al volumen de carne por unidad de tiempo que se debe procesar, la cual se determina con la ecuación (1).

$$Q_v = Q_m v \quad (1)$$

Donde:  $Q_v$  es la capacidad volumétrica ( $cm^3/s$ ),  $Q_m$  es la capacidad de producción del equipo ( $kg/h$ ) y  $v$  es el volumen específico de la carne ( $m^3/kg$ ) tomado de Uzcátegui [8]. Sustituyendo los valores en la ecuación (1) se tiene  $Q_v = 347,22 cm^3/s$ .

#### 4.4.1. Conjunto deshebrador

Este mecanismo (Figura 3) es el más importante en el equipo pues su movimiento desgarra la carne con las cuchillas haciéndola pasar por la rejilla del depósito de carne, ésta quedará procesada como las especificaciones lo indican. El mismo está conformado por las cuchillas, el depósito de carne, la tolva, la carcasa, el motorreductor, el eje con cuchillas, el anillo de retención, la chaveta, los rodamientos, y el acople.

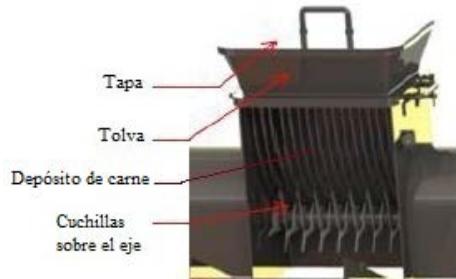


Figura 3: Detalle del conjunto deshebrador hecho en dibujo CAD.

*Cuchillas.* La longitud de las cuchillas se asumió como la mayor profundidad de inserción en la carne ( $4cm$ ), más  $1cm$  que deja una separación entre la parte de la cuchilla que entrará en contacto con la carne y el eje en la cual estará situada. La separación entre el diente y la rejilla se tomó de  $5mm$ , se asume una inserción promedio de

$2cm$ , lo que permite establecer un promedio de carne procesada con tres dientes de  $7cm^3$ , por lo que cada diente procesará aproximadamente  $2,3cm^3$  [8]. El número de dientes necesarios para procesar la capacidad prevista se calcula usando la ecuación (2).

$$N_d = Q_v / Q_{vd} \quad (2)$$

Donde:  $N_d$  es el número de dientes por segundo,  $Q_v$  es la capacidad volumétrica ( $m^3$ ),  $Q_{vd}$  la capacidad volumétrica por diente ( $cm^3/diente$ ), sustituyendo los valores se obtiene que  $N_d$ , redondeando, es  $151$  dientes/s, los mismos van a girar una vuelta por segundo ( $60 rpm$ ).

Para conocer el espacio ocupado por las cuchillas es necesario calcularlo con la ecuación (3), basada en la geometría de las mismas.

$$E_{oc} = (E_d + 2S_{dr} + A_r) N_d - 15 \quad (3)$$

Donde:  $E_{oc}$  es el espacio ocupado por las cuchillas ( $mm$ ),  $E_d$  el ancho del diente ( $4mm$ ),  $S_{dr}$  separación entre la pared del diente y la rejilla ( $5mm$ ),  $A_r$  ancho de la rejilla ( $5mm$ ), sustituyendo en la ecuación (3), se tiene  $E_{oc} = 2.854mm$

Esta longitud no es conveniente para el diseño, por lo que se establece una configuración de tres dientes por cada cuchilla (un diente cada  $120^\circ$ ), 17 cuchillas y  $180 rpm$ , lo que da como espacio  $308 mm$ , aceptable para el diseño. Las 17 cuchillas se posicionarán sobre el eje en dos distribuciones, una primera distribución de 9 cuchillas distanciadas una de otra  $30 mm$  y una segunda distribución de 8 cuchillas desfasadas  $60^\circ$  con la anterior distribución y con la misma separación entre cuchillas. En la Figura 4, se muestra una vista de perfil y planta de dicha distribución.

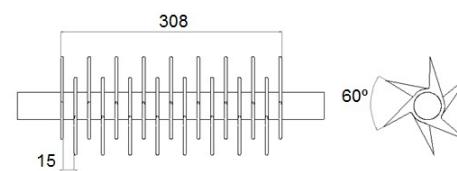


Figura 4: Vistas del conjunto deshebrador.

**Velocidad de corte.** Los cálculos de este proceso se realizaron haciendo una analogía con el proceso de fresado que consiste en cortar un material con movimientos rotatorios de una cuchilla de corte. Esta velocidad se calcula con la ecuación (4) [10].

$$V_c = \frac{D\pi N}{1.000} \quad (4)$$

Donde:  $V_c$  es la velocidad de corte ( $m/min$ ),  $N$  es la velocidad de rotación ( $rpm$ ),  $D$  es el diámetro mayor de la herramienta ( $mm$ ), este diámetro se puede calcular con la ecuación (5) basado en la configuración en detalle de la cuchilla mostrada en la Figura 5.

$$D = \left(45 + 5 + \frac{D_e}{2}\right)2 \quad (5)$$

Donde:  $D_e$  representa el diámetro del eje ( $mm$ ).

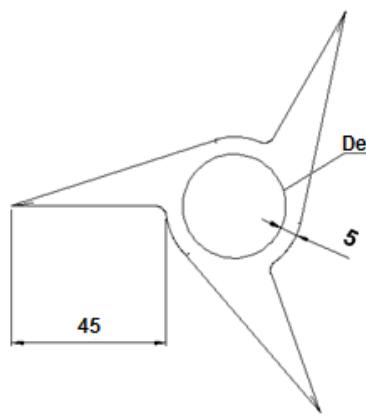


Figura 5: Configuración en detalle de la cuchilla.

Asumiendo un diámetro comercial de  $38,10mm$  ( $1 \frac{1}{2}$  pulg.) y sustituyendo en la ecuación (5) se obtiene  $D = 138,1mm$ , sustituyendo éste en la ecuación (4) se tiene  $V_c = 78,09m/min$ . Es importante resaltar que esta velocidad representa la mínima velocidad, con esta configuración de cuchillas, para satisfacer la capacidad volumétrica de carne que debe procesar el equipo. Esta velocidad se probó con un prototipo del equipo como el mostrado en la Figura 6, donde se varió la velocidad de giro con la ayuda de un regulador de intensidad de corriente [8].

La velocidad de giro se varió hasta que el equipo fuese capaz de procesar la carne y se



Figura 6: Prototipo deshebrador de carne.

pudiese obtener un producto de calidad. Los resultados obtenidos de la prueba se presentan en la Tabla 1. De esta manera y para los cálculos siguientes se tomó como velocidad de giro del motor  $700rpm$  que se encuentra disponible en el mercado nacional.

**Depósito de carne.** El depósito de carne con su rejilla junto con el eje con cuchillas, forman el sistema de rasgado de la carne, su función principal es la de no permitir que caigan pedazos grandes de carne no procesada, esto sucede una vez que la carne cae desde la tolva de alimentación. La configuración diseñada se muestra en la Figura 7, el ancho del contenedor se establece en  $200mm$  en función de tener un diseño ergonómico y la sección transversal es un cuarto de elipse. Con esta geometría se calcula el ancho del depósito, usando la ecuación (6)

$$V = \frac{\pi ab}{4} l \quad (6)$$

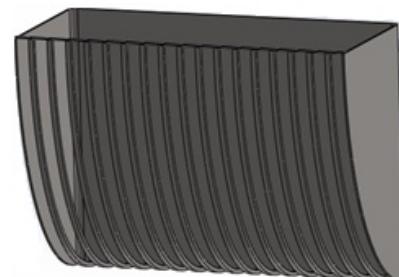


Figura 7: Configuración del depósito de carne.

Donde,  $V$  es el volumen a procesar; según la capacidad volumétrica del equipo debe procesar

Tabla 1: Resultados de la prueba con el prototipo.

Rango de velocidad de giro (rpm)	Observaciones
180 - 350	Producto deficiente, la mayoría de las hebras de grosor mayor a 10 mm.
350 - 600	Intermitencia en la calidad del producto, 30 % de hebras con buen espesor y el resto de poca calidad.
600 - 800	Producto de buena calidad, hebras con espesores menores e iguales a 5mm.
800 - 1.000	Intermitencia en la calidad del producto, 40 % de las hebras son cortadas en longitudes menores a 10 mm.

no menos de  $14.000\text{cm}^3$  cada 40 segundos,  $l$  es la longitud del depósito, está dado por el espacio ocupado por las cuchillas del deshebrador (308mm) más 5mm de separación de cada lado con las cuchillas (318mm),  $a$  es la longitud que delimita el ancho de la elipse (200mm). Despejando  $b$  de la ecuación (6) y sustituyendo los valores, se obtiene  $b = 280\text{mm}$ .

El número de rejillas dispuestas a lo largo del depósito de carne es de 16, conociendo que cada una de ellas hará la función de cuchilla fija para, de este modo, formar la trampa para carne. La Figura 8 muestra la geometría que tendrá este elemento. En los laterales del elemento, se muestran dos manillas de acero inoxidable. Los planos del depósito se encuentran en Uzcátegui [8].

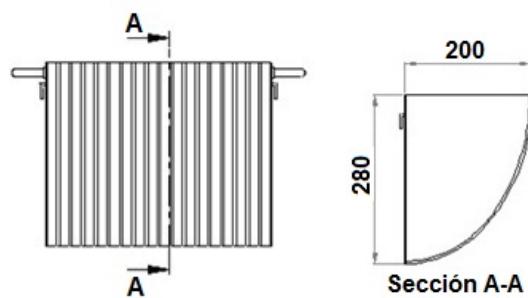


Figura 8: Geometría y distribución de rejillas del elemento depósito de carne.

**Motorreductor.** Para seleccionar el motorreductor se necesita calcular la potencia consumida por el eje del conjunto deshebrador, este cálculo se realiza en Uzcátegui [8], del que se obtiene que el motorreductor necesita un motor de 5 *hp* (3,72 *W*) y una velocidad de giro de 700 *rpm*.

**Diseño del eje.** Según configuración del sistema planteado la Figura 9 muestra el diseño del eje, el cual cuenta con un anillo de sujeción en el punto B y un cuñero de perfil en el punto C. Para el diseño del eje se estudiaron todas las cargas presentes en el mismo, las cuales son generadas por: la fuerza de corte ( $F_c$ ), el peso de la carne ( $\omega_c$ ) y las reacciones sobre los rodamientos. Tomando en consideración que en el eje existen dos distribuciones de cuchillas (desfasadas  $60^\circ$ ), una de 9 cuchillas y la otra de 8, se hicieron estudios de cargas para cada distribución, en función de hallar la sección más crítica [8]. La distribución de las fuerzas sobre la cuchilla y el eje se muestran en la Figura 10.



Figura 9: Diseño del eje.

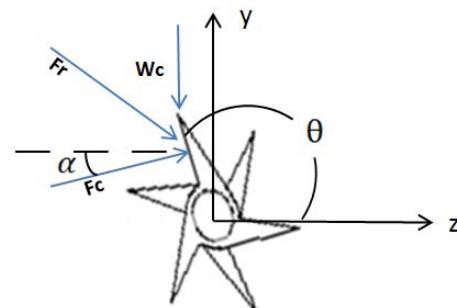


Figura 10: Diagrama de fuerzas sobre la cuchilla.

El peso de la carne ( $\omega_c$ ) se toma asumiendo que el contenedor de carne está lleno ( $14.000\text{cm}^3$ ) y éste está distribuido uniformemente en las 17 cuchillas, dividiéndolo entre el volumen específico promedio obtenido en Uzcátegui [8], entonces el peso total de la carne es  $\omega_t = 166\text{N}$ , por lo que el peso sobre cada cuchilla es:  $\omega_c = 9,76\text{N} \approx 9,8\text{N}$ .

Para el diseño del eje es necesario conocer el ángulo donde la fuerza resultante ( $F_r$ ) es mayor. Para esto se recurre al análisis matemático mostrado en Uzcátegui [8], en el que se obtiene que la fuerza resultante depende del ángulo  $\theta$ , se hace importante destacar que éste tiene un rango de variación entre  $57,05^\circ$  y  $175,42^\circ$ , tal como lo muestra la Figura 11. Para hallar el ángulo donde la fuerza resultante es mayor, se varía  $\theta$  en el rango establecido y se realiza el estudio respectivo obteniéndose que la fuerza mayor es de  $104,64 N$ , justo cuando el ángulo es de  $57,05^\circ$ . Luego se realizó el análisis sobre el eje para determinar que el diámetro del mismo es de  $30 mm$  con un factor de seguridad de  $4,8$  en el punto más crítico [8].

*Elementos varios.* Se selecciona un rodamiento con soporte de pie tipo PLE200 relubricable luego de realizar los cálculos necesarios asumiendo 8 horas diarias de trabajo por un periodo de 10 años [8]. Los soportes con rodamiento SNR, como el seleccionado no necesita ser lubricado, pues son lubricados de forma permanente, y en este caso no son sometidos a condiciones de carga ni ambientales extremas. En Uzcátegui [8] se presentan los cálculos y selección de los diversos elementos de máquinas que forman parte del sistema diseñado, así como los planos de cada elemento diseñado.

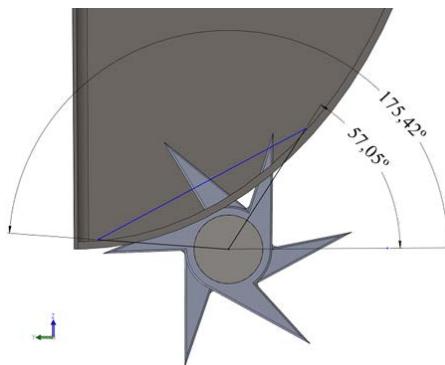


Figura 11: Rango del ángulo  $\theta$  donde actúa la cuchilla.

#### 4.4.2. Estructura

*Carga que soporta la estructura.* La estructura total que soporta todas las cargas está formada por la mesa de apoyo y la carcasa (Figura 2).

Las cargas soportadas por esta estructura son: el peso del eje y de las cuchillas, de la carcasa, del depósito lleno de carne, de la tolva, de las tapas (frontal, superior y laterales), de las chumaceras, del acople, del motorreductor y de la bandeja llena de carne. Luego del estudio efectuado en Uzcátegui [8] se presentan los resultados en la Tabla 2.

#### 4.4.3. Análisis de esfuerzos

Para realizar este estudio se recurre al uso de un software de tipo CAD/CAE, esto en función de conocer la deformación y los esfuerzos presentes, para dicho análisis se aplican condiciones de restricciones y cargas propias para cada uno de estos elementos, y una vez obtenidos estos valores se realiza el estudio de convergencia obteniendo así el mallado óptimo [11]. Para posteriormente, llevar a cabo la discretización de cada pieza utilizando elementos tetraédricos de segundo orden, debido a que en el diseño abundan las caras curvas, y este tipo de elemento posee la capacidad de adaptarse de forma más precisa a geometrías curvilíneas. Luego se calcula el factor de seguridad respectivo.

Tabla 2: Distribución de pesos de los diversos componentes [8].

Elemento soporte	Elementos a soportar	Peso del elemento a soportar (N)	Carga total (N)
Base derecha	Tapa lateral derecha	58,80	609,36
	Chumacera	13,72	
	Motorreductor	499,80	
	Acople	9,80	
	½ Eje con cuchillas	27,24	
Base izquierda	Tapa lateral izquierda	28,42	69,38
	Chumacera	13,72	
	½ Eje con cuchillas	27,24	
Carcasa	Tapa superior con manilla	19,60	286,53
	Tapa Frontal	31,36	
	Tolva de alimentación	27,14	
	Depósito lleno de carne	208,43	
Soporte bandeja	Bandeja llena de carne	201,00	201,00
Carga total			1.166,27

**Cuchillas.** Se realiza un análisis de tipo estático, en el instante donde las cargas actuantes sobre la pieza sean las máximas. En este caso por ser dinámico el sistema, se debe tener en cuenta que el factor de seguridad en esta pieza debe ser suficiente para garantizar confiabilidad (valor  $> 4$ ) ante la presencia de fatiga en la pieza. Las cargas aplicadas proceden de la fuerza resultante debido a la fuerza de corte y del peso de la carne en el punto donde ésta sea mayor (104,64N), aplicada sobre una de las caras de corte de la cuchilla. La restricción seleccionada es del tipo fija ubicada sobre la cara interna de la cuchilla (Figura 12).

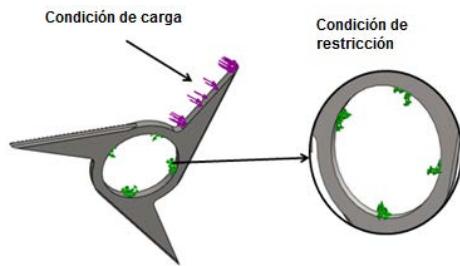


Figura 12: Condiciones de carga y restricción en la cuchilla.

El número de elementos del mallado óptimo es 26.565, el esfuerzo máximo de von Mises es 34,686 MPa, y el desplazamiento máximo es 0,03562 mm. En virtud de optimizar el diseño de la cuchilla, notando un importante concentrador de esfuerzos en la punta del diente, se procede a realizar el mismo análisis (de elementos finitos) a la pieza con los bordes redondeados a un ancho de 2 mm, tal y como se muestra en la Figura 13, dando como resultado que el número de elementos es 43450, el esfuerzo máximo de von Mises de 31,59 MPa (Figura 14) y el desplazamiento 0,0161 mm (Figura 15).

Los desplazamientos con este diseño se reducen en un 50 % con respecto al modelo original, esto es de entender, conociendo que la sección transversal aumentó, además los esfuerzos sobre toda la cuchilla disminuyen, entonces, se puede decir que esta nueva geometría logra distribuir mejor los esfuerzos sobre la pieza. Una vez determinado el esfuerzo se determina el factor de seguridad a través de la ecuación (7) [12].

$$N_f = \frac{S_y}{\sigma_{vm}} \quad (7)$$

Donde:  $N_f$  es el factor de seguridad,  $S_y$  es el esfuerzo del material de la cuchilla (acero AISI 316) [12] y  $\sigma_{vm}$  el esfuerzo máximo de von Mises, sustituyendo las variables por sus valores respectivos se tiene que el factor de seguridad es 5,44.

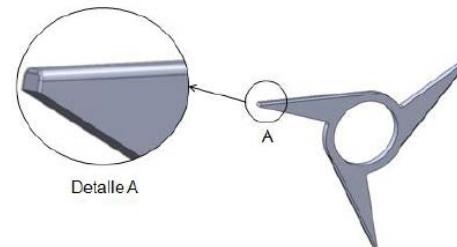


Figura 13: Rediseño de la punta del diente de la cuchilla.

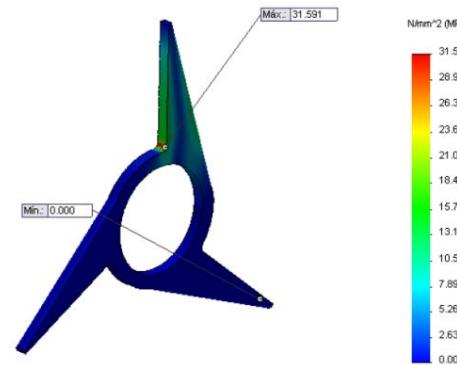


Figura 14: Resultados de los esfuerzos de von Mises (MPa) en la cuchilla.

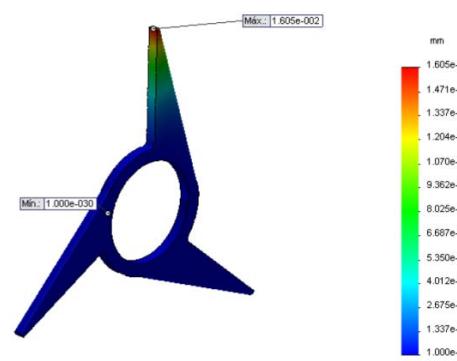


Figura 15: Resultados de los desplazamientos (mm) presentes en la cuchilla.

**Rejillas.** La carga es generada por la fuerza de corte (98,98N) aplicada de forma vertical sobre la rejilla, carga debido al peso de la carne, el cual

cae en su mayoría sobre las cuchillas y el eje, entonces, el porcentaje de carne que cae sobre las rejillas es igual al porcentaje del área “A1” sobre el área de la sección transversal total Figura 16. Donde  $A1$  es el área donde cae la carne en las rejillas y es igual a  $16.715,65\text{mm}^2$  y el área total de la sección transversal del depósito de carne es  $A_t = 43.982,29\text{mm}^2$  (véase diseño de depósito).

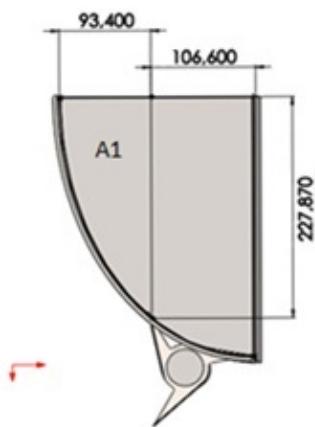


Figura 16: Áreas de la sección transversal para el estudio de cargas.

Entonces el área  $A1$  representa un 38 % del área total, esto dice que el mismo porcentaje es la cantidad de carne que cae sobre las rejillas. El peso debido a la carne  $P_c$  se calcula con la ecuación (8).

$$P_c = 0,38P_{tc} \quad (8)$$

Donde,  $P_{tc}$  es el peso total de la carne ( $166\text{N}$ ), sustituyendo en la ecuación (8) se tiene que  $P_c = 63\text{ N}$ , entonces el peso sobre cada rejilla es  $63\text{ N} / 16 = 3,94\text{ N}$ . La restricción es del tipo fija ubicada sobre las caras planas inferior y superior, esto debido a que éstas están soldadas al depósito de carne. Las cargas y restricciones aplicadas a la rejilla se muestran en la Figura 17.

El número total de elementos es de 10.840. La Figura 18 muestra los esfuerzos de von Mises presentes, dando como máximo esfuerzo  $47,093\text{MPa}$ , la Figura 19 muestra el desplazamiento máximo que es  $0,1553\text{mm}$ . Luego se calcula el factor de seguridad usando la ecuación (7), donde el material de la rejilla es acero AISI 316 [12], que para este caso es 3,65.

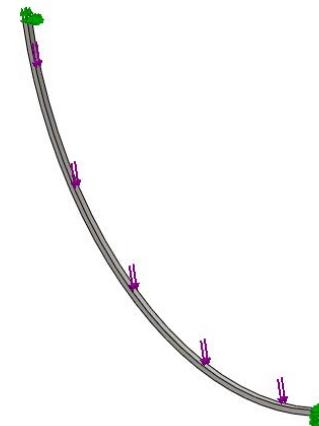


Figura 17: Cargas y restricciones en la rejilla.

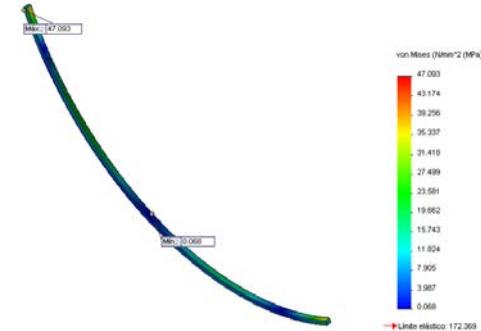


Figura 18: Resultado de los esfuerzos de von Mises para la rejilla.

**Estructura soporte.** Las cargas aplicadas a la estructura soporte son: sobre la base lateral derecha  $609,36\text{ N}$ , sobre la base izquierda  $69,38\text{ N}$  y sobre la carcasa  $286,53\text{ N}$  (véase Tabla 2). La restricción es del tipo fija ubicada sobre las patas de la mesa; las cargas y restricciones que actúan sobre la mesa se muestran en la Figura 20.

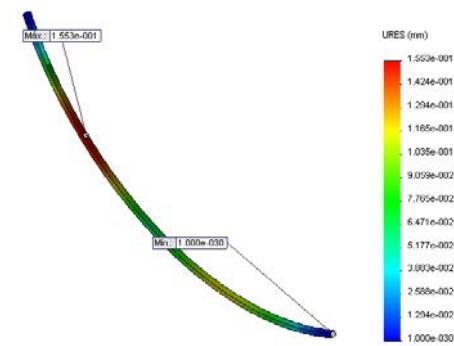


Figura 19: Resultados de los desplazamientos para la rejilla.

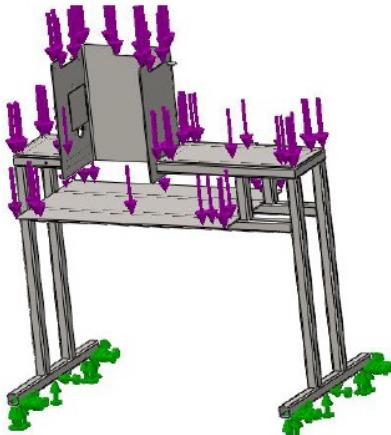


Figura 20: Condiciones de carga y restricción aplicadas sobre la estructura.

El número total de elementos es 174.562. Las Figura 21 y 22 muestran respectivamente los esfuerzos de von Mises y los desplazamientos presentes, cuyos valores máximos son 68,34 MPa y 0,275 mm. El factor de seguridad (ecuación (7)) es 4,03 conociendo que los tubos estructurales son de acero inoxidable AISI 304 ( $S_y = 276 \text{ MPa}$ ) [13].

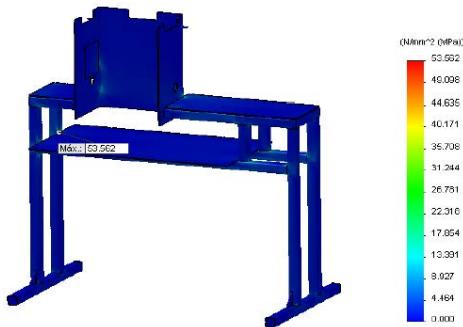


Figura 21: Resultados de los esfuerzos de von Mises para la estructura.

**Diseño de las soldaduras.** Las cuchillas están unidas permanentemente al eje por medio de un cordón de soldadura a tope, la carcasa está unida a la estructura por medio de un cordón de soldadura de 3 mm de altura, y la unión de las vigas y las columnas (parte inferior de la estructura) se realiza con un cordón de soldadura a ambos lados [13], el tipo de electrodo y los cálculos de las soldaduras están en Uzcátegui [8].

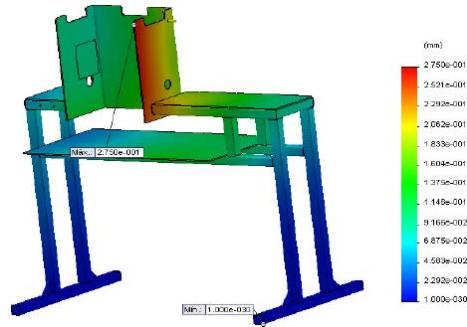


Figura 22: Resultados de los desplazamientos para la estructura.

#### 4.4.4. Evaluación de volcamiento

Se realiza esta evaluación para conocer el comportamiento de la máquina como estructura, bajo la influencia de la carga de apoyo de una persona de estatura promedio de 1,80 m y peso de 100 kg, suponiendo que ésta apoya 1/3 de su peso con un ángulo de 45°. La carga de apoyo y dimensiones de la máquina se muestran en la Figura 23. Para este cálculo se asume como condición crítica, que la máquina se encuentra vacía (sin alimento). El peso total de la máquina es 1.222,16 N [8].

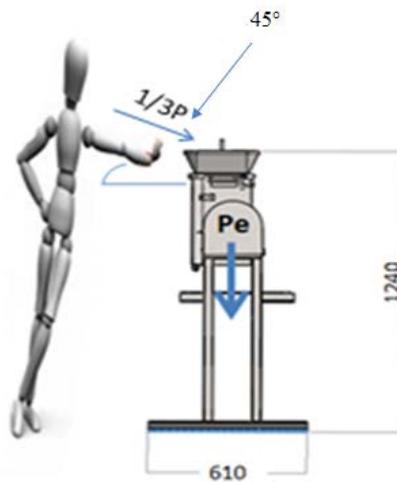


Figura 23: Carga de apoyo y dimensiones de la máquina.

La carga debido al peso de la persona se descompone en sus componentes  $Q_x = 231 \text{ N}$  y  $Q_y = 231 \text{ N}$

El análisis de volcamiento se hace con la relación (9) obtenida de Bernal [14].

$$M_v < M_{rv} \quad (9)$$

Donde:  $M_v$  es el momento de volcamiento; el cual es el producto entre la carga que produce volcamiento ( $Q_x$ ) y la altura donde está aplicada (1,24m, Figura 23).

$$M_v = 293,88 \text{ Nm}$$

$M_{rv}$  es el momento de reacción al volcamiento; que es el producto entre la carga vertical en la estructura ( $P_e + Q_y$ ) y la distancia entre el centro de masa y el punto de volcamiento (0,610m/2, Figura 23).

$$M_{rv} = 436 \text{ Nm}$$

De la relación (9) se tiene que  $293,88 \text{ Nm} < 436 \text{ Nm}$ , lo que indica que la máquina no volcará bajo la presencia de cargas como las aplicadas en este estudio.

En la Figura 24 se muestra el equipo diseñado realizado con un programa CAD/CAE, en donde se puede observar el equipo ensamblado y la parte interna con las cuchillas para desgarrar la carne.

## 5. Conclusiones

Se identificaron las variables requeridas por el proceso de deshebrado de carne, resultando como las más relevantes el tiempo de producción, la capacidad de procesado de carne y la calidad de la carne deshebrada. El peso y el volumen específico de la carne, fueron las propiedades que influyeron en mayor medida en el diseño de todos los elementos del proyecto. Se construyó un prototipo para determinar la velocidad de giro del equipo para lograr la medida de la hebra requerida. La máquina diseñada es capaz de deshebrar el tipo de corte de carne de res cocida requerida, en trozos de hasta 500 gramos, a una tasa de 1.500kg por hora con una hebra de carne con un espesor y ancho menor o igual a 5mm, pudiendo satisfacer la demanda del comedor. El factor de seguridad es notablemente satisfactorio para el caso de la cuchilla ( $N_f > 4$ ) y en la rejilla ( $N_f > 2$ ), así como para la estructura ( $N_f > 4$ ). Se determinó que la estructura no vuelca, lo que repercute en la seguridad del usuario.



(a) Equipo ensamblado



(b) Vista sin tapa frontal del depósito

Figura 24: Equipo diseñado realizado con un programa CAD/CAE.

## Referencias

- [1] C. W. de Silva and N. Wickramarachchi. An innovative machine for automated cutting of fish. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, 2(2):86–98, June 1997.
- [2] B. Heck. Automated chicken processing: machine vision and water-jet cutting for optimized performance. *IEEE Control Systems*, 26(3):17–19, June 2006.
- [3] Miranda C. R., S. Salcedo T., C. O. Ríos G. y O. L. Solís C. Máquina peladora, trituradora y procesadora de fruta para la elaboración de mermelada. In *EXPODIME 12*. Universidad de Guadalajara, 2002.
- [4] Achim Holz. Máquina cortadora de alimentos. ES Patent ES 2 253 801 T3, Oficina Española de Patentes y Marcas, 1999.
- [5] Marcelo Vinicio Gavilanes F. y Carlos Aníbal Rea Cabezas. Diseño de equipos para el procesamiento de la papa china. Trabajo Especial de Grado, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador, 2009.
- [6] D. A. Smith. Small-scale food equipment. Food

- processing for entrepreneurs series. *NebGuide*, G1687, January 2007.
- [7] Ministerio de Sanidad y Asistencia Social. Buenas prácticas de fabricación, almacenamiento y transporte de alimentos para consumo humano. *Gaceta Oficial de la República de Venezuela*, N°36081:8–15, Noviembre 1996.
- [8] O. Uzcátegui. Diseño de una máquina para mechar carne en un comedor industrial. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela, 2013.
- [9] EHEDG. Criterios para el diseño higiénico de equipos. Tech report, European Hygienic Engineering and Design Group, Abril 2004.
- [10] Richard A. Flinn y Paul K. Trojan. *Materiales de ingeniería y sus aplicaciones*. McGraw-Hill, 1989.
- [11] O. C. Zienkiewicz. *El método de los elementos finitos*. Reverté, 1981.
- [12] R. Norton. *Diseño de máquinas*. Prentice-Hall, primera edición, 1999.
- [13] R. Budynas y J. Nisbett. *Diseño en ingeniería mecánica de Shigley*. McGraw-Hill, octava edición, 2008.
- [14] Jorge Bernal. *Hormigón armado: Estructuras. Introducción*. Nobuko, , Buenos Aires, Argentina, 1<sup>era</sup> edición, 2005.

# Design of the distillation and desparafinization section of a detergent grade alkylation plant to process a stream of paraffin with low olefin content

Pamela Cartes\*

*Departamento de Estudios Básicos. Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo.*

---

## Abstract.-

This paper deals with the criteria and technical aspects for the design of fractionating towers, using simulation and engineering tools in the area of chemical processes, framed in a conversion approach of a detergent grade alkylation plant to operate with a feed stream of paraffins with a low olefin content and produce the linear alkylbenzene (LAB) required for the formulation of detergents. These paraffins which is available in abundance and at a cost significantly lower than the olefins, which in recent years has experienced great instability in the international market, with a lack of supply and sustained price increases. The results of the simulation show a satisfactory recovery of 99.92 % of benzene, using the existing tower, as well as of the 99.99 % paraffins with the design of a new fractionator tower, both in stable conditions and without problems in the hydraulic capacity making possible the modification of the distillation section of the alkylation plant and taking full advantage of the available energy of existing equipment.

**Keywords:** Simulation; Alkylation; Distillation; Olefins.

## Diseño de la sección de destilación y desparafinación de una planta de alquilación grado detergente para procesar una corriente de parafinas con bajo contenido de olefinas

## Resumen.-

Este artículo aborda los criterios y aspectos técnicos para el diseño de torres fraccionadoras, utilizando herramientas de simulación y de ingeniería en el área de procesos químicos, enmarcado en un planteamiento de conversión de una planta de alquilación grado detergente para operar con una corriente de alimentación de parafinas con un contenido bajo de olefinas y producir el alquilbenceno lineal (LAB) requerido para la formulación de detergents. Estas parafinas se encuentran disponibles en abundancia y a un costo significativamente menor que el de las olefinas, la cual en los últimos años ha experimentado en el mercado internacional gran inestabilidad, con poca oferta de suministros y aumentos sostenidos de precio. Los resultados de la simulación muestran una recuperación satisfactoria de benceno de 99,92 %, empleando la torre existente, así como de las parafinas del 99,99 % con el diseño de una nueva torre fraccionadora, ambas en condiciones estables y sin problemas en la capacidad hidráulica haciendo posible la modificación de la sección de destilación de la planta de alquilación y aprovechando al máximo la energía disponible de los equipos existentes.

**Palabras clave:** Simulación; Alquilación; Destilación; Olefinas.

Recibido: junio 2017

Aceptado: agosto 2017

## 1. Introducción

La alquilación tiene lugar en el proceso de producción de alquilbenceno lineal (LAB) el cual utiliza olefinas, como el etileno, propileno

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: pamecartes@yahoo.com (Pamela Cartes )

y butileno, obtenidas por deshidrogenación de etano, propano y butano respectivamente, como materia prima fundamental. Las olefinas tienden a polimerizar y por ello a menudo se emplean en presencia de un exceso de otro reactante, el cual puede ser isobutano o benceno, empleando ácido fluorhídrico (HF) como catalizador [1, 2, 3, 4]. Durante la reacción hay una transferencia de hidrógeno del carbono del anillo de benceno al carbono de la olefina, formando de esta manera el radical alquil el cual corresponde a la formación del alquilbenceno lineal [5].

Las olefinas durante los últimos años han venido presentando mucha inestabilidad en cuanto al costo y suministro de las mismas, lo cual pone en riesgo la operación continua de las plantas de alquilación, con la consecuente disminución en la producción del LAB, que es la materia prima básica para la elaboración de detergentes [6, 7, 8], por tal motivo se plantea utilizar olefinas obtenidas a partir de parafinas (insumo que se encuentra disponible en abundancia en los mercados foráneos) procesadas en una planta de deshidrogenación [9].

En el proceso de deshidrogenación catalítica la conversión de parafinas a olefinas es muy baja (alrededor del 10 %), requiriéndose por ello el manejo de un gran volumen de parafinas en la corriente de alimentación a la planta de alquilación. En la Figura 1 se muestra un diagrama de bloques del proceso de alquilación con los cambios propuestos, donde se destaca la incorporación de una sección posterior de desparafinación para separar y reciclar las parafinas. En la sección de reacción solo la fracción de olefinas reacciona para producir el alquilbenceno, no obstante las secciones posteriores deben tener la capacidad para poder operar con la gran cantidad de parafinas presentes.

El objetivo del presente trabajo es establecer las modificaciones de la sección de destilación para manejar la nueva corriente mediante el rediseño de la torre de destilación recuperadora de benceno y el diseño de la nueva sección de desparafinación que contempla una torre de fraccionamiento recuperadora de parafinas. Para llevar a cabo esto se requiere la formulación y

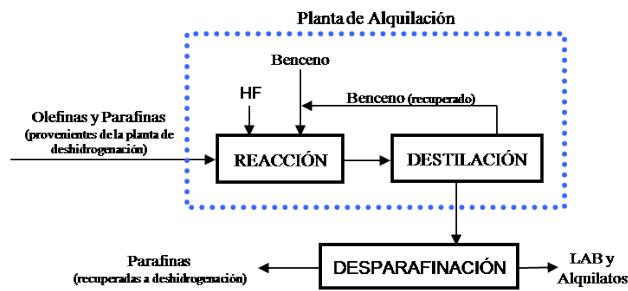


Figura 1: Diagrama de bloques del proceso de alquilación propuesto. Fuente propia.

resolución de modelos matemáticos que reporten las condiciones de salida de las torres a partir de sus condiciones de entrada y de las características internas de las mismas, para ello se emplea el programa de simulación “Hysys” [10, 11] el cual posee una gran base de datos de componentes químicos y de métodos de cálculos de propiedades termodinámicas, siendo ésta una poderosa herramienta de ingeniería que permite agilizar los cálculos correspondientes a balances de masa y energía en el diseño y evaluación de procesos.

Los equipos de destilación empleados son torres de tipo fraccionadora de lecho empacado, que además de ser el método más empleado actualmente para separar los componentes de una mezcla líquida multicomponentes, es continuo, permite manipular grandes cantidades de mezclas y hace posible alcanzar purezas elevadas en los productos destilados mediante la adecuada manipulación del reflujo.

## 2. Metodología

### 2.1. Esquema de Proceso para la Recuperación de Benceno y Parafinas

Para el proceso de recuperación de benceno y parafinas se establece el esquema mostrado en la Figura 2 donde se consideran dos torres fraccionadoras dispuestas en serie.

La corriente de alimentación (procedente de la sección de reacción de la planta de alquilación propuesta referida en la Figura 1) posee una temperatura de 134°C y una presión de 310 kPa, cuya composición se desglosa en la Tabla 1.

En la primera torre fraccionadora se recupera el benceno por el tope, así como el ácido fluorhídrico

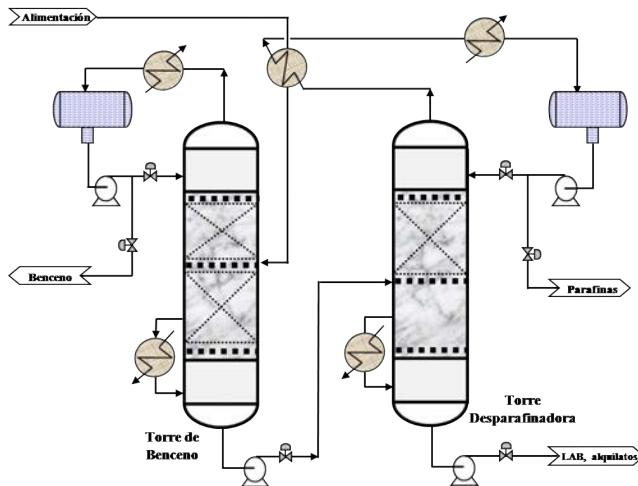


Figura 2: Esquema de proceso para la recuperación de benceno y parafinas. Fuente propia.

(HF), con un arrastre mínimo de parafinas y en la segunda se recuperan todas las parafinas junto con los aromáticos y como producto de fondo se extrae el alquilbenceno lineal y los alquilatos pesados.

Tabla 1: Composición de la corriente de alimentación.

Compuestos	% Peso	Flujo (kg/h)
Benceno	33,49	26237
Parafinas	52,11	40825
HF	3,73	2922
LAB	8,13	6372
Aromáticos	1,43	1120
Pesados	1,10	862
Total	100	78340

Fuente: Planta de Alquilación

## 2.2. Rediseño de la Torre de Destilación Recuperadora de Benceno

Para llevar a cabo la recuperación de benceno se realiza el rediseño de la torre fraccionadora existente en la Planta de Alquilación (sección destilación) cuya altura es de 17,7 m y además está constituida de dos secciones empacadas de diferentes alturas (ver Tabla 2) llenas con empaque al azar tipo IMPT #25 (Intalox Metal Tower Packing) con un tamaño nominal de 25,4 mm.

Los datos correspondientes a las características de la corriente de alimentación (indicada en la

Tabla 2: Datos de diseño de la torre fraccionadora de benceno (empaque desordenado).

Parámetro	$S_r$	$S_r$
Número de lechos	1	1
Diámetro (m)	1,83	1,83
Altura (m)	5,2	2,4
Número de etapas teóricas	11	5
Altura de una etapa teórica, HETP (m)	0,4727	0,48

$S_r$ : Sección de rectificación

$S_r$ : Sección de agotamiento

Fuente: Planos de detalle de la Torre existente

Tabla 1) y de la torre fraccionadora (Tabla 2) se introduce en el simulador Hysys, utilizando la ecuación de estado de Peng Robinson Soave-Vera orientada para sistemas moderadamente no ideales y como modelo de actividad el Chie Null, apropiado para la predicción de propiedades de fluidos de la mayoría de los hidrocarburos, principalmente limitado a sustancias no polares o componentes ligeramente polares [11, 12].

Una vez introducidos los datos de entrada a la torre, se interpretan los cambios en el sistema recuperador de benceno, sin alterar las condiciones de operación de la torre existente (temperatura de alimentación, presión de la torre, número de etapa de la alimentación, entre otras) evaluando los efectos sobre la capacidad hidráulica y eficiencia de operación, a través de factores específicos de diseño como: porcentaje de inundación, caída de presión, relación carga de vapor/inundación (muestraos a través de la herramienta del simulador “tray syzing”) así como el porcentaje de benceno recuperado por el tope y el arrastre de compuestos indeseados en esas condiciones de operación.

## 2.3. Diseño de la Torre de Destilación Recuperadora de Parafinas

Al momento de diseñar una torre fraccionadora se llevan a cabo varias actividades asociadas con los requerimientos mínimos que se deben tener en cuenta, tales como: determinación de las características de la corriente de alimentación que para este caso corresponde al producto de fondo de la torre recuperadora de benceno, identificación de los componentes claves livianos y pesados (parafina y alquilbenceno lineal respectivamente),

establecimiento de condiciones de la corriente de fondo y destilado, selección del tipo de interno de la torre (platos y/o empaque) y presión de operación, así como la ubicación del punto de alimentación [13].

La primera actividad a realizar para el diseño de torres fraccionadoras es generar un estimado inicial utilizando una herramienta del simulador llamada “shortcut”, en ella se introducen los datos pertenecientes a los componentes claves livianos y pesados de la corriente de alimentación, además de proporcionar la presión de operación del condensador y del rehervidor [14], una vez realizado esto, dicha herramienta arroja el número de etapas mínimas para la separación de los componentes que se requieren extraer por el tope y fondo. Con estos datos se configura la torre en el simulador y a través de la herramienta “tray sizing” (modo “design”) se deja que establezca el diámetro y tipo de empaque; a continuación se fijan estos datos para realizar una primera iteración (modo “rating”), verificando al mismo tiempo la capacidad hidráulica y caídas de presión dentro de la torre para las condiciones establecidas, con el propósito de que éstas no excedan los límites máximos permitidos de diseño.

El punto óptimo de alimentación se obtiene analizando el comportamiento del factor de separación “S”, definido como la relación entre la fracción molar líquida entre los componentes claves livianos y pesados que conforman el sistema. El óptimo será aquel donde coincide el valor de la relación entre los componentes claves livianos y pesados de la corriente de alimentación (fase líquida) con el del plato o etapa dentro de la torre [14]. De acuerdo a los valores obtenidos de esta relación para la etapa de alimentación considerada en el estimado inicial, ésta se mueve de posición ya sea hacia la zona de agotamiento o rectificación según corresponda hasta que coincidan las relaciones entre los componentes claves; junto con este análisis se observa la energía requerida por el condensador y por el rehervidor, así como el reflujo de tope, entre otros parámetros. Una vez establecido el punto óptimo de alimentación, como último paso, se verifica el comportamiento hidráulico y caídas de presión dentro de la torre

para esta condición a través del “tray sizing” del simulador.

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Rediseño de la Torre de Destilación Recuperadora de Benceno

Los resultados de la simulación indican que para alcanzar las condiciones de calidad deseada y optimizar la operación de la torre recuperadora de benceno existente, trabajando con una relación de reflujo  $L/D = 0,34$  a una carga correspondiente a un reflujo de 9987 kg/h, con una temperatura de tope de 105°C para la etapa N° 1 y 260°C para el fondo etapa N°16, es necesario precalentar la corriente de alimentación de 134°C a 165°C debido a la gran caída de presión por longitud de empaque producida en la sección de agotamiento (generada por la nueva composición de la alimentación) por encima del valor máximo recomendado de 0,409 kPa/m [8], que a su vez generó una condición severa de inundación de 179 %, consecuencia del tráfico de líquido [14] que transita en la zona de agotamiento que varió desde 66000 kg/h hasta 137000 kg/h, esta condición fue advertida en el simulador ya que el flujo de líquido L superó el rango utilizado para la correlación de Robbins (válido solo para cargas de líquido menores a 20000 lb/h ft<sup>2</sup>) para el cálculo de caída de presión [12].

Con el aumento de la temperatura de alimentación se eleva la fracción de vapor hacia la zona de rectificación, y disminuye al mismo tiempo el tráfico de líquido en la zona de agotamiento evitando la elevada caída de presión y los problemas de inundación. Bajo estas condiciones de operación se obtiene una recuperación de benceno igual a 99,92 % p/p por el tope con un arrastre mínimo de parafinas de 0.49 % p/p (ver perfil de temperatura en la Figura 3).

Los valores del comportamiento hidráulico resultantes se reportan en la Tabla 3, donde se observan condiciones de operación satisfactorias conforme a los valores establecidos de diseño y en la Tabla 4 se indica la energía requerida para los intercambiadores de calor y la potencia de la

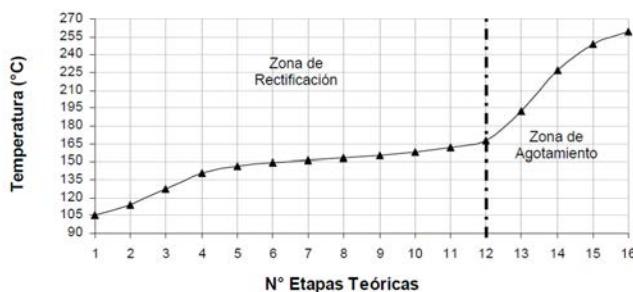


Figura 3: Perfil de temperatura de la torre recuperadora de benceno.

bomba de fondo bajo las nuevas condiciones de operación de la torre de benceno.

De acuerdo a los valores reportados el precalentador de alimentación, el condensador de tope y la bomba de fondo de la torre existente pueden ser utilizados sin necesidad de cambios, en el caso del rehervidor se tiene que reemplazar por otro de mayor capacidad que cumpla con los nuevos requerimientos energéticos.

Tabla 3: Comportamiento hidráulico de la torre de benceno.

Parámetro	$S_r$	$S_a$
Relación Carga de vapor/Inundación ( $\text{m}^3/\text{h m}^2$ )	4609	2702
Inundación (%)	58,4	70,8
Caída de presión por longitud (kPa/m)	0,316	0,472

$S_r$ : Sección de rectificación

$S_a$ : Sección de agotamiento

Tabla 4: Energía requerida y disponible en los equipos auxiliares de la torre de benceno.

Equipo	$E_{P_R}$	$E_{P_D}$
Precalentador de alimentación	9,24	12,72
Condensador de tope	22,00	24,68
Rehervidor de fondo	16,50	7,67
Bomba de fondo	18,00	20,00

$E_{P_R}$ : Energía/Potencia requerida (MMkJ/h)/(hp)

$E_{P_D}$ : Energía/Potencia disponible (MMkJ/h)/(hp)

### 3.2. Diseño de la Torre de Destilación Recuperadora de Parafinas

La corriente de alimentación a esta torre proviene del producto de fondo extraído de la torre de benceno (como se muestra en la Figura 2) a una

temperatura de 260°C y una presión de operación de 742 kPa, compuesta por: trazas de benceno, parafinas, aromáticos, LAB y alquilatos pesados en las proporciones mostradas en la Tabla 5.

Tabla 5: Corriente de alimentación de la torre desparafinadora.

Compuestos	% Peso	Flujo (kg/h)
Benceno	0,042	20,42
Parafinas	82,90	40594
Aromáticos	2,28	1119
LAB	13,01	6373
Pesados	1,76	863
Total	100	48969,42

Para identificar las condiciones de operación y la configuración de la torre se requiere la generación de un estimado inicial (aplicando la herramienta del simulador “shortcut”) obteniendo para este caso una torre operando a una presión atmosférica de 1,83 m de diámetro con dos secciones empacadas, con empaque al azar tipo Norton Intalox (IMPT) de diámetro igual a 40 mm, constituida de 11 etapas teóricas, alimentada en la etapa N° 5 y con una altura total de lechos de 6,71 m. Esta información se utiliza como punto de partida para una primera iteración en el simulador, de la cual se obtiene la información necesaria para realizar los ajustes requeridos y establecer el diseño definitivo de la torre.

Para determinar la ubicación más conveniente de la etapa de alimentación se suministra al simulador las características de la torre antes mencionadas como datos de diseño y se simula la operación variando la alimentación desde la etapa teórica 5 hasta la 2. Esta ubicación se determina en función del comportamiento del factor de separación “S” [15], que indica la relación entre las fracciones molares líquidas del componente  $X_{CL}$ : parafina (clave liviano) y el  $X_{CP}$ : alquilbenceno lineal (clave pesado).

El punto óptimo de alimentación es aquel donde coincide el valor de la relación entre los compuestos claves livianos y pesados de la alimentación ( $X_{CL}/X_{CP} = 2,57$ ) con el de la etapa dentro de la torre. Como se observa en la Tabla 6 para este caso el mejor punto de alimentación

corresponde a la etapa N° 3, cuya relación entre ambos claves es igual a 2,61; resaltando además que con la alimentación en esta etapa se alcanza una mayor proporción de compuestos pesados y menor presencia de productos livianos en la zona de agotamiento (desde la etapa N° 4 hasta la N° 11), debido a la menor relación entre los compuestos claves en cada etapa en comparación a la obtenida para otros puntos de alimentación. Para las etapas N° 2 y N° 4 existe una variación notable de la relación, caracterizada por la tendencia a ir aumentando su valor desde la etapa N° 11 hasta una etapa previa a la alimentación y en el punto de carga disminuye para luego aumentar hacia la zona de rectificación, este comportamiento, que representa una destilación retrograda [14], se observa claramente sobre las curvas de la Figura 4.

Tabla 6: Relación entre los componentes claves livianos y pesados en diferentes puntos de alimentación ( $X_{CL} / X_{CP}$ ).

Etapa N°	N° de Etapa de la Alimentación			
	2	3	4	5
0	8,31	5,54	6,24	4,60
1	4,59	3,06	3,44	2,54
2	3,85	2,65	3,01	2,20
3	5,40	2,61	2,97	2,15
4	4,62	2,26	3,02	2,19
5	3,01	1,46	3,29	2,23
6	1,78	0,86	2,38	1,70
7	1,05	0,51	1,47	1,06
8	0,63	0,31	0,89	0,64
9	0,39	0,19	0,54	0,40
10	0,24	0,12	0,34	0,25
11	0,15	0,08	0,22	0,16

En la Figura 4 se ilustran las curvas del factor de separación “S” para cada ubicación de la alimentación, donde se observa en forma evidente que el mejor punto para la alimentación es en la etapa N° 3.

Además de observar la relación entre los compuestos claves, en el análisis para ubicar el punto óptimo de alimentación también se realiza un seguimiento de la energía requerida por el sistema, tanto para el condensador de tope como el rehervidor de fondo, así como también el flujo de retorno hacia la torre (reflujo) y la fracción mísica de parafinas contenidas en la corriente de fondo y el LAB en la corriente de tope para cada ubicación

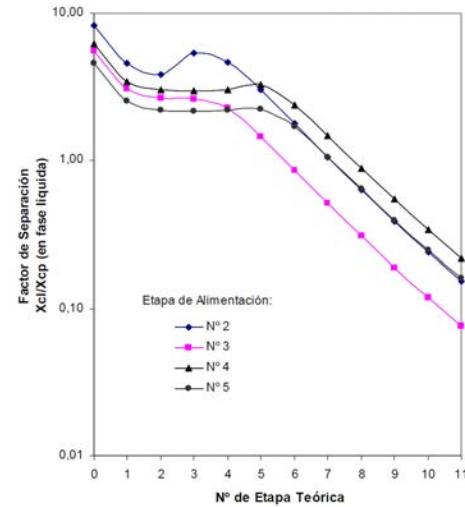


Figura 4: Factor de separación “S” para diferentes puntos de alimentación.

de la etapa de alimentación (ver Tabla 7). La decisión final para establecer cuál es la etapa más adecuada para la ubicación de la alimentación, favorece aquel punto donde todos estos factores presenten los mejores indicadores.

Tabla 7: Requerimientos de energía y arrastre de componentes claves a diferentes puntos de alimentación.

	N° etapa de la alimentación			
	2	3	4	5
Energía en el condensador (MM kJ/h)	32,361	31,814	31,812	31,770
Energía en el rehervidor (MM kJ/h)	7,606	7,272	7,793	7,416
Reflujo (kg/h)	2703	1917	1924	1837
Parafina en el fondo ( $X_m$ )	0	0	0	0
LAB en el tope ( $X_m$ )	0,000022	0,000034	0,000029	0,000041

Los resultados reportados en la Tabla 7, indican que a medida que se ubica la alimentación hacia el tope de la torre se requiere mayor energía en el condensador de tope, variando desde 31,770 MMkJ/h para la etapa N° 5 hasta el valor de 32,361 MMkJ/h para la etapa N° 2, así como un mayor flujo de retorno en el tope de la torre (reflujo) para mantener las condiciones de operación. De acuerdo a los datos reportados la etapa N° 3 es el punto de alimentación óptimo donde los valores de energía corresponden a 31,814 y 7,272 MMkJ/h para el condensador y rehervidor respectivamente, con un reflujo de 1917

kg/h que corresponde a una relación  $L/D = 0,045$  para la carga de planta requerida, obteniendo cero arrastre hacia el fondo de la torre de parafinas, y el contenido de LAB en el tope es prácticamente despreciable (0,0034 % p/p).

En cuanto a la calidad de los productos obtenidos, se recupera el 99,99 % de las parafinas por el tope y el 93,22 % del LAB por el fondo con un arrastre mínimo del mismo de un 6,75 % por la corriente de tope.

Los resultados del comportamiento hidráulico de la torre desparafinadora para las condiciones de operación dadas se indican en la Tabla 8, obteniéndose un porcentaje de inundación de 63,33 y 53,65 y una caída de presión por longitud de empaque de 0,307 y 0,212 kPa/m para la sección de rectificación y agotamiento respectivamente, encontrándose ambos parámetros por debajo del valor de diseño en las dos secciones de la torre.

Tabla 8: Comportamiento hidráulico de la torre recuperadora de parafinas.

Parámetro	$S_r$	$S_a$
Relación Carga de vapor/Inundación ( $\text{m}^3/\text{h m}^2$ )	6715	5164
Inundación (%)	63,33	53,65
Caída de presión por unidad de longitud (kPa/m)	0,307	0,212

$S_r$ : Sección de rectificación

$S_a$ : Sección de agotamiento

En la Figura 5 se muestran los tráficos de líquido y vapor dentro de la torre y en la Figura 6 el perfil de temperatura para cada una de las etapas de la torre desparafinadora diseñada.

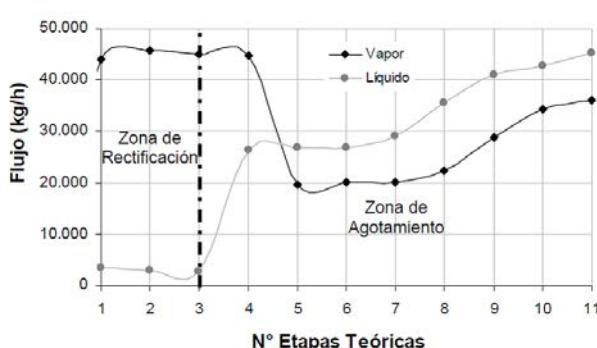


Figura 5: Flujo de líquido y vapor en cada etapa de la torre recuperadora de parafinas.

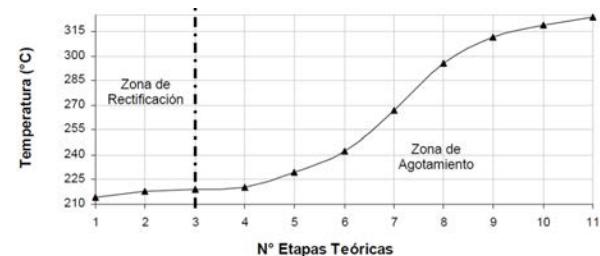


Figura 6: Perfil de temperatura para la torre recuperadora de parafinas.

Como resultado final de la aplicación de los criterios técnicos de dimensionamiento y de la evaluación efectuada, se reportan en la Tabla 9 los datos de diseño definitivos de la torre de destilación recuperadora de parafinas.

Tabla 9: Datos de diseño de la torre recuperadora de parafinas (empaque desordenado).

Parámetro	$S_r$	$S_a$
Diámetro de la columna (m)	1,83	1,83
Número de lechos empacados	1	1
Altura equivalente de una etapa teórica, HETP (m)	0,61	0,61
Número de etapas teóricas	2	9
Total altura de relleno (m)	1,22	5,49
Tamaño nominal del empaque (mm)	40	40
Correlación para el cálculo del $\Delta P$	Robbins	Robbins
Presión de Operación (kPa)	101	103
Presión de Diseño (kPa)	276	276
Energía requerida por el condensador de tope (MMkJ/h)	22,61	---
Energía requerida por el rehervidor de fondo de tope (MMkJ/h)	---	7,27

$S_r$ : Sección de rectificación

$S_a$ : Sección de agotamiento

#### 4. Conclusiones

Es posible modificar la sección de destilación de la planta de alquilación para manejar corrientes de parafinas con bajo contenido de olefinas aprovechando la misma torre recuperadora de benceno que se utiliza en la sección de destilación de la planta de alquilación y para un mayor aprovechamiento de la energía disponible es posible insertar la torre desparafinadora junto con el sistema recuperador de benceno, logrando de esta manera emplear los vapores de tope del sistema de recuperación de parafinas para el

precalentamiento de la corriente de alimentación de la torre recuperadora de benceno.

El rediseño de la torre recuperadora de benceno incluye algunas modificaciones que comprende un aumento en la temperatura de alimentación de dicha torre de 134 °C a 165 °C como consecuencia de la gran caída de presión producida en la sección de agotamiento que provoca una condición de inundación; con dicha modificación se obtiene una recuperación de benceno de 99,92 % en peso por el tope con un arrastre mínimo de parafinas de 0,49 % en peso; junto con ello se logra reutilizar algunos de los equipos existentes de la torre como lo son el precalentador de alimentación, el condensador de tope y la bomba de fondo y en el caso del rehervidor de fondo se tiene que emplear otro que cumpla con los nuevos requerimientos de energía.

Para la recuperación de parafinas se diseña una torre fraccionadora capaz de procesar la corriente de fondo de la torre recuperadora de benceno cuyas características corresponden a una temperatura de 260°C compuesta por parafinas, LAB, aromáticos, pesados y unas trazas de benceno. Esta torre posee un diámetro de 1,83 m, conformada por dos lechos empacados con una altura total de lechos de 6,71 m y con un empaque al azar de 40 mm de diámetro el cual opera a una presión entre 101 y 103 kPa. El punto óptimo de alimentación alcanzado corresponde al plato N° 3, punto en el cual coincide la relación molar líquida de los compuestos claves livianos y pesados de la alimentación ( $X_{CL}/X_{CP}=2,57$ ) con el del plato dentro de la torre igual a 2,61. Bajo estas condiciones se recupera el 99,99 % de las parafinas por el tope y el 93,92 % del LAB por el fondo con un arrastre mínimo del mismo por el tope de 6,75 %, alcanzando porcentajes de inundación satisfactorios (63,33 % y 53,65 %) para ambas secciones de lecho empacado inferiores al 80 % requerido para el diseño de torres, al igual que la caída de presión por longitud de empaque de 0,307 kPa/m para la sección de rectificación y 0,212 kPa/m para la sección de agotamiento, ambos valores por debajo del valor máximo permitido de 0,409 kPa/m.

Finalmente con el esquema de proceso propuesto y los cambios efectuados en la planta

de alquilación se logra reducir los costos de producción y se mejora la continuidad operativa de la planta empleando una materia prima de menor costo y más accesible, con un impacto mínimo en los cambios introducidos al proceso.

## Referencias

- [1] A. Lira. Simulación de un proceso de deshidrogenación-isomerización de n-parafinas C<sub>12</sub> – C<sub>15</sub> en FPIA con catalizador Pt Cu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Master thesis, Decanato de Estudios de Postgrado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2006.
- [2] R. Terán. Mejoramiento del proceso de destilación de la torre regeneradora de ácido fluorhídrico (HF) de una planta de alquilación grado detergente. Master thesis, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2003.
- [3] D. Greer, S. Raghuram, J. Rekoske, S. Sohn, and J. L. Berna. Advances in the manufacture of linear alkylbenzene. In *Lecture at the 6th World Surfactants Congress, Berlin*, 2004.
- [4] J. L. Berna, A. Moreno, A. Banerji, T. R. Fritsch, and B. V. Vora. Growth and developments in linear alkylbenzene technologies: Thirty years of innovation and more to come. In *Proceedings of the Third World Conference on Detergents: Global Perspectives*, 1994.
- [5] R. Norris. Shreve and Lyle F. Albright. Alkylation. In *Unit Processes in organic synthesis*, chapter 14. McGraw Hill, 1977.
- [6] P. R. Pujado. Linear alkylbenzene lab manufacture. In *Handbook of Petroleum Refining Processes*. McGraw-Hill, 1977.
- [7] Hajar Karimi, Aboalfazl Askari, and Elahe Mansouri. Simulation and sensitivity analysis for heavy linear paraffins production in lab production plant. *Polish Journal of Chemical Technology*, 16(4):87–94, 2014.
- [8] Waqas Aslam, M. Abdul Bari Siddiqui, B. Rabindran Jermy, Abdullah Aitani, Jiří Čejka, and Sulaiman Al-Khattaf. Selective synthesis of linear alkylbenzene by alkylation of benzene with 1-dodecene over desilicated zeolites. *Catalysis Today*, 227:187–197, 2014.
- [9] B. V. Vora, P. R. Pujado, T. Imai, and T. R. Fritsch. Recent advances in the production of detergent olefins and linear alkylbenzenes. *Tenside, surfactants, detergents*, 28(4):287–294, 1991.
- [10] Aspen Technology, Inc. *Aspen HYSYS User's Guide*, 2009.
- [11] William L. Luyben. *Distillation design and control using Aspen simulation*. John Wiley & Sons, 2013.
- [12] Amaloa Yunaria Quintero Villalobos. Simulación de una planta de deshidrogenación catalítica de propano para la producción de propileno. Informe de Pasantía, Decanato de Estudios Profesionales Coordinación

de Ingeniería Química Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2010.

- [13] PDVSA. *Manual de diseño de proceso. Torres de fraccionamiento. Modelaje riguroso/generación balance de masa y energía.* PDVSA, Venezuela, 1997.
- [14] Henry Z Kister. *Distillation design.* McGraw-Hill, 1992.
- [15] Henry Z Kister. *Distillation operations.* McGraw-Hill, 1990.

# Development of free software for the spectral analysis of pathological voices

Yanina Perdomo<sup>a</sup>, Ahmad Osman<sup>\*b</sup>, Jesús Jiménez<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Escuela de Telecomunicaciones. Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

<sup>b</sup>Centro de Análisis y Tratamiento de Señales. Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

---

## Abstract.-

The creation of free software for the spectral analysis of pathological voices using efficient algorithms for the computation of the *Discrete Fourier Transform* (DFT), is considered. For this, the state of the art review of the *Fast Fourier Transform* (FFT) algorithms was performed and the implementation was proceeded, in code Fortran, of the most significant. Then, through Python's importable modules, a graphical interface for the interactive use of the algorithms was designed. From the results of the FFT, some spectral parameters were determined: power spectrum, formant estimation, pitch estimation, spectral envelope extraction and spectrogram. Finally, we performed tests of estimation of parameters of some speech samples, obtaining results highly approximated to Praat software.

**Keywords:** Spectral Analysis; Voice Signal; Discrete Fourier Transform;

## Desarrollo de software libre para el análisis espectral de voces patológicas

### Resumen.-

Se plantea la creación de un software libre para el análisis espectral de voces patológicas usando algoritmos eficientes para el cómputo de la *Transformada Discreta de Fourier* (TDF). Para esto, se realizó la revisión del estado del arte de los algoritmos de la *Transformada Rápida de Fourier* (TRF) y se procedió a la implementación, en código Fortran, de los más significativos. Luego, se diseñó una interfaz gráfica para el uso interactivo de los algoritmos, mediante módulos importables a Python. Se determinaron, a partir de los resultados de la FFT, algunos parámetros espectrales como: espectro de potencia, estimación de formantes, estimación de pitch, extracción de la envolvente espectral y espectrograma. Finalmente, se realizaron pruebas de estimación de parámetros de algunas muestras de voz, obteniendo resultados altamente aproximados a los del software *Praat*.

**Palabras clave:** Análisis Espectral Señal de Voz Transformada Discreta de Fourier

Recibido: febrero 2017

Aceptado: mayo 2017

### 1. Introducción.

La voz humana ha pasado a ser un importante objeto de investigación en distintas especialidades, ya que se ha demostrado que mediante el análisis de la señal de voz producida por las personas se

pueden determinar características como el sexo, la edad e incluso, investigaciones recientes en el área de la ingeniería biomédica demuestran que es posible identificar patologías en las personas. Lo anterior constituye un método alternativo, no invasivo y además menos costoso, que permite la detección temprana e incluso la evaluación a distancia del progreso de determinadas patologías [1, 2, 3]

El diagnóstico está basado en la extracción de las características de las señales de voz que

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: aosman@uc.edu.ve (Ahmad Osman )

pueden determinar la calidad de la misma, esto se realiza a través de técnicas de procesamiento digital de señales. Habitualmente, los parámetros de interés son el espectro de potencia, la frecuencia fundamental y los formantes, perceptibles en el dominio de la frecuencia y a partir de los cuales pueden ser determinadas otras características más específicas [4].

Existen diferentes herramientas para realizar el análisis espectral de las señales de voz. Sin embargo, en esta investigación se utiliza la Transformada Discreta Fourier como herramienta base; cuyo rendimiento ha sido probado en distintas investigaciones aplicadas a la extracción de parámetros de señales de voz bajo distintas condiciones de análisis. Ahora bien, las señales de voz son no estacionarias, sin embargo, su análisis se realiza en intervalos cortos en los cuales se puede asumir que la señal es estacionaria. La técnica usada para este tipo de análisis se conoce como Transformada de Fourier de Tiempo Reducido (STFT) [4, 5, 6, 7].

En este sentido, la TDF puede ser determinada a través de algoritmos más eficientes, estos se conocen, de manera colectiva, como algoritmos FFT, cuya ventaja principal es la eficiencia derivada de la reducción del número de operaciones y del tiempo de cómputo. Ahora bien, los parámetros espetrales de las señales de voz, se pueden estimar mediante técnicas basadas en la FFT. Por esta razón se consideró conveniente desarrollar un software libre para realizar análisis espectral de voz patológicas que emplee el cómputo de la FFT como cálculo fundamental [8, 9, 10].

Para lograr este fin, se realizó una revisión del estado del arte de los algoritmos de cómputo de la Transformada Discreta de Fourier(TDF). Posteriormente se realizó un ejercicio de selección de los algoritmos más significativos, para luego implementarlos en función de la realización del análisis espectral de las señales de voz. Adicionalmente, se construyó una interfaz gráfica, para el manejo interactivo de cada uno de los algoritmos codificados y de los parámetros espetrales que se desean calcular.

## 2. Características de las señales de voz

De acuerdo con la acción de las cuerdas vocales, las señales de voz pueden ser clasificadas en vocales y no vocales. En las señales vocales, que consisten en la generación de sonidos melódicos, el tracto vocal tiene un comportamiento similar al de una cavidad resonante; para este tipo de señales, el sonido se produce como efecto de la vibración de las cuerdas vocales, las cuales modifican el área de la traquea al abrirse y cerrarse produciendo un tren de pulsos casi periódico. En el dominio de la frecuencia estas señales están conformadas por armónicos, como consecuencia de su casi periodicidad en el dominio del tiempo, y una envolvente espectral debida al tracto vocal. En las señales no vocales, que consisten en la generación de sonidos sordos, las cuerdas vocales permanecen abiertas y el aire fluye libremente por el tracto vocal, por lo que están formadas por una contribución desordenada de componentes frecuenciales y presentan una aleatoriedad similar a la del ruido blanco [11, 12].

### 2.1. Frecuencia fundamental y pitch

La frecuencia fundamental es la frecuencia de vibración de las cuerdas vocales y se puede interpretar como el número de veces que estas se abren y cierran por segundo. También es conocida como tono habitual, pues es el nivel óptimo en el cual la voz es producida sin esfuerzo y sin tensión en la laringe. Esta frecuencia varía de acuerdo al sujeto y las características de longitud, grosor y tensión de sus cuerdas vocales, sin embargo los valores típicos en adultos se encuentran entre 137Hz para los hombres y 207Hz para las mujeres. Su determinación resulta de interés para identificar los patrones de vibración de las cuerdas vocales, permitiendo detectar alguna alteración de los mismos en el caso de que existan patologías [13, 14, 15, 16].

El pitch o tono percibido, es la percepción del oyente a cambios de frecuencia, es un fenómeno psicológico. En contraste con la frecuencia fundamental, ésta última, es la manifestación de un fenómeno físico y se ve afectada por las características del tracto vocal del sujeto [17].

## 2.2. Formantes

Los formantes del habla se corresponden con las resonancias de baja frecuencia en el tracto vocal, son los máximos que se producen en la envolvente del espectro de potencia, y pueden ser identificados en un espectrograma. Esta característica sólo se observa en las señales vocales, pues las no vocales tienen una estructura ruidosa como se describió anteriormente. Los tres primeros formantes de la señal de voz, denotados como  $F1$ ,  $F2$  y  $F3$  contienen suficiente información acerca de la señal de voz y son considerados como la fuente principal de información espectral [12, 18, 19].

## 3. La Transformada Discreta de Fourier en la estimación de parámetros espectrales de voz.

La *Transformada Discreta de Fourier* (TDF) puede obtenerse a partir de *La Transformada de Fourier en Tiempo Discreto* (TFTD). Esta última viene dada por las siguientes expresiones:

$$x[n] = \frac{1}{2\pi} \int_{2\pi} X(e^{j\omega}) e^{j\omega n} d\omega \quad (1)$$

$$X(e^{j\omega}) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x[n] e^{-j\omega n} \quad (2)$$

definidas para una secuencia no periódica de duración finita  $x[n]$ . La ecuación (1), se conoce como ecuación de síntesis, mediante la cual es posible reconstruir la señal de voz como una combinación lineal de exponenciales complejas. La ecuación 2, representa la ecuación de análisis, obtenida a través de la proyección ortogonal del vector secuencia  $x[n]$  sobre una base de vectores ortogonales de un subespacio de funciones exponenciales complejas a diferentes frecuencias [20].

En la ecuación (2),  $X(e^{j\omega})$  es una función continua y periódica cada  $2\pi$  en el dominio de la frecuencia; es por ello que, para efectos prácticos, se define de la *Transformada Discreta de Fourier*, a fines de obtener una representación del espectro en forma discreta que permita el análisis y la implementación de los algoritmos de cómputo para la extracción de parámetros de la voz. La

expresión de la *Transformada Discreta de Fourier* se muestra a continuación:

$$X[k] = \sum_{n=0}^{N-1} x[n] W_N^{kn},$$

donde

$$W_N = e^{-j\frac{2\pi}{N}}$$

El término  $W_N^{kn}$ , es una función periódica de  $kn$  con periodo  $N$ , por lo que existirán  $N$  raíces sobre la circunferencia unitaria del plano complejo, que también serán periódicas. Cada una de estas raíces recibe el nombre de factor de rotación debido a que la multiplicación de un número por una de ellas cambia la fase de ese número sin cambiar su magnitud.

### 3.1. El Cómputo de la Transformada Discreta de Fourier en la estimación de parámetros espectrales de voz

El cálculo de la TDF de una secuencia de entrada  $x[n]$  de  $N$  muestras, por el método directo requiere  $N^2$  multiplicaciones complejas y  $N(N - 1)$  sumas complejas, si la función es expresada en función de operaciones con números reales, requiere  $4N^2$  multiplicaciones reales y  $N(4N - 2)$  sumas reales [21, 20].

La TDF tiene una enorme capacidad para mejorar su eficiencia aritmética, debido a la periodicidad, simetría y ortogonalidad de las funciones base y la relación con la convolución, por esta razón la aplicación del método directo para determinar la TDF es considerado básicamente ineficiente porque no explota las propiedades de simetría y periodicidad del factor de fase  $W_N$ . Es por ello, que en la práctica han surgido técnicas para el análisis de señal de manera eficiente como lo es la *Transformada Rápida de Fourier* (FFT), aligerando el cómputo de la Transformada Discreta de Fourier, pues el número de cálculos aumenta en función del cuadrado de la cantidad de muestras  $N$  a transformar, de hecho, antes de la invención de esta técnica, el análisis de Fourier era una herramienta principalmente teórica. La potencia real del método FFT es que, a menudo, la división se puede aplicar de forma recursiva a

los subproblemas, lo que conduce a una reducción del orden de complejidad [21, 22, 23, 24, 25].

En la presente investigación se realizó la revisión y selección de los algoritmos más significativos, a través de un análisis de rendimiento relevancia y eficiencia mediante simulaciones de pruebas con miras a codificarlos en Python. Se adaptó la codificación de los algoritmos de cómputo más usados para la estimación de parámetros espectrales de voz pertenecientes a tres familias: los algoritmos para un número de muestras  $N$  potencia entera de 2, que incluyen los algoritmos de diezmado en tiempo(DIT) y en frecuencia(DIF); los algoritmos de factores primos(PFA) y los algoritmos derivados del análisis de Goertzel [20].

En una primera selección se determinó usar los siguientes algoritmos:

1. DIF base-2
2. DIT base-2
3. PFA
4. Goertzel
5. TDF directa

Fueron escogidos los algoritmos de base 2, porque además de ser eficientes, comparados con el algoritmo directo por definición de la TDF, son los algoritmos clásicos de FFT y la mayoría de las aplicaciones prácticas de la TDF están basados en los mismos.

Asimismo, se escogió el Algoritmo de Factores Primos (PFA) el cual es aplicable cuando el número de muestras de la señal de entrada puede descomponerse en factores relativamente primos, y el algoritmo de Goertzel de segundo orden, que es aplicable a secuencias de cualquier longitud; pues ambos suponen una mejora en eficiencia con respecto a la TDF por definición.

Luego de esta selección preliminar, se realizaron simulaciones de prueba para cada uno de los algoritmos seleccionados, se disponía de códigos desarrollados en MATLAB y Fortran, sin embargo para la aplicación final se decidió realizar la adaptación definitiva a Fortran, ya que es el lenguaje de programación estándar de mayor eficiencia en la computación científica. Por esta razón fueron empleadas adaptaciones de los algoritmos

disponibles en [23], escritos en FORTRAN 77. El procedimiento para las simulaciones realizadas consistió en determinar la TDF de secuencias aleatorias, mediante los algoritmos bajo prueba y comparar los resultados con la TDF directa de la definición y las determinadas mediante la función que ofrece el paquete para computación científica con Python, Numpy [26].

Una vez ejecutado lo anterior, se realizó un estudio de las posibilidades existentes para codificar los algoritmos en Python: traducción directa del lenguaje original a Python o la creación de módulos de extensión importables a Python. No se decidió realizar la traducción desde Fortran a Python, si no que fueron creados módulos de extensión que son importables al código Python. Este es un paradigma de programación bastante utilizado en la actualidad que combina lenguajes de diferentes niveles para obtener mayor eficiencia.

Python es un lenguaje de alto nivel que ofrece un entorno de programación interactivo que simplifica y acelera el desarrollo de modelos computacionales pero la velocidad para resolver el modelo puede resultar desfavorable. Por esta razón se usó librerías de bajo nivel y así obtener un mejor rendimiento, esto se debe a que, de esta manera, se ejecuta código en un módulo de extensión, lo cual es equivalente a que la máquina virtual de Python ejecute código máquina directamente en vez de código de bytes de alto nivel. Esto disminuye el gasto de recursos del intérprete, mientras se ejecutan las operaciones dentro del módulo de extensión

El software desarrollado tiene dos opciones de análisis: *local* y *stft*. En caso de que el análisis sea *local* (la longitud de la ventana es igual al número de muestras de la señal de entrada), se usa la función *AnalisisLocal*, código desarrollado en esta investigación que procede a enventanar la señal, ajustar la longitud a la siguiente potencia de dos, realizar el *zero padding*, determinar la TDF y calcular los parámetros que hayan sido solicitados por el usuario.

Ahora bien, si el análisis es mediante la técnica *stft* se usa la función definida en Python, en la cual se determina el número de tramas a partir

de la longitud de la ventana y del parámetro de solapamiento (nooverlap), luego se procede para cada trama de manera similar a la función *AnalisisLocal*. El código desarrollado para esta función es una adaptación del código MATLAB que se encuentra en [18].

Cabe destacar que el *zero padding* realizado a las señales bajo estudio después de ser enventanadas, se realizó insertando las muestras de valor cero en la mitad de la señal/trama bajo análisis, esto se conoce como *zero padding* de fase cero, el cual es la opción correcta cuando se utilizan ventanas de fase cero como las empleadas en esta investigación [18].

### *3.2. La técnica del enventanado y la Transformada de Fourier en Tiempo Reducido (TFTR) en la estimación de parámetros espectrales de voz*

En el análisis espectral de señales de voz, casi siempre se analiza un segmento corto de señal (de 10 a 40ms) en lugar de toda la señal. Por lo tanto, el primer paso en el análisis tiempo-frecuencia de una señal de audio consiste en la segmentación de la misma; la forma correcta de extraer los segmentos cortos es multiplicar la señal por una función ventana [18, 20].

Una función ventana no es más que una envolvente específica que se aplica a la señal que se desea analizar. En general, la mayoría de las ventanas usadas en análisis espectral, tienen características pasa bajos en el dominio de la frecuencia y una forma muy similar a la curva de Gauss en el tiempo. El objetivo principal de usar una ventana de desvanecimiento es evitar las discontinuidades abruptas en los bordes durante la segmentación de la señal [18, 20].

Las dos características más importantes relacionadas a las ventanas de una longitud dada son: el ancho de su banda de paso (lóbulo principal) y la atenuación en su banda de rechazo (lóbulos secundarios). El ancho del lóbulo principal impone un límite de la mínima distancia entre dos picos que en el dominio de la frecuencia, ya que si éstos están más cerca que el ancho del lóbulo principal, serán integrados en un solo pico. Por supuesto, incrementando la longitud de la ventana

se producen lóbulos principales estrechos, lo que ayuda con la resolución de picos espectrales muy cercanos.

Para una ventana de longitud  $M$  muestras, el tipo de ventana controla la supresión del lóbulo lateral (a expensas de la resolución cuando  $M$  es fijo) y la longitud controla la resolución en frecuencia. El beneficio principal de la elección de una buena función ventana en el análisis de Fourier es la minimización de los lóbulos laterales que causan diafonía en el espectro estimado de una frecuencia a otra [18, 27].

Cabe destacar que la resolución del espectro obtenido a partir de una señal enventanada, se ve limitada por el principio de incertidumbre de Heisenberg, de manera que no es posible lograr alta resolución en ambos dominios (temporal y frecuencial) de manera simultánea; por lo tanto la fijación de los parámetros de la función ventana dependerá del dominio que interese estudiar, ya que una ventana estrecha tendrá una alta resolución temporal, mientras que la resolución frecuencial será muy baja; y el empleo de una ventana ancha, tendrá una baja resolución temporal, mientras que la resolución frecuencial será alta [27].

De acuerdo con la literatura consultada, las ventanas mayormente empleadas son: la ventana rectangular (cuya característica principal es que su amplitud es constante) la ventana de Hanning (atenúa la señal en los bordes), Hamming (similar a la ventana de Hanning) y Blackman; comparadas entre sí, la ventana rectangular y de Hanning tienen un lóbulo principal muy definido y baja atenuación de frecuencias parásitas, mientras que la ventana de Hanning y Blackman presentan características similares entre sí y una mayor atenuación de frecuencias parásitas que las mencionadas anteriormente [20].

En algunos casos, es útil incorporar la técnica del enventanado haciendo uso de la TFTR cuya implementación computacional constituye una poderosa herramienta de propósito general para procesamiento de señales de voz. Ésta provee una clase particularmente útil de las distribuciones tiempo-frecuencia que especifican la amplitud compleja en función del tiempo y la frecuencia

para cualquier señal. En el análisis de señales de voz el ajuste de los parámetros de TFR se hace pensando en la medición de las características de la voz en un intervalo de tiempo reducido, procurando lograr el equilibrio entre la resolución de los armónicos y la detección tanto del pitch como de las variaciones de los formantes [27].

#### 4. Técnicas espectrales usadas para la extracción de los parámetros fundamentales de las señales de voz

Para llevar a cabo la extracción de los parámetros fundamentales de las señales de voz, se consideró, en inicio, un modelo matemático aproximado del proceso de producción de la voz. Luego, se consideró la aplicación específica de técnicas para la extracción de los parámetros: formantes y pitch haciendo uso de los algoritmos de cómputo de la TDF seleccionados en la sección anterior.

##### 4.1. Modelo de Producción de la Voz

En la Figura 1 se muestra el modelo (simplificado) del sistema de producción del habla, en este modelo la señal de voz  $x[n]$  es considerada como la salida de un sistema lineal, que es excitado por un tren de impulsos en el caso de voz sonora o ruido en el caso de voz sorda. Los parámetros del modelo vienen dados por la selección sordo/sonoro, el tono (en caso de voz sonora) y los parámetros del filtro  $H(z)$ : la ganancia  $G$  y los coeficientes  $a_k$  [28].

$H(z)$  es un filtro que modela los efectos de la glotis, el tracto vocal y los labios en la producción de la voz. De esta manera, las contribuciones del modelo (excitación y filtro) están relacionadas en el dominio del tiempo por la siguiente ecuación de convolución:

$$x[n] = u[n] * h[n] \quad (3)$$

##### 4.2. Extracción de Formantes Mediante LPC

La técnica de predicción lineal consiste en estimar el valor actual de una señal  $x[n]$  como una

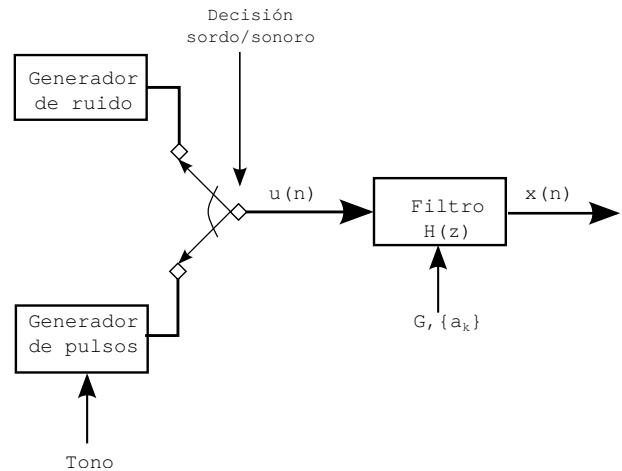


Figura 1: Modelo Lineal de Producción de Voz. Fuente [28]

combinación lineal de las muestras anteriores. El valor estimado se escribe como

$$\hat{x}(n) = - \sum_{k=1}^{N_{LP}} a_k x[n - k], \quad (4)$$

donde  $N_{LP}$  es el orden de predicción y  $a_k$  son los coeficientes de predicción.

Tomando en cuenta la ecuación (4), la señal de voz puede definirse como:

$$x(n) = - \sum_{k=1}^{N_{LP}} a_k x[n - k] + e[n], \quad (5)$$

donde  $e[n]$  representa el error de predicción entre el valor real  $x[n]$  y el valor estimado  $\hat{x}(n)$ . En el dominio  $z$  la ecuación anterior se plantea como

$$E(z) = A(z)X(z), \quad (6)$$

donde  $A(z)$  es la función de transferencia y viene dada por:

$$A(z) = 1 + \sum_{k=1}^{N_{LP}} a_k z^{-k}, \quad (7)$$

A partir de lo anterior se puede establecer una relación en donde se puede considerar un sistema en el cual existe la señal  $e[n]$  como entrada y  $x[n]$  como salida a partir del sistema inverso a (6), en donde

$$X(z) = \frac{1}{A(z)} E(z) = H(z)E(z) \quad (8)$$

Por lo tanto, asumiendo que la señal  $x[n]$  obedece al modelo (1), en el cual  $e[n]$  es considerada la señal  $u[n]$ ,  $A(z)$  será el filtro inverso al filtro  $H(z)$ .  $H(z)$  es el filtro que modela el tracto vocal, las frecuencias de resonancia de este filtro son los formantes. Además, gráficamente, los máximos de la respuesta del tracto vocal se corresponden también con los formantes [4, 19, 28].

Para la estimación de los formantes fue creada una función en Python que recibe como parámetros de entrada la señal, la longitud de la misma, la frecuencia de muestreo, el número de coeficientes a determinar y el nombre del algoritmo eficiente de TDF. El procedimiento se describe de la siguiente manera: Se realiza el preénfasis, para reducir el rango dinámico del espectro de la señal de voz, esto se hace mediante un filtro pasa altos, cuya función de transferencia es

$$H_p(z) = 1 - az^{-1}$$

el valor de  $a$  usualmente es fijado entre 0,9 y 1, en este caso, se utilizó  $a = 0,9$ , este filtro es implementado mediante la función `lfilter` del módulo `Scipy` de Python. Seguidamente se hace la determinación de los coeficientes mediante la función `1pc`, implementada igualmente desde un módulo de Python, la cual estima los coeficientes de predicción lineal usando el método de autocorrelación mediante la recursión de Levinson-Durbin. Para determinar el número de coeficientes se utilizó la siguiente relación

$$N = 2 + \frac{fs}{1000}$$

donde  $fs$  es la frecuencia de muestreo.

Luego de la determinación de los coeficientes, las frecuencias formantes se estiman con base en la relación entre los formantes y los polos del filtro del tracto vocal  $H(z)$  (4.2). Recordando que el denominador de la función de transferencia está relacionado con los coeficientes de predicción lineal, éste se factoriza como:

$$1 + \sum_{k=1}^{N_{LP}} a_k z^{-k} = \prod_{i=1}^{N_{LP}} (1 - c_i z^{-1})$$

Donde  $c_i$  es un conjunto de números complejos donde cada par de polos conjugados representa una

resonancia a la frecuencia:

$$\hat{F}_i = \left( \frac{fs}{2\pi} \right) \arctan \left[ \frac{Im(c_i)}{Re(c_i)} \right]$$

Ahora bien, la raíz representa un formante si se cumple la siguiente condición:

$$\sqrt{Im(c_k)^2 + Re(c_k)^2} \geq 0,7$$

Para implementar este método en Python, se definieron las funciones `detcoef` y `detformantes`, la primera para realizar la determinación de los coeficientes de predicción lineal y la segunda para realizar la determinación de los formantes haciendo uso de la primera. [19]

Así mismo también se codificó un algoritmo para estimar la envolvente espectral haciendo uso de la función `detcoef` y de la función `Algoritmo`, que determina la FFT mediante los algoritmos eficientes.

#### 4.3. Extracción del Pitch mediante Cepstrum

Basado en el modelo (1), la señal en el dominio del tiempo viene dada por la convolución de ambas contribuciones: la excitación y el tracto vocal. El análisis Cepstrum, es una técnica diseñada para separar estas componentes mediante una transformación de la señal  $x[n]$  a un dominio en el que la convolución es una suma. Partiendo de (3), se toma la Transformada de Fourier (TF), luego se extrae la magnitud y se transforma a escala logarítmica para luego tomar la Transformada Inversa de Fourier (TIF). El diagrama de bloques se muestra en la Figura 2.

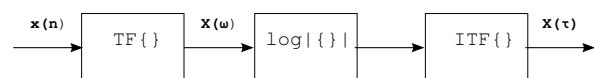


Figura 2: Transformación al Dominio Cepstral. Fuente [19]

Esta última transformación (TIF), toma la función de vuelta en el dominio del tiempo, pero no es el mismo de la señal original, de hecho es una medición de la tasa de cambio de las magnitudes espectrales. Este dominio es el llamado Cepstrum y el eje del tiempo se denomina eje quefrency.

La extracción de la frecuencia fundamental de la voz mediante este análisis, consiste en: una vez realizada la transformación, ubicar el máximo pico en el cepstrum de potencia. La posición en el eje quefreny de este máximo está relacionada con la frecuencia fundamental de la voz mediante la siguiente expresión:

$$f_0 = \frac{f_s}{qf_{max}}, \quad (9)$$

donde  $f_s$  es la frecuencia de muestreo en Hertz y  $qf_{max}$  es la posición del máximo en el eje quefreny [19, 29]

Para la extracción del pitch en el dominio Cepstral, se creo una función llamada Pitchceps, los parámetros de entrada a la función creada para esta determinación son: la TDF de la señal/trama bajo estudio y la frecuencia de muestreo, luego se realizan las operaciones descritas en (4.3). Una vez que se ha tomado la Transformada Inversa de la señal, se determina su magnitud y se procede a buscar el valor máximo en el rango de 70-500 Hz, que se corresponderá con el pitch una vez hecha la transformación desde la escala quefreny a la escala lineal, mediante la relación (9).

#### 4.4. El espectrograma en las señales de voz

El espectrograma es una representación de la distribución de energía de una señal en el plano tiempo-frecuencia, como una función que depende de ambos dominios, obtenida mediante la Transformada de Fourier de Tiempo Reducido (STFT), descrita anteriormente [30].

La gran ventaja del uso de espectrogramas para analizar señales de voz es que esta herramienta permite la representación de la frecuencia de cada componente armónico, la intensidad de cada uno y el instante del fenómeno, todo en el mismo gráfico. El eje de las abscisas corresponde al dominio del tiempo, el eje de las ordenadas corresponde a la frecuencia y la intensidad se muestra mediante escala de grises.

El espectrograma también se ve afectado por el principio de incertidumbre mencionado en secciones anteriores, de esta manera se condiciona la resolución tanto frecuencial como temporal que pueda obtenerse, existiendo así dos tipos de

espectrograma: de banda estrecha y de banda ancha, el primero presenta mejor resolución frecuencial mientras que el segundo presenta mejor resolución temporal, la elección de cierto tipo de espectrograma dependerá de la finalidad del análisis realizado [31].

Los parámetros implicados en el espectrograma son la longitud de ventana, tipo de ventana, tamaño de salto y longitud de la TDF. La eficiencia de los resultados obtenidos dependerá de la elección de estos parámetros al momento de calcular el mismo [30, 18].

### 5. Pruebas de desempeño del «softvoz» versión alfa

#### 5.1. Interfaz gráfica para el manejo de los algoritmos

Se planteó una interfaz que permitiera facilitar la realización de pruebas y el análisis de resultados referentes a la extracción de los parámetros de las voces. Para esto, se propuso un esquema sencillo que consistiera en cargar una señal de voz, seleccionar una porción, fijar los parámetros de análisis: ventana, longitud de ventana, algoritmo TDF, seleccionar los parámetros que se deseen extraer y la visualización de los resultados. Con este esquema en mente, se decidió incluir cuatro etapas que son importar y preparar señal para el análisis, parámetros de análisis, parámetros a determinar y resultados, como se muestra en la Figura 3.

#### 5.2. Aplicación del software a muestras de voz

Se procedió a realizar pruebas de extracción de características con señales de voz producidas de manera natural, que consistieron en la pronunciación de manera sostenida de las cinco vocales, por parte de dos sujetos, uno de sexo masculino y de 24 años de edad y otro de sexo femenino de 54 años de edad, esto generó un total de 10 señales de voz.

Para cada una de las señales el experimento consistió en tomar una muestra de cinco segundos y extraer tanto el pitch como los formantes, mediante análisis de tiempo reducido, usando como herramienta el software desarrollado y otro

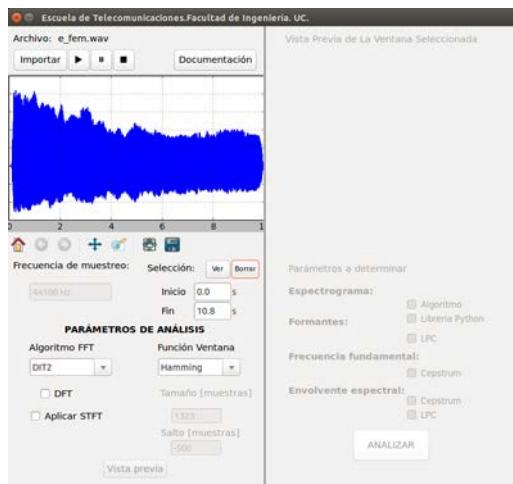


Figura 3: Ventana principal de la aplicación desarrollada.

software libre para análisis de señales de voz denominado Praat, para luego comparar los resultados. En el caso del análisis en tiempo reducido, se usó Hamming de longitud 1323 muestras 30ms como función ventana y avance/salto de 500 muestras. Los resultados mostrados corresponden a la media observada en la muestra de tiempo estudiada.

En las secciones siguientes se muestra, mediante tablas, los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros, se usó como criterio, para realizar la comparación entre los resultados obtenidos, la diferencia porcentual entre las determinaciones, tomando como referencia el resultado obtenido mediante Praat.

#### 5.2.1. Resultados de Extracción de Pitch

Los resultados en la extracción de pitch para cada uno de los sujetos considerados en este análisis, se muestra en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1: Resultados de determinación de pitch mediante análisis de tiempo reducido para voz de sujeto de sexo masculino de 24 años de edad. Fuente: Propia.

Vocal	Pitch Estimado [Hz]	Pitch (Praat) [Hz]	Dif [%]
a	145,50	148,54	2,04
e	161,49	164,13	1,61
i	218,00	218,30	0,14
o	133,47	148,01	9,82
u	128,93	155,81	16,18

Se observa que, en el caso del sujeto de sexo masculino (ver Tabla 1), para todas las vocales la diferencia se produce por defecto y en general, se produce una media de diferencia de 5,96%. Se logra menos de 3% de diferencia en la determinación del pitch para la emisión de las tres primeras vocales (a,e,i); y para las últimas dos vocales (o,u) la diferencia aumenta. La mínima diferencia se produce en la emisión de la vocal «i», en el caso de la «o» la diferencia aumenta, pero aún así no supera el 10%, por lo que se considera dentro del límite de tolerancia; sin embargo en el caso de la vocal «u», la diferencia aumenta casi al doble de este último.

Se decidió variar la longitud de la función ventana a 1764 muestras (40 ms) y avance/salto de 650 muestras, aproximadamente 63% de solapamiento, para la determinación del pitch en el caso de la emisión de la vocal «u», obteniendo un valor de pitch estimado de 153,21 [Hz], lo que reduce la diferencia de 16,18% a 0,39%. De esta manera se evidencia que la variación del tamaño de la ventana influye en la determinación de los resultados.

Tabla 2: Resultados de determinación de pitch mediante análisis de tiempo reducido para voz de sujeto de sexo femenino de 54 años de edad. Fuente: Propia

Vocal	Pitch Estimado [Hz]	Pitch (Praat) [Hz]	Dif [%]
a	186,94	187,87	0,49
e	189,82	190,34	0,27
i	213,15	213,71	0,26
o	187,56	201,45	6,89
u	187,01	211,75	11,68

En el caso del sujeto de sexo femenino de 54 años de edad (ver Tabla 2), la media de diferencia general es de 3,92%, las diferencias mínimas, que no superan el 1% al igual que en el caso del sujeto de sexo masculino, se obtienen en la estimación de pitch para las tres primeras vocales (a,e,i), produciéndose la diferencia mínima en la señal correspondiente a la emisión de la vocal «i». Las diferencias aumentan para las últimas dos vocales (o,u) nuevamente y el valor de diferencia obtenido en la emisión de la vocal «o» se encuentra

en un rango tolerable. El valor de pitch obtenido en la emisión de la vocal «u», presenta mayor diferencia, aunque no tan elevado como en el caso del sujeto de sexo masculino.

Variando la longitud de la ventana, para la determinación del pitch en la emisión de la vocal «u», se obtiene un valor de 202,95 Hz, lo que disminuye la diferencia a 4,16%. Para esto la longitud de la ventana se incrementó a 2205 muestras y se ajustó el salto a 771 muestras (aproximadamente 65% de solapamiento).

### 5.2.2. Resultados en estimación de formantes

En las Tablas 3 y 4 se muestra la estimación del primer formante. En el caso del sujeto de sexo masculino, se obtuvo una media de diferencia porcentual absoluta de 5,61% y, en general, la diferencia se encuentra por debajo del 10%, el mínimo valor de diferencia de estimación se encontró en la vocal «a» y el máximo en la vocal «i». En el caso, del sujeto de sexo femenino el valor medio de diferencia porcentual absoluto obtenido fue de 8,98%, obteniendo la mayor diferencia en la estimación del primer formante en la vocal «i».

Tabla 3: Resultados de extracción de primer formante mediante análisis de tiempo reducido para voz de sujeto de sexo masculino de 24 años de edad. Fuente: Propia

Vocal	F1 Estimado [Hz]	F1 (Praat) [Hz]	Dif [%]
a	688,20	708,81	2,91
e	345,03	369,11	6,52
i	357,51	388,84	8,06
o	449,46	484,98	7,32
u	355,04	343,96	-3,22

En las Tablas 5 y 6 se muestra la estimación del segundo formante. En el caso del sujeto de sexo masculino, una media de diferencia absoluta de 18,81%, obteniendo la mayor diferencia en la estimación realizada en la pronunciación de la vocal «e». En el caso del sujeto de sexo femenino se observó una media de diferencia absoluta de 27,90%, obteniendo la mayor diferencia en el caso de la letra «u».

Tabla 4: Resultados de extracción de primer formante mediante análisis de tiempo reducido para voz de sujeto de sexo femenino de 54 años de edad. Fuente: Propia

Vocal	F1 Estimado [Hz]	F1 (Praat) [Hz]	Dif [%]
a	766,05	811,77	5,63
e	420,35	471,10	10,77
i	323,40	383,46	15,66
o	430,85	445,34	3,25
u	360,46	396,77	9,15

Tabla 5: Resultados de extracción de segundo formante mediante análisis de tiempo reducido para voz de sujeto de sexo masculino de 24 años de edad. Fuente: Propia

Vocal	F2 Estimado [Hz]	F2 (Praat) [Hz]	Dif [%]
a	1483,49	1473,98	-0,65
e	1154,85	2424,38	52,37
i	1962,04	2348,80	16,47
o	968,32	1026,03	5,62
u	884,17	743,45	-18,93

Tabla 6: Resultados de extracción de segundo formante mediante análisis de tiempo reducido para voz de sujeto de sexo femenino de 54 años de edad. Fuente: Propia

Vocal	F2 Estimado [Hz]	F2 (Praat) [Hz]	Dif [%]
a	1380,17	1435,77	3,87
e	1841,94	2287,81	19,49
i	1875,45	2556,17	26,63
o	900,69	844,04	-6,71
u	1209,09	661,44	-82,80

En las Tablas 7 y 8 se muestra la estimación del tercer formante. La mayor diferencia se observó en la estimación realizada en la señal correspondiente a la vocal «e» del sujeto de sexo masculino, en cuya señales se obtuvo una media de diferencia absoluta de 20,51%. En el caso del sujeto de sexo femenino se observó una diferencia absoluta en promedio de 6,46%, observando la mayor diferencia en la vocal «o».

En las Tablas 9 y 10 se muestra la estimación del cuarto formante. Acá se observa la mayor diferencia porcentual en la vocal «i» en el caso del sujeto de sexo masculino, y en promedio la

Tabla 7: Resultados de extracción de tercer formante mediante análisis de tiempo reducido para voz de sujeto de sexo masculino de 24 años de edad. Fuente: Propia

Vocal	F3 Estimado [Hz]	F3 (Praat) [Hz]	Dif [%]
a	2446,40	2425,55	-0,86
e	1154,85	3009,02	61,62
i	2649,48	3301,01	19,74
o	2276,98	2478,77	8,14
u	2288,45	2606,05	12,19

Tabla 8: Resultados de extracción de tercer formante mediante análisis de tiempo reducido para voz de sujeto de sexo femenino de 54 años de edad. Fuente: Propia.

Vocal	F3 Estimado [Hz]	F3 (Praat) [Hz]	Dif [%]
a	2328,24	2483,68	6,26
e	2619,49	2748,71	4,70
i	2702,79	2803,67	3,60
o	2424,27	2778,01	12,73
u	2513,32	2645,91	5,01

diferencia absoluta es de 15,05%. En el caso del sujeto de sexo femenino la media de diferencia absoluta fue de 12,17% y la mayor diferencia se observó en la vocal «o».

Tabla 9: Resultados de extracción de cuarto formante mediante análisis de tiempo reducido para voz de sujeto de sexo masculino de 24 años de edad. Fuente: Propia.

Vocal	F4 Estimado [Hz]	F4 (Praat) [Hz]	Dif [%]
a	3665,86	3766,54	2,67
e	3075,41	4046,44	24,00
i	3358,03	4817,64	30,30
o	3359,49	4010,20	16,23
u	3376,34	3447,27	2,06

Para todas las vocales, las mejores estimaciones (aquellas con menor diferencia) fueron la del primer y tercer formante, en el caso del sujeto de sexo femenino y la estimación del primer formante en el caso del sujeto de sexo masculino. Todas con un diferencia absoluta media menor a 10%.

En las Tablas 11 y 12 se muestran las diferencias absolutas entre las estimaciones realizadas con

Tabla 10: Resultados de extracción de cuarto formante mediante análisis de tiempo reducido para voz de sujeto de sexo femenino de 54 años de edad. Fuente: Propia.

Vocal	F4 Estimado [Hz]	F4 (Praat) [Hz]	Dif [%]
a	3272,40	3449,28	5,13
e	3498,09	3833,26	8,74
i	3305,33	3805,56	13,14
o	3257,05	4316,98	24,55
u	3596,52	3965,17	9,30

Tabla 11: Diferencia absoluta porcentual en las estimaciones realizadas para el sujeto de sexo masculino. Fuente: Propia.

Vocal	Dif F1 [%]	Dif F2 [%]	Dif F3 [%]	Dif F4 [%]	Media [%]
a	2,91	0,65	0,86	2,67	1,77
e	6,52	52,37	61,62	24,00	36,13
i	8,06	16,47	19,74	30,30	18,64
o	7,32	5,62	8,14	16,23	9,33
u	3,22	18,93	12,19	2,06	9,10
Media	5,61	18,81	20,51	15,05	14,99

Tabla 12: Diferencia absoluta porcentual en las estimaciones realizadas para el sujeto de sexo femenino. Fuente: Propia.

Vocal	Dif F1 [%]	Dif F2 [%]	Dif F3 [%]	Dif F4 [%]	Media [%]
a	5,63	3,87	6,26	5,14	5,22
e	10,77	19,49	4,70	8,74	10,93
i	15,66	26,63	3,60	13,14	14,76
o	3,25	6,71	12,73	24,55	11,81
u	9,56	82,77	5,01	9,30	26,66
Media	8,98	27,90	6,46	12,17	13,88

Praat y las realizadas con el software desarrollado. Para el sujeto de sexo masculino, los formantes con menor diferencia fueron los obtenidos para las vocales «a», «o» y «u»; en el caso del sujeto de sexo femenino fueron los obtenidos para las vocales «a» y «e». Las estimaciones con mayor diferencia fueron las realizadas para la vocales «e» y «u», para el sexo masculino y femenino, respectivamente. Para todos los formantes, las estimaciones con menor diferencia, y por tanto mayor aproximación, fueron las realizadas para la vocal «a», en ambos sujetos. En el caso del sujeto de

sexo masculino con una diferencia absoluta media de 1,77% y en el sujeto de sexo femenino 5,22%.

Adicionalmente, se realizó un análisis local en la señal de la vocal «u» emitida por el sujeto de sexo femenino, ya que en el segundo formante obtenido para la misma se observó la mayor diferencia porcentual (82,77%). En este nuevo análisis la determinación de los formantes se realizó de manera gráfica, a partir de la envolvente espectral determinada mediante LPC. En principio, se realizó el análisis a una trama de un segundo, cuya envolvente obtenida se muestra en la Figura 4 y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 13. Ahora bien, al observar la Figura 4 resulta evidente que el segundo formante no es perceptible, esto puede deberse a que la resolución en frecuencia no es lo suficientemente buena como para resolver dos picos tan cercanos, por tanto el máximo correspondiente al segundo formante está siendo sumado al máximo que corresponde al primer formante. Sin embargo, si se comparan los valores de diferencia absoluta porcentual obtenidos para cada formante (ver Tabla 13) con los obtenidos con el análisis anterior (Tabla 12), existe una disminución en la diferencia obtenida en la estimación del primer y cuarto formante.

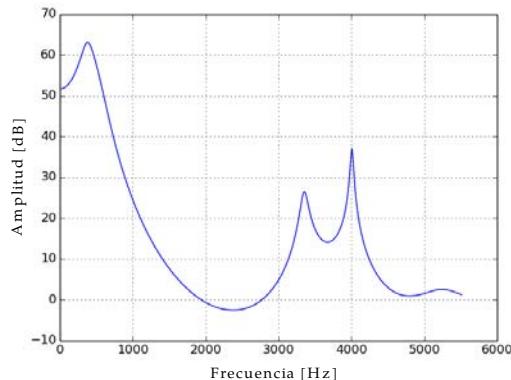


Figura 4: Envolvente espectral obtenida mediante LPC, trama 1s. Vocal «u», sujeto de sexo femenino de 54 años de edad. Fuente: Propia

De la misma manera, se realizó la extracción de formantes a partir de la envolvente espectral, pero esta vez con una trama de 30 ms. La envolvente espectral obtenida se muestra en la Figura 5 y los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 14. Se observa que en esta nueva

gráfica (5), son perceptibles los cuatro primeros formantes, asimismo es posible estimar el valor del segundo formante con una diferencia porcentual absoluta de 15,34%. Con este análisis, mejora la estimación el segundo y cuarto formante; la diferencia absoluta para los otros dos formantes aumenta, sin embargo, la media de diferencia absoluta para los formantes estimados es de 11,65%, lo que implica una disminución de un poco más de la mitad del valor conseguido en el primer análisis 26,66%.

Tabla 13: Resultados de estimación de formantes mediante análisis local a trama de 1s de señal de voz de sujeto de sexo femenino de 54 años de edad. Fuente: Propia.

Técnica	F1 [Hz]	F2 [Hz]	F3 [Hz]	F4 [Hz]
Envolvente	381	0	3595	4007
Praat	393,94	659,76	3359,41	3997,83
$ Dif  [\%]$	3,28	100%	7,01	0,23

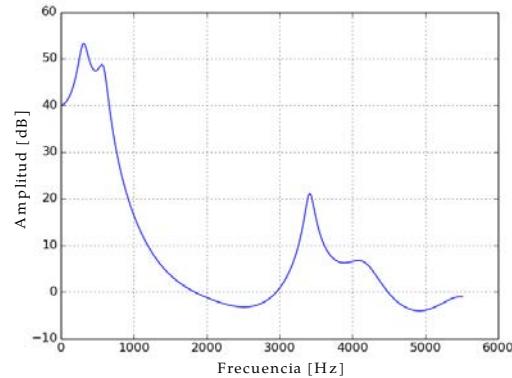


Figura 5: Envolvente espectral obtenida mediante LPC, Trama 30ms. Fuente: Propia

Tabla 14: Resultados de estimación de formantes mediante análisis local a trama de 30ms de señal de voz de sujeto de sexo femenino de 54 años de edad. Fuente: Propia.

Técnica	F1 [Hz]	F2 [Hz]	F3 [Hz]	F4 [Hz]
Envolvente	315	560	3400	4100
Praat	396,77	661,44	3125,66	4024,67
$ Dif  [\%]$	20,61	15,34	8,78	1,87

### 5.2.3. Estimación de parámetros con señales grabadas en ambiente controlado

Se decidió realizar la estimación de parámetros a dos señales de voz, que consistían en la emisión de la vocal «a» sostenida durante cinco segundos, pertenecientes a dos sujetos diferentes, capturadas bajo ambiente controlado y con micrófono de alta directividad, el procedimiento para realizar la estimación fue similar al usado en las pruebas anteriores, a continuación se presentan los resultados obtenidos para cada una de las señales.

Con respecto a la estimación del pitch, los resultados se muestran en la Tabla 15, donde es evidente que la mayor diferencia absoluta es de 0,12%

Tabla 15: Resultados de estimación de pitch mediante análisis de tiempo reducido a voces bajo ambiente controlado. Fuente: Propia

Sujeto	Pitch Estimado [Hz]	Pitch (Praat) [Hz]	Dif [%]
1	208,46	208,21	-0,12
2	153,53	153,48	0,10

Asimismo, los resultados en extracción de formantes se muestran en las Tablas 16, 17, 18 y 19.

Tabla 16: Resultados de extracción de primer formante mediante análisis de tiempo reducido a voces bajo ambiente controlado. Fuente: Propia

Sujeto	F1 Estimado [Hz]	F1 (Praat) [Hz]	Dif [%]
1	821,01	851,09	3,53
2	601,10	607,02	0,98

Tabla 17: Resultados de extracción de segundo formante mediante análisis de tiempo reducido a voces bajo ambiente controlado. Fuente: Propia

Sujeto	F2 Estimado [Hz]	F2 (Praat) [Hz]	Dif [%]
1	1326,38	1343,54	1,28
2	963,25	955,59	-0,80

En general, para todos los formantes extraídos en el sujeto 1, la menor diferencia absoluta es

Tabla 18: Resultados de extracción de tercer formante mediante análisis de tiempo reducido a voces bajo ambiente controlado. Fuente: Propia

Sujeto	F3 Estimado [Hz]	F3 (Praat) [Hz]	Dif [%]
1	2915,37	3116,92	6,47
2	2574,86	2612,59	1,44

Tabla 19: Resultados de extracción de cuarto formante mediante análisis de tiempo reducido a voces bajo ambiente controlado. Fuente: Propia

Sujeto	F4 Estimado [Hz]	F4 (Praat) [Hz]	Dif [%]
1	3795,58	3898,12	2,63
2	3126,97	3149,12	0,70

de 1,28% y la mayor es 6,47%, con una media absoluta de 3,48% y para el sujeto 2, la menor diferencia absoluta obtenida es de 0,70% y la mayor es de 1,44% con una media de 0,98%.

Para ambos parámetros, pitch y formantes, es evidente que las diferencias obtenidas son menores comparadas con las estimaciones de los apartados 5.2.1 y 5.2.2, por tanto las condiciones de captura de la señal de voz también influyen en los resultados.

## 6. Conclusiones.

Se inició el desarrollo de un software libre, bajo lenguaje Python, que permite realizar el análisis de señales de voz pregrabadas, mediante análisis local o en tiempo reducido, usando Transformada Discreta de Fourier; diseñado para que el usuario tenga la libertad de fijar los parámetros implicados en el análisis de las señales de voz, con la posibilidad de estimar el pitch, los formantes, espectrograma, y envolvente de la señal.

Las características espectrales fundamentales de las señales de voz son: la frecuencia fundamental y los formantes. Éstas, pueden ser estimadas a partir de distintas técnicas de extracción, de las cuales resultaron relevantes: el análisis en dominio cepstral, para la estimación de la frecuencia fundamental, y el análisis de predicción lineal para los formantes.

Los algoritmos más significativos de FFT, son los algoritmos de base dos en sus versiones Diezmado en Frecuencia (DIF) y Diezmado en Tiempo (DIT), ambos diseñados para cuando el número de muestras de la entrada es una potencia entera de dos; estos son los algoritmos clásicos de FFT por lo que la mayoría de las aplicaciones prácticas están basadas en los mismos.

La implementación de los algoritmos de FFT para realizar el análisis espectral de voz es factible mediante el uso de técnicas que consideren la característica de no estacionariedad de las señales de voz, esto es realizar el análisis en tramas de tiempo reducido en un rango de 10 – 40ms, intervalo en el que se considera que las características de la voz no varían de manera considerable.

Se comprobó que la variación de los parámetros de análisis: función ventana, longitud y solapamiento, influye en los resultados obtenidos en la estimación de las características esenciales de las señales de voz.

Con respecto a la estimación del pitch, se obtuvieron estimaciones con un mínimo margen de diferencia con respecto a otra aplicación de código libre desarrollada con el mismo fin. Con respecto a la extracción de formantes, se comprobó que la mejor estimación se realiza a través de la inspección visual de la envolvente espectral de la señal de voz.

Se vislumbra que la ejecución de módulos en lenguaje *Fortran* a través de *Python*, abre posibilidades de nuevas formas de ejecución de código a la luz de mejorar el rendimiento en el análisis de la voz.

## Referencias

- [1] R. J. Moran, R. B. Reilly, P. Chazal, and P. D. Lacy. Telephony-based voice pathology assessment using automated speech analysis. *IEEE Transactions on biomedical engineering*, 53(3):468–477, Marzo 2006.
- [2] F. Martínez. Trastornos del habla y la voz en la enfermedad de parkinson. *Revista de Neurología*, 51(9):542–550, 2010.
- [3] A. Tsanas, M. Little, P. McSharry, and L. Ramig. Accurate telemonitoring of parkinson's disease progression by noninvasive speech tests. *IEEE Transactions on biomedical engineering*, 57(4):884–893, 2010.
- [4] P. Del Pino. Identificación de los parámetros espectrales que determinan la calidad de la voz. Tesis de Maestría, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2003.
- [5] C. Jiménez, J.A. Díaz, P. Del Pino y H. Rothman. Aplicación de la transformada de wavelet para el análisis de señales de voz normales y patológicas. *Revista Ingeniería UC*, 15(1):7–13, 2008.
- [6] J. Bernal, P. Gómez y J. Bobadilla. Una visión práctica en el uso de la transformada de Fourier como herramienta para el análisis espectral de la voz. *Estudios de Fonética Experimental. Universitat de Barcelona*, 10:77–105, 1999.
- [7] P. Del Pino, I. Granadillo, M. Miranda, C. Jiménez y J. A. Díaz. Diseño de un sistema de medición de parámetros característicos y de calidad de señales de voz. *Revista Ingeniería UC*, 15(1):13–20, 2008.
- [8] P. S. R. Diniz, E. A. B. Da Silva, and S. L. Netto. *Digital Signal Processing: System Analysis and Design*. Cambridge University Press, 2010.
- [9] V Madisetti. *Digital Signal Processing Fundamentals*. CRC Press, 2010.
- [10] D. Sundararajan. *Digital Signal Processing: Theory and Practice*. World Scientific, 2003.
- [11] M.C.E. Boquera. *Servicios avanzados de telecomunicación*. Díaz de Santos, 2003.
- [12] D. Salcedo and A. Teixeira. Diseño de un sistema de reconocimiento del habla para controlar dispositivos eléctricos. *Tekhne. Revista de la Facultad de Ingeniería. UCAB.*, 10:92–106, 2007.
- [13] J. A. Díaz, C. Sapienza, H. Rothman y Y. Natour. Algoritmo robusto para la detección de la frecuencia fundamental de la voz basado en el espectograma. *Revista Ingeniería UC.*, 10(3):7–16, 2003.
- [14] I. Cobeta, F. Núñez y S. Fernández. *Patología de la voz*. Marge books, 2013.
- [15] M. C. A. Jackson-Menaldi. *La voz normal*. Editorial Médica Panamericana, 1992.
- [16] C. Suárez, L. M. Gil-Garcedo, J. Marco, J.E. Medina, P. Ortega y J. Trinidad. *Tratado de Otorrinolaringología y Cirugía de Cabeza y Cuello*. Ed. Médica Panamericana.
- [17] L.J. Raphael, G.J. Borden, and K.S. Harris. *Speech Science Primer: Physiology, Acoustics, and Perception of Speech*. Communication sciences. Lippincott Williams & Wilkins, 2007.
- [18] J.O.I.I.I. Smith. *Spectral Audio Signal Processing*. W3K, 2011.
- [19] Med Kammoun, Dorra Gargouri, Mondher Frikha, and Ahmed Ben Hamida. Cepstrum vs. lpc: A comparative study for speech formant frequencies estimation. *Gests*, 19(1), 2006.
- [20] Alan. V. Oppenheim, Ronald W. Schafer y John R. Buck. *Tratamiento de Señales en Tiempo Discreto*. Pearson Educación,S.A., 2 edition, 2000.
- [21] C. Gasquet and P. Witomski. *Fourier Analysis and*

- Applications*. Springer-Verlag, 1998.
- [22] John G. Proakis and Dimitris G. Manolakis. *Digital Signal Processing*. Prentice-Hall International, Inc, 3 edition, 1996.
- [23] C. Burrus, F. Matteo, et al *Fast Fourier Transforms*. Connexions. Rice University., 2012.
- [24] P. Duhamel and M. Vetterli. Fast fourier transforms: A tutorial review and a state of the art. *Signal Processing*, 19(4):259–299, Abril 1990.
- [25] M. J Roberts. *Señales y Sistemas*. McGraw-Hill, 2005.
- [26] Pearu Peterson. F2py: a tool for connecting fortran and python programs. *Int. J. Computational Science and Engineering*, 4(4):296–305, 2009.
- [27] Christian Duque Sanchez, Mauricio Morales Pérez, et al. Caracterización de voz empleando análisis tiempo-frecuencia aplicada al reconocimiento de emociones. Trabajo Especial de Grado, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia, 2007.
- [28] J. R. Deller, J. G. Proakis, and J. L. Hansen. *Discrete-Time Processing of Speech Signal*. Prentice Hall, 1987.
- [29] F. Rodríguez y T. Loreto. Implementación de un detector de frecuencia fundamental de voz en tiempo real usando la plataforma stm32f407 discovery de stmicroelectronics. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería de Telecomunicaciones, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2014.
- [30] S. A. Fulop. *Speech Spectrum Analysis*. Signals and Communication Technology. Springer, 2011.
- [31] F. N. Batalla y C. S. Nieto. *Espectrografía clínica de la voz*. Universidad de Oviedo, 1999.

# Nonlinear Filters to denoising color images

Hyxia Latouche<sup>a</sup>, Kelvin Solarte<sup>b</sup>, Joan Ordoñez<sup>\*c</sup>, Luis Sánchez<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Matemática, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

<sup>b</sup>Departamento de Matemática y Física, Facultad de Ciencias de la Educación, Universidad de Carabobo, Venezuela.

<sup>c</sup>Instituto de Matemática y Cálculo Aplicado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

---

## Abstract.-

The present investigation consisted in the implementation Montecarlo Sequential methods to restore, in real time, color images altered by Gaussian noise. Were specifically implemented the algorithms of Divided Difference Filter, Adaptive Central Difference and Cubature Kalman Filter. The method of filtering only the luminance of the image by transforming RGB to YIQ is used in order to reduce the computation time. For the restoration of the images, a filtering process is proposed by making two paths, one horizontal and one vertical in the matrix of the Y layer. The resulting filtered layers were averaged in order to obtain a better estimation of the values for each pixel after filtration. The results showed that the implemented filters perform a significant noise reduction compared to the original image. The efficiency of the filters was evaluated in terms of the mean absolute error (EAM) and the peak signal-to-noise ratio (PSNR) of the estimated states, showing little variation among the calculated errors. Finally, related with the execution time of algorithms, a significant difference was found between the filters, being the Divided Difference filter the most efficient.

**Keywords:** nonlinear filters; images processing; luminance; noise reduction.

## Filtros no lineales para reducir ruido en imágenes a color

### Resumen.-

La presente investigación consistió en la implementación de métodos Montecarlo Secuenciales para restaurar, en tiempo real imágenes a color alteradas con ruido Gaussiano. Se implementaron específicamente los algoritmos: filtro de diferencia dividida, filtro adaptativo de diferencia centrada y filtro de Kalman Cubatura. Se utilizó un método de filtrado en la luminancia de la imagen establecida por una transformación de RGB a YIQ con el fin de reducir el tiempo de computo. Para restaurar las imágenes, se plantea el filtrado haciendo dos recorridos, uno horizontal y otro vertical en la matriz de la capa Y. Las capas filtradas resultantes se promediaron para obtener una mejor estimación de los valores de cada pixel tras el filtrado. Los resultados evidenciaron que los filtros implementados realizan una notable reducción del ruido al compararla con la imagen original. El rendimiento de los filtros se evaluó en términos del error absoluto medio (EAM) y el pico de relación señal ruido (PSNR) de los estados estimados, mostrando poca variación entre los errores calculados. En cuanto a los tiempos de ejecución de los algoritmos, se obtuvo diferencia significativa entre los filtros, siendo el filtro de diferencias divididas el más eficiente.

**Palabras clave:** filtros no lineales; procesamiento de imágenes; luminancia; reducción de ruido.

Recibido: junio 2017

Aceptado: agosto 2017

### 1. Introducción

Una imagen digital  $x$  es un arreglo rectangular con valores de intensidad  $\{x_{i,j}\}_{i,j=1}^{m,n}$ . Para imágenes en escala de grises, el valor  $x_{i,j}$  es un número simple, mientras que en las imágenes a color cada  $x_{i,j}$  es un vector de tres o más valores [1].

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: jordonez@uc.edu.ve (Joan Ordoñez)

Si la imagen es registrada bajo el modelo RGB, cada  $x_{i,j}$ , es un vector de tres valores

$$x_{i,j} = (r_{i,j}, g_{i,j}, b_{i,j})$$

los cuales denotan la cantidad de rojo, verde y azul en el punto  $(i, j)$ .

Las imágenes de colores pueden ser representadas por tres matrices, cada una de las cuales especifica la cantidad de rojo, verde y azul que contiene la imagen. Este sistema de colores es conocido en sus siglas en inglés como RGB (Red, Green and Blue). Los elementos que integran esas matrices son números enteros entre 0 y 255, y determinan la intensidad del pixel con respecto al color de la matriz.

Las imágenes naturales son afectadas por ruidos generados por la captura de los instrumentos, los medios de transmisión de datos, cuantificación en las imágenes y fuentes discretas de radiación. En las imágenes el ruido aleatorio puede ser modelado como una distribución Gaussiana [2].

Un modelo para representar el ruido es descrito por las ecuaciones de estado y observación en tiempo discreto, definido como:

$$x_t = \mathcal{F}_t(x_{t-1}) + u_t \quad (1)$$

$$y_t = \mathcal{H}_t(x_t) + v_t \quad (2)$$

La ecuación dada en (1) representa una ecuación de estado, donde  $x_t \in \mathbb{R}^n$  denota un arreglo rectangular desconocido con valores de intensidad en un tiempo  $t$ ,  $u_t$  es un error aleatorio de estimación del estado,  $\mathcal{F}_t$  es un operador de transición que mapea el espacio estado dentro del mismo espacio estado. La Ecuación dada en (2) representa una ecuación de observación, donde  $\mathcal{H}_t$  es un operador que mapea el espacio estado dentro del espacio de las observaciones en el tiempo  $t$ ,  $y_t$  es el vector de observaciones y  $v_t$  es un error aleatorio de observación.

La restauración de los píxeles que contribuyen a restaurar las imágenes es construido por la gráfica del vector de estados  $x_t$  en el espacio de estado. Es por ello que una tarea importante es estimar los estados desconocidos  $x_t = x_{0:t} = (x_0, x_1, \dots, x_t)$ , basándose en las medidas obtenidas a partir del

proceso de observación  $y_t = y_{1:t} = (y_1, y_2, \dots, y_t)$ . La idea principal es estimar recursivamente en el tiempo  $t$  la distribución a posteriori  $P(x_{0:t}|y_{1:t})$  y sus características asociadas incluyendo la distribución marginal  $P(x_t|y_{1:t})$ , sus esperanzas, modas y varianzas.

Uno de los aportes de este trabajo consiste en aplicar técnicas de reducción de ruido. Se utilizaron específicamente los métodos Montecarlo secuenciales: el filtro de diferencia dividida, el filtro adaptativo de diferencia centrada y el filtro de Kalman Cubature, empleados para restaurar imágenes. Para una revisión extensa de los métodos Montecarlo secuenciales ver: [3, 4, 5], entre otros.

Asimismo, se plantea el filtrado de imágenes a color transformandola de RBG a YIQ, para luego filtrar la luminancia representada por la capa Y sin procesar las otras dos capas. El proceso de filtrado se realizó haciendo dos recorridos, uno horizontal y otro vertical, en la matriz de la capa Y (luminancia) de las imágenes tratadas.

Para validar los resultados obtenidos se utilizaron dos medidas de bondad de ajuste: el error absoluto medio (EAM) y el pico de relación señal ruido (PSNR) de los estados estimados  $x_t$ .

El resto del artículo es como sigue: en la Sección 2 se describe la luminancia y crominancia de una imagen; en la Sección 3 se describe el ruido en imágenes digitales; en la Sección 4 se describe el procesamiento de imágenes a color; en la Sección 5 se muestran los filtros no lineales; en la Sección 6 se muestra las medidas de bondad de ajuste; en la Sección 7 se muestra los procedimientos y resultados, y en la Sección 8 se muestra una discusión de los resultados obtenidos.

## 2. Luminancia y crominancia de una imagen

Existen modelos relacionados con la manera en que los seres humanos perciben el color basado en tres propiedades como coordenadas del mismo. Estas son: luminancia, matiz y saturación.

La luminancia, constituye la propiedad que describe el brillo de la luz. Puede ser calculada como la suma de los componentes lineales rojo, verde y azul. El matiz, representa la propiedad

que permite clasificar a los colores como amarillo, rojo, violeta.

La saturación, constituye el grado de pureza del color; es decir, la medida en que el color es libre de luz blanca, dilución o distorsiones. Representa la propiedad que permite distinguir el rojo del rosado.

Las propiedades matiz y saturación, antes mencionadas, se emplean en conjunto para hacer referencia a la crominancia del color, la cual puede ser descrita como la propiedad relacionada con el cómo las personas piensan el color de la luz [6].

Entre los modelos de color que incluyen luminancia y crominancia se encuentra el YIQ. En este modelo, Y contiene la luminancia, o intensidad, mientras que I y Q contienen la información del color que está desacoplada de la luminancia. El modelo YIQ fue diseñado tomando en consideración las características del sistema visual humano, en especial la mayor sensibilidad a los cambios en la luminancia que a los de matiz o saturación. Basicamente, YIQ es una recodificación del modelo RGB [7]. La conversión de RGB a YIQ se hace mediante la siguiente transformación lineal

$$\begin{bmatrix} Y \\ I \\ Q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,299 & 0,587 & 0,114 \\ 0,596 & -0,275 & -0,321 \\ 0,212 & -0,523 & 0,311 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix}$$

### 3. Ruido en imágenes digitales

El ruido representa información no deseada que deteriora la imagen. El ruido se considera un proceso  $\sigma_{n_{i,j}}$  que afecta a la imagen adquirida  $s$  y no es parte de la escena original. Usando el modelo de ruido aditivo, este proceso se puede escribir como:

$$g_{i,j} = s_{i,j} + \sigma_{n_{i,j}}$$

El ruido de una imagen digital puede provenir de diversas fuentes. El proceso de adquisición de imágenes digitales convierte las señales ópticas en señales eléctricas y luego en señales digitales, y representa uno de los procesos por los que el ruido se introduce en las imágenes digitales.

El ruido  $\sigma_{n_{i,j}}$  puede ser modelado, ya sea por un histograma o una función de densidad de probabilidad que se superpone a la función de densidad de probabilidad de la imagen original  $s$ . Uno de los tipos más comunes de ruido es el ruido gaussiano. Este tipo de ruido tiene una función de densidad de probabilidad normal:

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{\frac{-(z-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

En el caso del ruido Gaussiano, es causado por fuentes naturales como vibración térmica de los átomos y la radiación de naturaleza discreta de los objetos calientes. También se le denomina ruido electrónico porque surge de detectores y amplificadores [8].

Una forma de calcular el nivel de ruido en una imagen es el método de Estimación Rápido de Ruido [9], en el cual es necesario realizar una convolución de la imagen mediante el operador Laplaciano

$$N = \begin{vmatrix} 1 & -2 & -1 \\ -2 & 4 & -2 \\ 1 & -2 & 1 \end{vmatrix}$$

y luego se calcula la desviación estandar del ruido mediante la fórmula

$$\sigma_{n_{i,j}} = \sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{1}{6(W-2)(H-2)} \sum_x |x_{i,j} * N|}$$

Donde  $W$  y  $H$  son las dimensiones de alto y ancho de la imagen.

### 4. Procesamiento de imágenes a color

El procesamiento digital de imágenes implica la modificación de datos digitales para la mejora de las calidades de imagen con ayuda del computador. Por medio del mencionado tratamiento se ayuda a maximizar la claridad y la nitidez de la imagen. El procedimiento que sustenta el procesamiento digital de imágenes es simple. La imagen digital se da como datos de entrada a un computador y éste se programa para modificar esos datos con ayuda de una ecuación, o grupo de ecuaciones y luego

almacenar los valores resultantes de los cómputos para cada pixel.

Los valores resultantes conforman una nueva imagen que puede ser mostrada por pantalla (u otro dispositivo de salida) o guardada en el formato deseado. Para mejorar determinadas características de los datos y para eliminar el ruido de la imagen, los datos digitales se someten a diferentes operaciones de tratamiento de imágenes. El procesamiento de imágenes implica cambiar la calidad de una imagen con el fin de: a) Mejorar la información gráfica de una imagen para la interpretación humana, b) Representar la imagen de una forma adecuada para su percepción por parte de una máquina [10].

Es de hacer notar, que el criterio a considerar en el problema de reducción de ruido depende del tipo de ruido que afecta a la imagen. Al respecto existen diversos tipos de algoritmos que hacen posible la reducción del ruido. Entre ellos se pueden destacar los filtros Montecarlo Secuenciales, donde se utiliza para realzar las características de brillo y contraste de una imagen, reducir su contenido de ruido, o agudizar o intensificar detalles presentes en ella [11].

El filtrado de imágenes a color se puede realizar de dos maneras. Un primer método, filtrado de los colores primarios (R, G y B) por separado y, el segundo método, filtrado únicamente de la luminancia de la imagen. El método de interés es el segundo y consiste en transformar la imagen RGB a YIQ para luego filtrar la capa Y (luminancia) sin procesar las otras dos. Posteriormente, la capa Y' filtrada se combina con las capas I y Q para reensamblar la imagen a color [12]. Una representación del método se muestra en la Figura 1.

La ventaja principal del modelo YIQ en el procesamiento de imágenes es que la luminancia (Y) y la información del color (I y Q) están separadas, de modo que la luminancia de una imagen puede procesarse sin afectar el color [7]. Además, filtrar exclusivamente la luminancia de la imagen implica una mayor eficiencia computacional.

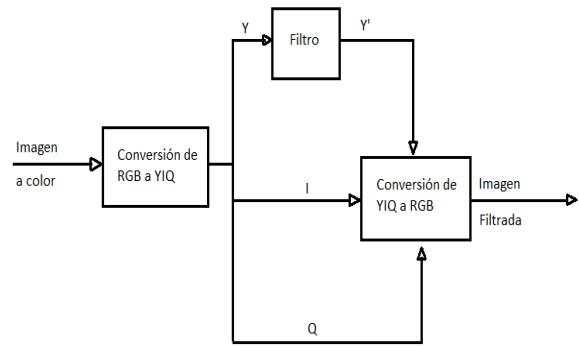


Figura 1: Filtrado únicamente de la luminancia de la imagen

## 5. Filtros no lineales

### 5.1. Filtro de diferencia dividida

El filtro de diferencia dividida de primer orden (FDD) se emplea para ecuaciones no lineales de tiempo discreto, considerando que los vectores de ruido son procesos Gaussianos no relacionados. Como punto de partida de la derivación de la diferencia dividida de primer orden se considera como un supuesto la estructura básica del filtro de Kalman [13].

El vector de estado predicho  $\hat{x}_{k+1}$  y la covarianza de estado predicho  $P'_{k+1}$  son determinados por

$$S_k = \text{chol}(P_k) \quad \hat{x}'_{k+1} = f_k(\hat{x}_k) \\ P'_{k+1} = F(\hat{x}'_k, S_k, d)F^T(\hat{x}'_k, S_k, d) + Q$$

Se considera en primer lugar la factorización Cholesky cuadrada

$$S_k = \text{chol}(P'_k)$$

donde

$$F(\hat{x}'_k, S_k, d) = \{F_{j,i}(\hat{x}'_k, S_k, d)\} = \\ \frac{\{f_{j,k}(\hat{x}'_k + d s_{x,i}) - f_{j,k}(\hat{x}'_k - d s_{x,i})\}}{2d}$$

Las funciones  $f_k$  y  $h_k$  se aproximan usando la interpolación polinomial de Stirling de primer orden.

$S_k$  es la descomposición Cholesky de la matriz de la covarianza  $P_k$ ,  $d$  es el tamaño de paso.

Se calcula el vector de observaciones predicho  $\hat{y}'_k$  y su covarianza predicha

$$\begin{aligned}\hat{y}'_k &= h_k(\hat{x}'_k) \\ P'_{y,k} &= H(\hat{x}'_k, S_k, d)H^T(\hat{x}'_k, S_k, d) + R_k\end{aligned}$$

$$\frac{H(\hat{x}'_k, S_k, d) = \{H_{j,i}(\hat{x}'_k, S_k, d)\} = \{h_{j,k}(\hat{x}'_k + ds_{x,i}) - h_{j,k}(\hat{x}'_k - ds_{x,i})\}}{2d}$$

La matriz de correlación cruzada se determina por

$$P'_{x,y} = S_k H^T(\hat{x}'_k, S_k, d)$$

Así, la media y la covarianza actualizada es dada por:

$$\begin{aligned}K_k &= P'_{x,y}((P'_{x,y})^{-1}) \\ \hat{x}_k &= \hat{x}'_k + K_k(y_k - \hat{y}'_k) \\ P_k &= P'_k - K_k P'_{y,k} K_k^T\end{aligned}$$

## 5.2. Filtro Adaptativo de diferencia centrada

El filtro adaptativo de diferencia centrada (FADC) se utiliza para la estimación de estados en sistemas no lineales con un proceso aditivo y la medición del ruido donde el conocimiento previo de la medida estadística del ruido no está disponible [14]. Considérese la ecuación de medición discreta no lineal siguiente

$$y_k = h_d(x_k) + v_k$$

donde,  $z_k$  es el vector de medida discreta de orden  $m$  y  $v_k$  los valores del ruido con covarianza  $R_k$ . El algoritmo procede como sigue:

Se determina la factorización Cholesky de  $P_{k-1}$  de la siguiente manera  $S_{k-1} = \text{chol}(P_{k-1})$ .

Se determina el vector de estados y se calcula su covarianza predicha

$$\begin{aligned}\hat{x}'_k &= f_d(\hat{x}'_{k-1}) \\ P'_k &= S_{\hat{x}\hat{x}} S_{\hat{x}\hat{x}}^T\end{aligned}$$

donde

$$S_{\hat{x}\hat{x}}(i, j) = (f_{di}(\hat{x}_{k-1} + s_{k-1,j}) - f_{di}(\hat{x}_{k-1} + s_{k-1,j}))/2$$

y  $s_{k-1,j}$  es la  $j$ -ésima columna de  $S_{k-1}$

Se calcula el factor Cholesky de  $P'_k$ :

$$S_{k-1}^- = \text{chol}(P_{k-1}^-)$$

Se determina la observación (medida) como

$$\hat{y}'_k = h_d(\hat{x}'_k)$$

Primera fase de corrección: se calcula la covarianza

$$P_{yy1} = (S_{y\hat{x}^-} S_{y\hat{x}^-}^T) + \hat{R}_{(k-1)m}$$

donde

$$S_{z\hat{x}^-}(i, j) = (h_{di}(\hat{x}'_k + s_{k,j}^-) - h_{di}(\hat{x}'_k + s_{k,j}^-))/2$$

y  $s_{k,j}$  es la  $j$ -ésima columna de  $S_k^-$

Se calcula la covarianza cruzada entre el estado predicho y el observado (medido)

$$P_{xy} = S_k^- S_{y\hat{x}^-}^T$$

Se calcula la ganancia de Kalman

$$K_{k1} = P_{xy} P_{yy1}^{-1}$$

Se estima el estado como

$$\hat{x}_{k1} = \hat{x}'_k + K_{k1}(y_k - \hat{y}'_k)$$

Se calcula el error de covarianza de los estados estimados

$$\begin{aligned}P_{k1} &= (S_k^- - K_{k1} S_{y\hat{x}^-})(S_k^- - K_{k1} S_{y\hat{x}^-})^T \\ &\quad + K_{k1} \hat{R}_{(k-1)m} K_{k1}^T\end{aligned}$$

Se determina el Factor Cholesky de  $P_{k1}$

$$S_{k1} = \text{chol}(P_{k1})$$

Adaptación de  $R_k$ : estima las observaciones como

$$\hat{y}_k^+ = h_d(\hat{x}_{k1})$$

Se encuentran los residuos

$$res_k = y_k - \hat{y}_k^+$$

Se calcula la covarianza de los residuos

$$P_{res} = \frac{1}{k_w} \sum_{i=k_w+1}^k (res_i)(res_i)^T$$

Se estima  $R_k$

$$\hat{R}_k = P_{res} + S_{y\hat{x}} S_{y\hat{x}}^T$$

donde

$$S_{z\hat{x}}(i, j) = (h_{di}(\hat{x}_{k1} + s_{k1,j}) - h_{di}(\hat{x}_{k1} + s_{k1,j}))/2$$

y  $s_{k1,j}$  es la j-ésima columna de  $S_{k1}$

Se estima  $R_k$  modulada

$$\hat{R}_{km} = (1 - \varsigma)\hat{R}_{(k-1)m} + \varsigma\hat{R}_k$$

donde  $\varsigma$  es el factor de modulación. Segunda fase de corrección: se calcula la correlación final de actualización

$$P_{yy} = (S_{y\hat{x}} - S_{y\hat{x}}^T) + \hat{R}_{km}$$

Se calcula la ganancia final de Kalman

$$K_k = P_{yx}P_{yy}^{-1}$$

Se calcula el estado final estimado

$$\hat{x}_k = \hat{x}_k^- + K_k(y_k - \hat{y}_k^-)$$

Se calcula la covarianza final de los errores de los estados estimados

$$P_k = (S_k^- - K_k S_{z\hat{x}}^-)(S_k^- - K_k S_{y\hat{x}}^-)^T + K_k \hat{R}_{km} K_k^T$$

Se determina el factor Cholesky de  $P_k$

$$S_k = chol(P_k)$$

El factor de modulación que aquí se presenta proporciona una compensación entre la suavidad y la velocidad de la adaptación. Se puede elegir el valor de  $\varsigma$  entre 0 y 1 .

### 5.3. Filtro de Kalman Cubature

El Filtro de Kalman de Cubature emplea una regla cubature esférica radial de tercer grado para calcular numéricamente las integrales que se encuentran en problemas de filtrado no lineal [15]. La forma aditiva del algoritmo del filtro de Kalman Cubature es como sigue

Etapa de predicción:

Se forman los sigma puntos

$$x_{k-1}^{(i)} = m_{k-1} + \sqrt{P_{k-1}}\xi^{(i)}, i = 1, \dots, 2n$$

donde los sigma puntos se definen como

$$\xi^{(i)} = \begin{cases} \sqrt{n}e_i, & i = 1, \dots, n \\ -\sqrt{n}e_{i-1} & i = 1, \dots, 2n. \end{cases}$$

Se propagan los sigma puntos a través del modelo dinámico

$$\hat{x}_k^{(i)} = f(\hat{x}_{k-1}^{(i)}), i = 1, \dots, 2n.$$

Se calcula la media  $m_k^-$  y la covarianza  $P_k^-$  predichas

$$m_k^- = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^{2n} \hat{x}_k^{(i)}$$

$$P_k^- = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^{2n} (\hat{x}_k^{(i)} - m_k^-)(\hat{x}_k^{(i)} - m_k^-)^T + Q_{k-1}$$

Etapa de actualización: Se forman los sigma puntos

$$x_{k-1}^{-(i)} = m_k + \sqrt{P_k} \xi^{(i)}, i = 1, \dots, 2n$$

Se propagan los sigma puntos a través del modelo de las observaciones

$$\hat{y}_k^{(i)} = h(\hat{x}_k^{(i)}), i = 1, \dots, 2n.$$

Se calcula la media  $\mu_k$  y la covarianza  $S_k$  de las observaciones, y la covarianza cruzada de los estados y las observaciones  $C_k$

$$\begin{aligned} \mu_k &= \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^{2n} \hat{y}_k^{(i)} \\ S_k &= \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^{2n} (\hat{y}_k^{(i)} - \mu_k)(\hat{y}_k^{(i)} - \mu_k)^T + R_k \\ C_k &= \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^{2n} (\hat{x}_k^{(i)} - m_k^-)(\hat{y}_k^{(i)} - \mu_k)^T \end{aligned}$$

Se calcula la ganancia de Kalman  $K_k$  y la media de los estados filtrados  $m_k$  y la covarianza  $P_k$ , condicionada a las observaciones  $y_k$

$$\begin{aligned} K_k &= C_k S_k^{-1} \\ m_k &= m_k^- + K_k [y_k - \mu_k] \\ P_k &= P_k^- - K_k S_k K_k^T \end{aligned}$$

## 6. Medidas de bondad de ajuste

Para comparar la imagen original con la imagen filtrada se emplean los siguientes parámetros:

El error absoluto medio (EAM) definida por

$$EAM = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |x_{i,j}(k) - \hat{x}_{i,j}(k)|$$

donde  $N$  es el número de ejecuciones de cada filtro,  $j$  indica la  $j$ -ésima ejecución de simulación,  $i$  representa la  $i$ -ésima componente del vector de estados  $x(k)$  y su actual vector estimado  $\hat{x}(k)$ .

El pico de relación señal ruido (PSNR), constituye la relación entre la potencia máxima posible de una señal y la potencia de distorsión de ruido que afecta a la calidad de su representación.

La representación matemática del PSRN es la siguiente:

$$PSRN = 10 \log_{10} \left( \frac{(MAX_f)^2}{EMC} \right)$$

donde EMC es el error de la media cuadrática y  $MAX_f$  es el máximo valor que puede asumir cada pixel en la imagen original. Para el caso de las imágenes en el modelo YIQ, el máximo valor que tomar los pixeles en la capa Y es 255.

## 7. Procedimientos y Resultados

En este trabajo se presenta la restauración de píxeles provenientes de imágenes con ruido artificial. Se implementaron tres algoritmos: FDD, FADC y FKC, para estimar el vector de estados. Los algoritmos fueron implementados en el ambiente de programación Octave en un Intel Core i7, 2.8 GHz bajo Windows 8 de 64 bits. Se utilizó el modelo definido por [2] para la eliminación de ruido durante el procesamiento de imágenes.

Se realizaron pruebas con dos imágenes (imagen 1 e imagen 2) en formato JPG tomadas de internet con dimensiones 240x210 y 500x366, respectivamente.

Inicialmente se consideró el filtrado recorriendo la matriz de la capa Y (luminancia) solo en una dirección. En la imagen se consideró un ruido artificial con una varianza de  $\sigma = 30$ , para inicializar los filtros se utilizaron los siguientes valores a priori:

- Para el FDD  $\hat{x}_0^+ = 255$ ,  $P_0^+ = 0.1$ ,  $Q_t = 0.15$ ,  $R_t = 0.2$  con un tamaño de paso  $h = 0.0001$ .
- Para el FADC  $\hat{x}_0^+ = 255$ ,  $P_0^+ = 1$ ,  $Q_t = 0.7$ ,  $R_t = 0.7$ ,  $\alpha = 0.01$ ,  $R_{km} = 0.25$ .
- Para el FKC  $\hat{x}_0^+ = 255$ ,  $P_0^+ = 0.05$ ,  $R_t = 0.1$

Los resultados obtenidos permiten constatar que los filtros hacen un ajuste aceptable si se compara con la imagen original. En las Figuras 2 y 3 se puede observar un buen ajuste, sin embargo se aprecia que existe trazas horizontales y verticales en la imagen filtrada que no son propias de la imagen original.

Filtro	EAM	PSNR	Tiempo (s)
FKC	0,1213	17,0342	117,09
FDD	0,0667	21,8248	4,76
FADC	0,0652	22,1053	8,37

Tabla 1: Resultados para imagen 1. Filtrado horizontal.

Filtro	EAM	PSNR	Tiempo (s)
FKC	0,1216	17,0839	133,01
FDD	0,0665	21,8239	5,39
FADC	0,0654	22,0632	9,43

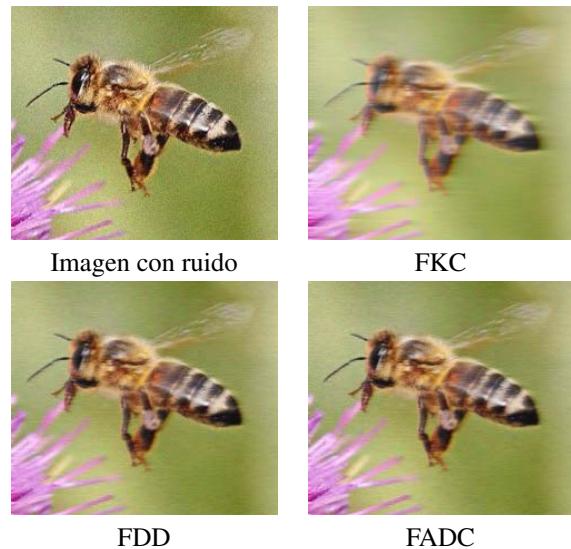
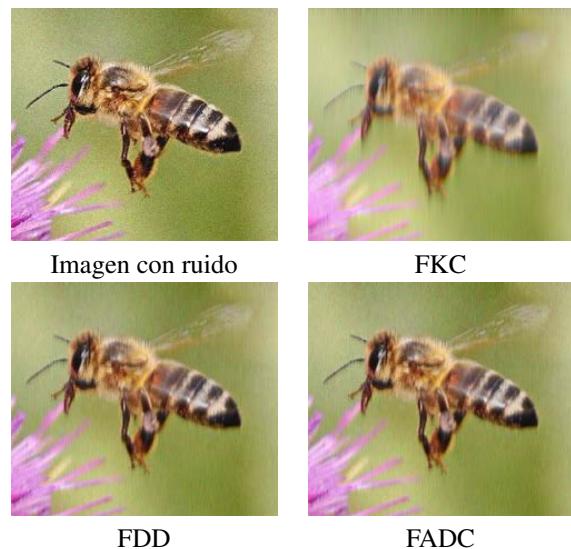
Tabla 2: Resultados para imagen 1. Filtrado vertical.

En los Tablas 1 y 2 se encuentran los valores asociados a los parámetros de rendimiento que se utilizaron a través de los cuales se confirma que los filtros hacen un ajuste aceptable de la imagen. Cabe recordar que el error absoluto medio permite comparar los valores reales de los pixeles de la imagen original con los de la imagen filtrada. El error es la cantidad que indica la diferencia entre los valores de los pixeles entre las imágenes. Por ello, mientras más cercano a cero sea el error se considera que la aproximación es mejor. Por su parte, el PSNR constituye una medida que hace posible comparar los efectos de los filtros en la calidad de la imagen. Al respecto, mientras más alto sea el valor del PSNR, se tiene una mejor reconstrucción de la imagen y por tanto, el filtro tiene un mejor desempeño.

Se realizó una prueba tomando en cuenta un doble recorrido. El proceso de filtrado se realizó haciendo un recorrido horizontal y otro vertical en la matriz de la capa Y (luminancia) de las imágenes tratadas. En vista que se obtienen dos matrices con distintos valores para cada pixel, se supone una buena aproximación al valor real, empleando el promediado para determinar un valor de tendencia más representativo; es decir, las matrices resultantes fueron adicionadas y los valores de los pixeles se promediaron para determinar la matriz Y filtrada final.

El procedimiento de filtrar en dos direcciones constituye un mecanismo al que se recurrió para mejorar los detalles que se presentaron al filtrar en

una sola dirección. Los filtros espaciales realizan operaciones teniendo en cuenta los pixeles vecinos además del pixel de interés, de modo que, cada pixel se sustituye por un promedio de sus pixeles vecinos [16]. Asimismo, la técnica de promediado de imágenes permite obtener una imagen como promedio de un conjunto de imágenes tomadas en las mismas condiciones generando que el nivel de error en los valores de los pixeles decrezca [17].

Figura 2: Resultados del filtrado horizontal con  $\sigma = 30$ .Figura 3: Resultados del filtrado vertical con  $\sigma = 30$ .

En la Figura 4 se presenta la imagen con ruido gaussiano artificial y las imágenes resultantes

del tratamiento empleando el procedimiento antes expuesto con cada uno de los filtros. Se puede evidenciar que los filtros implementados realizan un buen ajuste en comparación con la imagen original así como una notable reducción del ruido. Al compararlos visualmente, se puede notar que el FDD y el FADC reducen el ruido preservando la imagen con un bajo nivel de difuminado. Por su parte, el FKC (ver Tabla 3), a pesar de realizar una importante reducción del ruido tiende a difuminar la imagen. Los resultados obtenidos al evaluar los parámetros de rendimiento propuestos permiten evidenciar numéricamente lo advertido por medio de la observación de las imágenes filtradas.

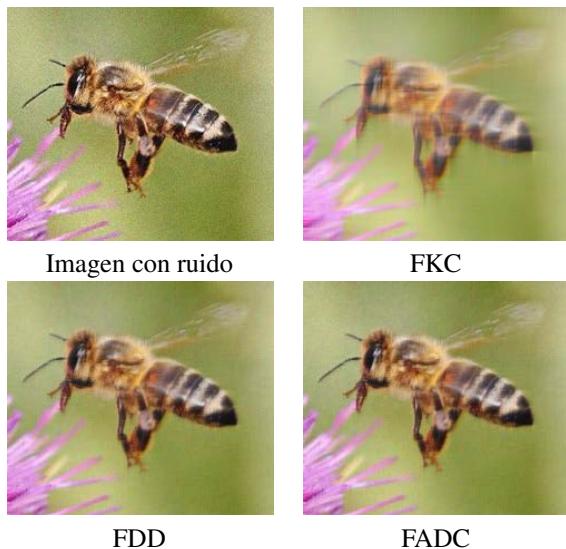


Figura 4: Resultados del filtrado con  $\sigma = 30$ .

Filtro	EAM	PSNR	Tiempo (s)
FKC	0,1204	17,3158	250,1
FDD	0,0647	22,2322	10,15
FADC	0,0635	22,4780	17,81

Tabla 3: Resultados para imagen 1 con  $\sigma = 30$ .

En el segundo caso se consideró un ruido artificial con varianza  $\sigma = 50$ . Además, se tomaron los siguientes valores a priori:

- Para el FDD  $\widehat{x}_0^+ = 255$ ,  $P_0^+ = 0,1$ ,  $Q_t = 0,25$ ,  $R_t = 0,2$  con un tamaño de paso  $h = 0,0001$ .

- Para el FADC  $\widehat{x}_0^+ = 255$ ,  $P_0^+ = 1$ ,  $Q_t = 0,7$ ,  $R_t = 0,9$ ,  $\alpha = 0,01$ ,  $R_{km} = 0,25$ .
- Para el FKC  $\widehat{x}_0^+ = 255$ ,  $P_0^+ = 0,04$ ,  $R_t = 0,1$

En la Figura 5 se presenta la imagen con ruido gaussiano artificial y las imágenes resultantes del tratamiento con cada uno de los filtros. Se puede evidenciar que los filtros implementados realizan, al igual que la primera prueba, un buen ajuste en comparación con la imagen original así como una notable reducción del ruido. Los filtros FDD y FADC generan menor difuminado de la imagen tras el filtrado. Por otra parte, el FKC (ver Tabla 4) reduce de manera más significativa el nivel de ruido en comparación con los otros dos filtros pero es menos eficiente al ajustar los valores a la imagen original. Estas observaciones se pueden constatar en el Tabla 5 a partir de los valores que arrojaron los parámetros de rendimiento empleados.



Figura 5: Resultados del filtrado con  $\sigma = 50$ .

Filtro	EMC	PSNR	Tiempo (s)
FKC	0,1489	15,6534	1112,20
FDD	0,1012	18,6400	44,48
FADC	0,1011	18,6458	77,62

Tabla 4: Resultados para imagen 2 con  $\sigma = 50$ .

Para justificar lo mencionado en los apartes anteriores sobre la eficiencia en cuanto a la reducción del ruido por parte de los filtros, en el

Tabla 5 se presentan los niveles de ruido de la capa Y de las imágenes antes y después del proceso de filtrado.

Los valores en la tabla permiten verificar que el FKC realiza una mayor reducción del nivel de ruido, seguido por el FDD y en último lugar el FADC. No obstante, es importante resaltar que la notable reducción del ruido por parte de los filtros no garantiza que estos tengan un buen desempeño del todo. De allí que, la reducción del nivel de ruido debe ir a la par con un aceptable ajuste de los datos al comparar con la imagen de referencia.

	$\sigma = 30$	$\sigma = 50$
Imagen	2,8250	7,5213
FKC	0,2609	0,6670
FDD	0,6615	1,1287
FADC	0,8176	1,4360

Tabla 5: Niveles de ruido.

## 8. Conclusiones

A manera de conclusión es importante resaltar que en esta investigación se implementaron los algoritmos mencionados en el desarrollo de la misma, para estimar estados provenientes de imágenes con ruido artifical. Se utilizó la estructura básica del filtro de Kalman como punto de partida de la derivación de la diferencia dividida de primer orden. Las funciones que mapean los estados y las observaciones son aproximadas usando la interpolación polinomial de Stirling de primer orden. Se empleó la regla curvatura esférica radial de tercer grado para calcular numéricamente las integrales que se encuentran en problemas de filtrado no lineal. Se realizó un doble recorrido (horizontal y vertical) en el filtrado de la matriz de luminancia (capa Y) lo que permitió una mejor aproximación al valor real, ya que se determinó un valor de tendencia mas representativo para la matriz final Y filtrada, logrando así subsanar deficiencias propias del filtrado en una sola dirección. Este estudio demuestra que los filtros FDD, FADC y FKC son una alternativa válida para la restauración de imágenes. Se observó que al filtrar en dos direcciones se genera menor difuminado de la

imagen tras el filtrado en comparación con el filtrado de una dirección. Por otra parte, se observó que el FKC reduce de manera más significativa el nivel de ruido en comparación con los otros dos filtros. Adicionalmente, se estimó el error absoluto medio de los estados a posterior como medida de calidad de estimación de los filtros, observándose poca variabilidad entre ellos. Asimismo, se estimó el PSNR para verificar la calidad del ajuste de la imagen, observándose valores más altos en los filtros FDD y FADC implicando un mejor ajuste de las imágenes filtradas con respecto a la imagen original. En cuanto al tiempo de ejecución de los algoritmos se obtuvo diferencia significativa entre los filtros, siendo el DDF más eficiente que los filtros restantes.

## Referencias

- [1] Knut Mørken. Numerical algorithms and digital representation, 2013. Department of Mathematics, Centre of Mathematics for Applications, University of Oslo.
- [2] Kelvin Solarte, Luis Sánchez y Joan Ordóñez. Reducción de ruido en imágenes satelitales usando métodos montecarlo secuencial. *Revista Ingeniería UC*, 21(2):35–42, 2014.
- [3] Netzer Moriya. *Primer to Kalman Filtering: A Physicist's Perspective*. Nova Science Publishers Inc, New York, 2011.
- [4] Anna Saro Vijendran and Bobby Lukose. Fast and efficient method for image denoising. *International Journal of Engineering and Innovative Technology*, 3(1):200–207, 2013.
- [5] S. Julier, J. Uhlmann, and H. F. Durrant-Whyte. A new method for the nonlinear transformation of means and covariances in filters and estimators. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 45(3):477–482, 2000.
- [6] Versha Rani. A brief study of various noise model and filtering techniques. *Journal of global research in computer science*, 4(4):166–171, 2013.
- [7] R. Molina. Introducción al procesamiento y análisis de imágenes digitales, 1998. Universidad de Granada.
- [8] Ajay Boyat and Brijendra Kumar Joshi. Image denoising using wavelet transform and median filtering. In *Engineering (NUiCONE), 2013 Nirma University International Conference on*, pages 1–6. IEEE, 2013.
- [9] John Immerkaer. Fast noise variance estimation. *Computer vision and image understanding*, 64(2):300–302, 1996.
- [10] Douglas A. Kerr. Chromaticity and chrominance in color definition, 2010. Consultado: 15/02/2017.

[https://dougkerr.net/Pumpkin/articles/Chromaticity\\_Chrominance.pdf](https://dougkerr.net/Pumpkin/articles/Chromaticity_Chrominance.pdf).

- [11] B. Aldalur and M. Santamaría. Realce de imágenes: filtrado espacial. *Revista de teledetección*, 17:31–42, 2002.
- [12] S. Jamarayan, S. Esakkirajan, and T. Veerakumar. *Digital Image Processing*. Tata McGraw Hill Education Private Limited,, 2009.
- [13] Magnus Nørgaard, Niels K. Poulsen, and Ole Ravn. New developments in state estimation for nonlinear systems. *Automatica*, 36(11):1627 – 1638, 2000.
- [14] Manasi Das, Aritro Dey, Smita Sadhu, and Tapan Kumar Ghoshal. Adaptive central difference filter for nonlinear state estimation. *IET Science, Measurement & Technology*, 9(6):728–733, 2015.
- [15] Simo Särkkä. *Bayesian filtering and smoothing*. Cambridge University Press, 2013.
- [16] R. Gonzalez and R. Woods. *Procesamiento de Imágenes Digitales*. Addison-Wesley, 1998.
- [17] B. Chanda and D. D. Majumder. *Digital Image Processing and Analysis*. Prentice Hall of India, 2006.

# **Tech note: Hydraulic evaluation of the bridges over La Guardia creek using a two-dimensional model with live-bed**

Carlos Freitez\*, Fabiana Martínez, Jean Carlos Rincón

*\*Departamento de Ing. Hidráulica y Sanitaria, Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado.*

---

## **Abstract.-**

This paper had as main objective, evaluation from the hydraulic point of view, the bridges over the creek La Guardia, considering moving bed and using a two-dimensional model called Iber, once it was already rebuilt after the failure occurred in the year 2008 due to the erosive effects of water. For this, the digital elevation model was constructed from the topographic survey done, and with hydrological data obtained from previous studies, the model was assembled in Iber for simulation and subsequent analysis of results. Subcritical regime and Depths between 1,34 m and 2,22 m) were obtained upstream of the first bridge, while downstream of the second bridge, the depths are less than 1 m and the regime is supercritical. The maximum erosion occurs around the piers in the first bridge with a value of 1,50 m. The importance of the protection structure bed located downstream of the second bridge was determined, since it of the results it was concluded that this place was the most sensitive to degradation of the channel bottom and where velocities are highest.

**Keywords:** hydraulic; bridge; two-dimensional.

## **Nota técnica: Evaluación hidráulica de los puentes sobre la quebrada La Guardia aplicando un modelo bidimensional con fondo móvil**

### **Resumen.-**

El presente trabajo tuvo como objetivo principal evaluar desde el punto de vista hidráulico, los puentes sobre la quebrada La Guardia considerando el fondo móvil y mediante el uso de un modelo bidimensional llamado Iber, una vez que el mismo ya fue reconstruido luego de la falla ocurrida en el año 2008 producto de los efectos erosivos del agua. Para ello se construyó el modelo digital de elevación a partir del levantamiento topográfico realizado, y con los datos hidrológicos obtenidos de estudios anteriores, se realizó el montaje del modelo en Iber para su simulación y posterior análisis de resultados. Se obtuvo profundidades mayores (1,34 m a 2,22 m) y régimen subcrítico aguas arriba del primer puente, mientras que aguas abajo del segundo puente las profundidades son menores a 1 m y el régimen es supercrítico. La máxima erosión se presenta alrededor de las pilas en el primer puente con un valor de 1,50 m. Se determinó la importancia que tiene la estructura de protección de lecho ubicada aguas abajo del segundo puente, puesto que de los resultados obtenidos se concluyó que este era el lugar más sensible a degradación del fondo del cauce y donde las velocidades son máximas.

**Palabras clave:** hidráulica; puente; bidimensional.

Recibido: febrero 2017

Aceptado: junio 2017

### **1. Introducción**

A lo largo del tiempo las sociedades han ido evolucionando en muchos aspectos según sus respectivas necesidades, entre ellas la necesidad de expandirse y trazar nuevos territorios para así poder desarrollar sus actividades cotidianas, es

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: carlosfreitezp@gmail.com (Carlos Freitez )

en este momento donde comenzaron a crearse las infraestructuras las cuales permitieron unir los distintos territorios, y zonas donde se veía imposibilitado el acceso, justamente entre estas creaciones se encuentran los puentes, donde la esencia de los mismos está en subsanar y solucionar el acceso a zonas que se ven de otro modo imposibilitadas de acceder. Para la creación de estas estructuras, intervienen diversas ramas de la Ingeniería Civil, siendo de vital importancia tomar en cuenta aspectos hidráulicos en su diseño, dado que por la amplia interacción existente entre el río y el puente, en la que uno trata de influir sobre el otro, el puente necesita la estabilidad y permanencia en el tiempo, mientras el río, en cambio, por su propia naturaleza es esencialmente dinámico [1]. Asimismo, la socavación en los estribos y pilares de los puentes ha sido históricamente, la causa más importante de falla en estas estructuras, mas aún, cuando los pilares del puente se establecen en lechos erosionables, la alta velocidad local del flujo, causada por la interacción fluido-estructura, origina socavación a las zonas aledañas a los pilares, que gradualmente se extiende por debajo de ellos, eventualmente destruyéndolos [2].

Particularmente en el Estado Lara, uno de los puentes en estudio, ubicados en la vía troncal 7 sector el Rodeo-Quibor, Municipio Jiménez, del Estado Lara colapsó debido a la socavación dejando incomunicado a una gran parte de municipios que conforman una vía agrícola principal para el estado [3].

Por tal razón, el principal objetivo de esta investigación fue evaluar el comportamiento hidráulico de la quebrada La Guardia, a la altura de los puentes ubicados en la vía Troncal 7, sector el Rodeo-Quibor, Municipio Jiménez del Estado Lara, tomando en cuenta el puente reconstruido y actualmente en funcionamiento, mediante la aplicación del modelo matemático bidimensional Iber, considerando para ello un fondo móvil del canal. Para ello fue necesario recopilar la información hidrológica, cartográfica, hidráulica, geológica y bibliográfica de la zona en estudio y analizar el modelo conceptual del software seleccionado.

## 2. Marco conceptual del modelo bidimensional iber

Iber es un modelo numérico de simulación de flujo turbulento en lámina libre en régimen no-permanente, y de procesos medioambientales en hidráulica fluvial, desarrollado por la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC). El rango de aplicación de Iber abarca la hidrodinámica fluvial, la simulación de rotura de presas, la evaluación de zonas inundables, el cálculo de transporte de sedimentos y el flujo de marea en estuarios [4].

El modelo Iber consta actualmente de 3 módulos de cálculo principales: un módulo hidrodinámico, un módulo de turbulencia y un módulo de transporte de sedimentos. Todos los módulos trabajan sobre una malla no estructurada de volúmenes finitos formada por elementos triangulares o cuadriláteros. En el módulo hidrodinámico, que constituye la base de Iber, se resuelven las ecuaciones de aguas someras bidimensionales promediadas en profundidad (ver ecuaciones (1), (2) y (3)), o también llamadas ecuaciones de St. Venant 2D [4].

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial h U_x}{\partial x} + \frac{\partial h U_y}{\partial y} = M_s \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial h U_x}{\partial t} + \frac{\partial h U_x^2}{\partial x} + \frac{\partial h U_x U_y}{\partial y} = \\ -gh \frac{\partial Z_s}{\partial x} + \frac{\tau_{s,x}}{\rho} - \frac{\tau_{b,x}}{\rho} - \frac{gh^2}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \\ 2\Omega \operatorname{sen}(\lambda U_y) + \frac{\partial h \tau_{xx}^e}{\partial x} + \frac{\partial h \tau_{xy}^e}{\partial y} + M_x \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial h U_y}{\partial t} + \frac{\partial h U_x U_y}{\partial x} + \frac{\partial h U_y^2}{\partial y} = -gh \frac{\partial Z_s}{\partial y} + \\ \frac{\tau_{s,y}}{\rho} - \frac{\tau_{b,y}}{\rho} - \frac{gh^2}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \\ 2\Omega \operatorname{sen}(\lambda U_x) + \frac{\partial h \tau_{xy}^e}{\partial x} + \frac{\partial h \tau_{yy}^e}{\partial y} + M_y \end{aligned} \quad (3)$$

Donde  $h$  es el calado,  $U_x$ ,  $U_y$  son las velocidades horizontales promediadas en profundidad,  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $Z_s$  es la elevación de la

lámina libre,  $\tau_s$  es la fricción en la superficie libre debida al rozamiento producido por el viento,  $\tau_b$  es la fricción debido al rozamiento del fondo,  $\rho$  es la densidad del agua,  $\Omega$  es la velocidad angular de rotación de la tierra,  $\lambda$  es la latitud del punto considerado,  $\tau_{xx}^e$ ,  $\tau_{xy}^e$ ,  $\tau_{yy}^e$  son las tensiones tangenciales efectivas horizontales, y  $M_s$ ,  $M_x$ ,  $M_y$  son respectivamente los términos fuente/sumidero de masa y de momento, mediante los cuales se realiza la modelización de precipitación, infiltración y sumideros.

El módulo de turbulencia permite incluir las tensiones turbulentas en el cálculo hidrodinámico y el módulo de transporte de sedimentos resuelve las ecuaciones de transporte de sedimentos no-cohesivos en régimen no estacionario. Se resuelven tanto las ecuaciones de transporte de fondo como las ecuaciones de transporte en suspensión. El módulo de transporte de sedimentos utiliza el campo de velocidades, calados y de turbulencia proporcionado por los módulos hidrodinámico y de turbulencia. La variación de la cota de fondo se calcula mediante la ecuación de conservación del sedimento de Exner [4] (ver ecuación (4)).

$$(1 - p) \frac{\partial Z_b}{\partial t} + \frac{\partial q_{sb,x}}{\partial x} + \frac{\partial q_{sb,y}}{\partial y} = D - E \quad (4)$$

Donde  $p$  es la porosidad de los sedimentos que forman el lecho,  $Z_b$  es la cota de fondo,  $q_{sb,x}$  y  $q_{sb,y}$  son las dos componentes del caudal sólido de fondo. La diferencia  $D - E$  representa un balance entre carga de fondo y carga en suspensión.

### 3. Metodología

#### 3.1. Descripción

Los puentes que sirvieron de base para el análisis Hidráulico se encuentran geográficamente ubicados en el Municipio Jiménez, Estado Lara específicamente sobre la quebrada la Guardia, la cual es una quebrada intermitente que recibe su afluente de otras quebradas de la región. Inicialmente años atrás sobre esta quebrada se construyó un primer puente de concreto ciclópeo con características geométricas de un solo canal por sentido, con el pasar de los años y debido al alto tránsito surgió la necesidad de construir otro puente de dos canales

para satisfacer dicha demanda; este fue construido de concreto armado, obteniendo así 2 canales en el sentido Barquisimeto-Quibor y a su vez 2 canales en el sentido Quibor-Barquisimeto. En noviembre del año 2008 debido a las altas precipitaciones que hubo en la zona se produjo el colapso y posterior caída de una parte del puente La Guardia generado por la socavación en la quebrada específicamente en el sentido Barquisimeto-Quibor el cual generó problemas de congestionamiento vial, ya que la movilización por ese lugar es elevada [5].

El Ministerio del Poder Popular para Transporte Terrestre realizó un proyecto para la reconstrucción del puente caído (ya construido), el cual se realizó con concreto de Resistencia mínima a compresión de  $f'c = 250\text{Kg/cm}^2$ . Este proyecto tiene las siguientes especificaciones:

- ancho de la calzada = 9,60 m,
- largo del tablero = 105m,
- pilotes = 0,80 m,
- L = 12 m,
- capacidad = 90 Ton,
- estribos con aletas en ambos extremos del puente y
- 16 pilas de 0,80 m distribuidas a lo largo del puente.

A su vez, el puente más antiguo tiene las siguientes características:

- ancho de la calzada = 10.5m,
- largo del Tablero = 91.90m,
- estribos con aletas en ambos extremos del puente y
- 2 pilas de 1m de diámetro distribuidas a lo largo del puente

Se puede resaltar que en la zona aguas abajo del puente reconstruido se encuentra una obra de protección compuesta por unos escalones de concreto los cuales cumplen la función de disipar la energía cuando el río entra en operación.

### 3.2. Hidrología

El dato hidrológico utilizado para la modelación hidráulica fue obtenido mediante un estudio previo realizado en la cuenca por [5], en el cual a través del software Hec-HMS se determinó el hidrograma y caudal pico para un periodo de retorno de 50 años de la quebrada La Guardia, siendo éste de  $231,2 \text{ m}^3/\text{s}$ .

### 3.3. Curva granulométrica característica de la quebrada

Se tomaron 3 muestras granulométricas de 24.100 kg, 23.600 kg, 18.200 kg respectivamente, las cuales se obtuvieron en tres puntos distintos aguas arriba del puente más antiguo. Una vez hecho el análisis granulométrico por muestra, se procedió a determinar la granulometría efectiva o característica del río, sumando el peso del material retenido por malla en los respectivos tamizados. Al analizar la curva característica del material del cauce de la quebrada La Guardia se obtuvo que un 59,73 % del material es grava, un 37,15 % arena y un 3,12 % finos, con un  $D_{50}$  igual a 7 mm. De igual manera se realizaron otros ensayos para obtener la porosidad, la cual se estimó en 34.8 %.

### 3.4. Modelo digital de elevación

Se realizó el levantamiento topográfico de la quebrada con detalle de ambos puentes en una extensión de 615 m aproximadamente, de los cuales 415 m fueron en la dirección aguas arriba de los mismos. Con la información obtenida se construyeron las curvas de nivel a cada 0.50 m con el software Autocad Civil3d, y esta sirvió de base para la construcción del modelo digital de elevación de la superficie a estudiar en formato TIN en el software ArcGIS 10.0.

### 3.5. Modelación hidráulica de la quebrada “La Guardia” en IBER 2.1

**Geometría.** El primer componente necesario para realizar una modelación hidráulica en este software es la definición de la geometría. Para ello se empleó la herramienta RTIN en IBER para importar una geometría, el cual consiste en discretizar la superficie del terreno en triángulos rectángulos isósceles hasta que todos los triángulos formen la

superficie en la cual se trabajó. Esto se hace a partir de un modelo digital de elevación en formato ASCII. Los parámetros empleados fueron un error cordal igual a 0,10 m y un lado mínimo y máximo de elemento de 1 m y 10 m respectivamente. De este modo se tuvo un buen control tanto del error altimétrico como de los tamaños de los elementos, para que estos no fuesen excesivamente pequeños y pudieran retrasar la simulación. Luego se colapsó la geometría con la finalidad de eliminar la duplicidad de líneas en los lados anexos entre superficies vecinas, para obtener la geometría del cauce a estudiar.

La configuración del modelo digital de elevación en formato ASCII se realizó en el software ArcGIS 10.0, transformando el modelo obtenido en formato TIN a formato Raster y posteriormente de Raster a ASCII. En la conversión a tipo Raster se seleccionó en la opción tamaño de celda (Cellsize) un valor de 0,5 m, 1 m y 2 m para luego analizar la más adecuada en función de los resultados arrojados y de los tiempos de simulación. Cabe destacar que para las pilas de los puentes se elaboró un raster por cada pila generando un archivo (ASCII) para cada una de ellas.

**Datos hidrodinámicos.** El segundo componente son los datos hidrodinámicos que se resumen en las condiciones de borde o de contorno, las condiciones iniciales y las condiciones de rugosidad. La condición de contorno de entrada que se asignó aguas arriba de la quebrada fue un hidrograma con régimen subcrítico/crítico para un periodo de retorno de 50 años tomado de [5]. Para la condición de contorno de salida se realizaron dos simulaciones, una con la condición de salida supercrítica y otra con la condición subcrítica, a fin de comparar los resultados obtenidos en los dos tipos de régimen y establecer a partir de que distancia los resultados son similares sin importar la condición de borde impuesta.

La condición inicial se fijó con un calado igual a cero (0,00) m., ya que se consideró para el inicio de la simulación toda la superficie seca, en virtud también de que es una quebrada intermitente.

La rugosidad se asignó a través de un coeficiente

de rugosidad de Manning para toda la superficie, cuyo valor fue estimado en 0,034 aplicando el método de Cowan.

*Datos para el transporte de sedimentos.* El tercer componente es opcional para una simulación con fondo fijo pero debe ser activado para la modelación hidráulica con fondo móvil que es el caso de este estudio. Los datos asignados al modelo fueron: la activación del módulo de transporte de fondo, la ecuación a emplear para el cálculo del transporte de sedimentos asignando la ecuación de Meyer Peter y Muller,  $D_{50} = 7\text{mm}$ , Porosidad=0,348 y ángulo de fricción 0,61. Se asignó dentro del modelo digital de elevación la capa no erosionable que son las zonas de la quebrada que no tienen transporte de sedimentos como en las pilas y estribos de los puentes y en la estructura de protección existente en el lecho aguas abajo del puente recién inaugurado. Finalmente se asignó la condición de contorno en el extremo aguas arriba de la quebrada para el transporte de sedimentos igual a la condición de arrastre.

*Generación de malla de cálculo.* La malla de cálculo es un elemento fundamental para obtener buenos resultados. Iber dispone de multitud de maneras de construcción de mallas de cálculo, para este caso se creó la malla con el criterio de formar un elemento en cada superficie la cual tiene como principal ventaja trabajar como mallas no estructuradas las cuales se adaptan a cualquier geometría, ya que no es necesario que la malla tenga ningún tipo de organización o estructura interna. Esta característica las hace especialmente indicadas y adecuada para su utilización en hidráulica fluvial. Una vez generada la malla de cálculo se procedió a editar la misma, creando más divisiones en los sectores donde se encuentran las 18 pilas de los puentes con la intención de poder generarlas con mayor precisión, estas se crearon mediante la asignación de una elevación desde un archivo ASCII creado en ArcGis previamente con la cota más elevada de cada una de las pilas. Sin embargo, no se pudo alcanzar la precisión deseada ya que el modelo durante la corrida resultaba inestable.

*Configuración de la simulación.* En esta fase se configuró el tiempo de duración de la simulación y el intervalo de resultados, el cual se ajustó a la duración del hidrograma y con resultados cada 200 seg.

#### 4. Análisis y discusión de resultados

Antes de presentar el análisis de resultados de la simulación hidráulica de la quebrada La Guardia en el software IBER 2.1, se realizó un análisis de sensibilidad para determinar con mayor precisión donde comienzan a ser confiables los resultados, en la cual se realizaron dos corridas estableciendo para ello como condición de entrada SubCrítico/Crítico, y variando solo la condición de salida, una supercrítica y la otra subcrítica. En tal sentido, se hizo un análisis de los niveles de agua en la zona aguas abajo de la quebrada para el instante de tiempo donde se produce el caudal pico (3 horas) (ver Figura 1) y para el instante final de la corrida (6 horas) (ver Figura 2). De dichas figuras se desprende que a partir de una distancia mínima de 65 m desde el extremo aguas abajo, la condición de frontera no afecta los resultados del resto del dominio, tanto para el instante de tiempo donde se produce el caudal pico, como para el instante final de la corrida.

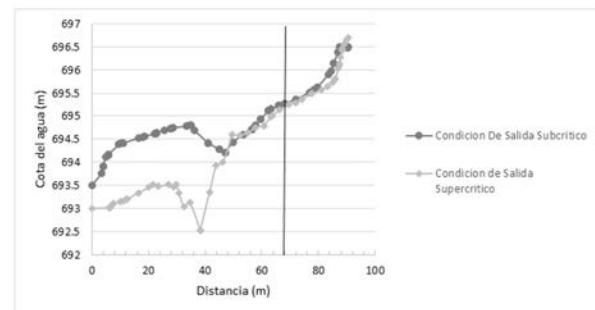


Figura 1: Transiciones del nivel del agua en función de la distancia, en las primeras secciones aguas abajo de la quebrada, en el instante donde se produce el caudal pico.

Posterior a esto se realizó un análisis del comportamiento hidráulico en el instante donde se presenta el caudal pico del hidrograma introducido. Se observa en la Figura 3 que las profundidades más elevadas están ubicadas en el tramo central de la quebrada, en el primer puente la profundidad del

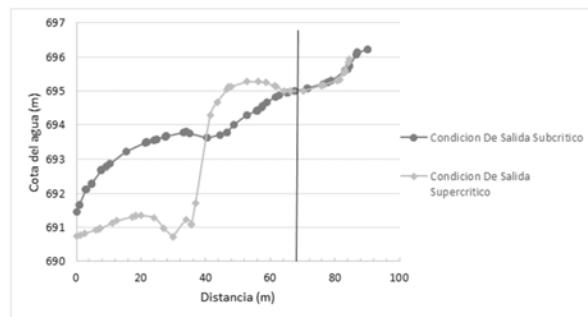


Figura 2: Transiciones del nivel del agua en función de la distancia, en las primeras secciones aguas abajo de la quebrada, en el instante final de la corrida.

agua aumenta debido a la contracción que existe por la presencia de esta estructura, encontrándose en esta zona una profundidad que oscila entre 1,34 metros y 2,22 metros, esta se va atenuando notablemente a un rango de calado menor a 1 metro al pasar el segundo puente debido a las altas pendientes que se encuentran en esta zona generando el cambio de régimen a supercrítico.

Así mismo se puede apreciar en la Figura 4 que el número de froude se encuentra en un rango de (0-3,5), al respecto se puede ver que aguas arriba del primer puente, predomina el flujo en régimen subcrítico con un número de froude < 1, en comparación con el tramo donde se encuentra la obra de protección inmediatamente al pasar el segundo puente donde existe la presencia de un régimen supercrítico con un número de froude > 1.

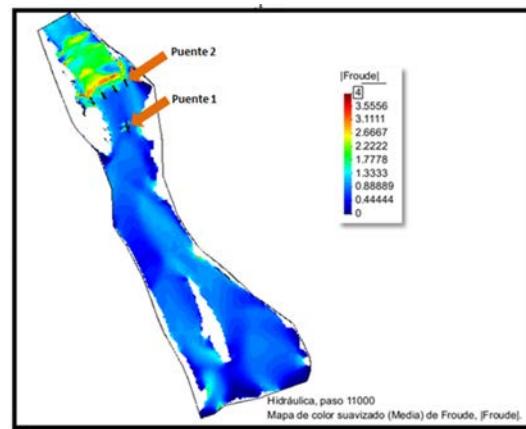


Figura 4: Número de Froude a lo largo de la quebrada La Guardia para el instante de tiempo donde se produce el caudal pico.

Del mismo modo se obtuvieron datos de velocidad, encontrando la máxima velocidad aguas abajo de la quebrada con un valor de 7,70 m/s la cual se extiende 80 metros después del segundo puente en funcionamiento (Figura 5), a su vez aguas arriba de esta estructura se encuentran un rango de velocidades de 0,84 m/s a 3,80 m/s.

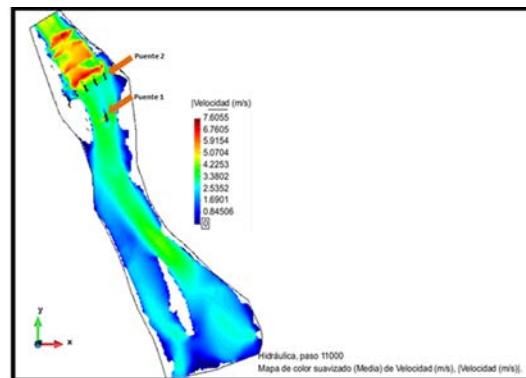


Figura 5: Velocidades a lo largo de la Quebrada La Guardia para el instante de tiempo donde se produce el caudal pico.

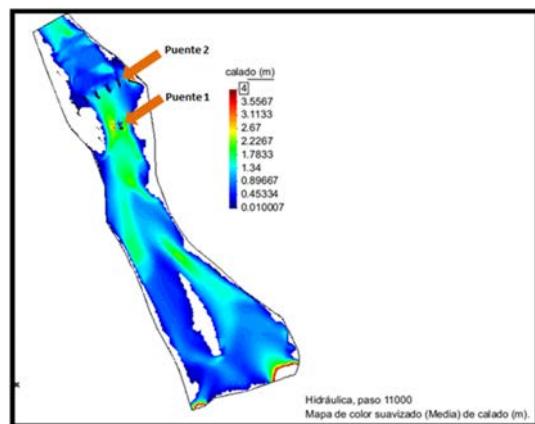


Figura 3: Profundidad del agua a lo largo de la quebrada La Guardia para el instante de tiempo donde se produce el caudal pico.

Con respecto a la erosión se puede observar en la Figura 6, tres puntos de erosión significativos a lo largo de la quebrada, el primero alrededor de las pilas en el primer puente, el segundo en una pequeña parte del tramo aguas arriba en donde existe la presencia de una bifurcación del flujo debido a la topografía del mismo, en ambos casos, la magnitud de la erosión está por encima de 1 metro, esto a consecuencia de las altas velocidades que se producen en estas

zonas generando perturbaciones en el flujo y ocasionando estos fenómenos locales. Finalmente, el tercer punto significativo de erosión se ubica al final de la estructura de protección de lecho, donde las altas velocidades se mantienen haciendo que esta zona de la quebrada sea vulnerable a la erosión, con valores por el rango de 3 metros siendo esta una zona altamente afectada.

También se puede notar en la Figura 6, las zonas sensibles a sedimentación las cuales se encuentran ubicadas aguas arriba del primer puente construido, con un rango de valores de 0,286 metros a 1,51 metros.

Finalmente, se realizó un estudio más detallado en cuanto a velocidades y erosión en las cercanías de los puentes. Para este análisis se realizaron dos corridas, una con fondo fijo con la presencia de la totalidad de las pilas de ambos puentes y otra con fondo móvil incorporando en esta solo el detalle de las pilas del primer puente, ya que para agregar las 16 pilas del segundo puente sobre la quebrada, el modelo Iber 2.1 requería un detallado muy fino de la malla lo cual implicaba duraciones de corrida de hasta 1 semana y amplia inestabilidad numérica.

Se realizó un análisis de velocidad en los puentes para cada una de las corridas, obteniendo cierta similitud en los vectores de velocidad de ambas, se puede observar en la Figura 7 como el flujo al entrar en contacto con las pilas de los puentes se va distorsionando formando altas velocidades alrededor de estas, lo que ocasiona un choque vertical generando vórtices frontales, laterales y de estelas detrás de las pilas.

A su vez se puede observar en la Figura 8, como en la zona lateral a las pilas del primer puente construido se presenta una erosión de 1,50 metros, producto de las altas velocidades que se originan por la presencia de las mismas, mientras que en la zona frontal a las pilas se observa la presencia de sedimentación con un valor de 1 metro.

## 5. Conclusiones

En cuanto a las corridas en el software Iber se generó la malla más adecuada para satisfacer las condiciones requeridas por el modelo, donde se hicieron varias modificaciones sobre la misma,

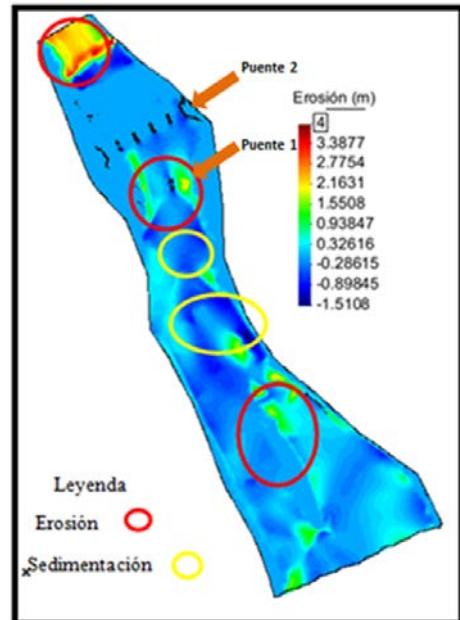


Figura 6: Erosión y Sedimentación a lo largo de la Quebrada La Guardia para el instante final de la corrida.

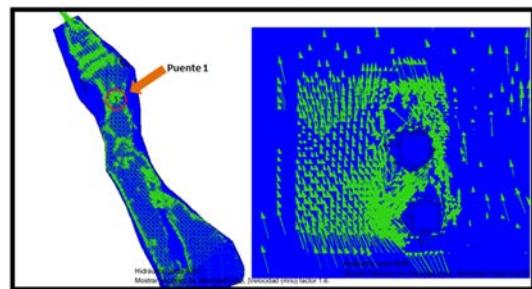


Figura 7: Vectores de Velocidad en las pilas del puente con Fondo Móvil.

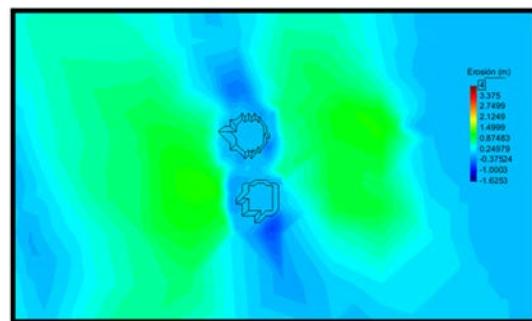


Figura 8: Erosión y sedimentación en las pilas del primer puente construido de la Quebrada la Guardia.

perdiendo precisión en la concepción de las pilas de los puentes debido a inestabilidades presentes durante la corrida en esa zona.

Ante la incertidumbre en cuanto a la condición

de borde aguas abajo, se realizaron corridas con diferentes condiciones de borde, a fin de determinar la distancia desde el extremo aguas abajo sobre la cual la condición de borde impuesta no tiene incidencia. Esa distancia fue igual a 65 m.

La evaluación hidráulica de puentes incorporando el componente de movilidad del sedimento, proporciona resultados que se aproximan mejor a la realidad. Se obtuvo profundidades mayores (1,34 a 2,22 m) y régimen subcrítico aguas arriba del primer puente, mientras que aguas abajo del segundo puente las profundidades son menores a 1 m y el régimen es supercrítico. Por otra parte, se pudo determinar los tramos del río que son sensibles a erosión y que pudiesen poner en riesgo la estructura hidráulica analizada. Para el estudio la máxima erosión se presenta alrededor de las pilas en el primer puente con un valor de 1,50 m y en la zona inmediatamente después de la estructura de protección del lecho ubicada aguas abajo del segundo puente, de aproximadamente 3 m de socavación. Se determinó la importancia que tiene la estructura de protección de lecho ubicada aguas abajo del puente, puesto que de los resultados obtenidos se concluyó que este era el lugar más sensible a degradación del fondo del cauce y donde las velocidades son máximas (7,70 m/s).

## Reconocimiento

Este trabajo es producto del proyecto de investigación titulado “Estudio comparativo entre un modelo unidimensional y bidimensional en el análisis hidráulico de puentes. Caso de estudio: Quebrada la Guardia, Municipio Jiménez, Estado Lara”, registrado en El Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico (CDCHT) de la Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado (UCLA) bajo el código 001-IC-2013.

## Referencias

- [1] María de los Ángeles Perozo y Jean Carlos Rincón Ortiz. Evaluación hidráulica de un puente sobre una quebrada con régimen mixto y lecho móvil. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 36(1):16–30, 2015.
- [2] Peter F Lagasse. 1998 scanning review of european practice for bridge scour and stream instability counter-measures. *NCHRP Research Results Digest*, (241):1–36, 1999.
- [3] Jean Carlos Rincón y María de los Angeles Perozo. Comportamiento hidráulico de la quebrada Atarigua en el cruce con el puente ubicado sobre la troncal 7, Municipio Jiménez, Edo. Lara. *Revista Ingeniería UC*, 21(1):77–86, 2014.
- [4] E. Bladé, L. Cea, G Corestein, E. Escolano, J. Puertas, E. Vázquez-Cendón, J. Dolz y A. Coll. Iber: herramienta de simulación numérica del flujo en ríos. *Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería*, 30(1):1–10, 2014.
- [5] Guillermo Delfín y María Pérez. Evaluación hidráulica de la propuesta de reconstrucción del puente sobre la quebrada la guardia, ubicado en la vía troncal 7, Municipio Jiménez del Estado Lara, mediante la aplicación de modelos matemáticos. Trabajo Especial de Grado, Decanato de Ingeniería Civil, Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado, Barquisimeto, Venezuela, 2014.

# Removal of chloride ions from wastewater using hydrotalcites as adsorbent materials

María Cristina Colmenares<sup>\*a</sup>, Emily Mare<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Centro de Investigaciones Ambientales Universidad de Carabobo CIA-UC, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.*

<sup>b</sup>*Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.*

---

## Abstract.-

The removal of chloride ions from the liquid wastes generated in chemical analysis of the physico-chemistry laboratories in the Carabobo University from the conductimetry experiments was studied using calcined hydrotalcites of ZnAl 2:1 and MgAl 3:1. The hydrotalcites was synthetized using by co-precipitation method with a constant pH. Hydrotalcites were characterized by X-ray diffraction (XRD), N2 adsorption (AE-BET) and FT-IR spectroscopy. The results confirm the solids obtained are hydrotalcite-like compounds. The equilibrium isotherms was constructed for both calcined hydrotalcites in contact with the chloride solutions. Adsorption process was studied using a NaCl solution and different conditions of pH, calcined hydrotalcite dose and contact time. The oxides had better removal of chloride ions in front of the hydroxides. The magnesium oxides were more efficient than zinc oxides. The removal percent of chloride ions for the laboratory effluents obtained using magnesium oxides was 96 % and 32 % using zinc oxides.

**Keywords:** chloride removal; calcined hydrotalcites; MgAl; ZnAl.

## Remoción de iones cloruro presentes en efluentes utilizando hidrotalcitas como materiales adsorbentes

### Resumen.-

Se realizó el estudio de capacidad de remoción de iones cloruro que tienen hidrotalcitas calcinadas ZnAl 2:1 y MgAl 3:1 en efluentes provenientes de práctica de conductimetría del Laboratorio de Fisicoquímica de Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo. Las arcillas fueron sintetizadas usando el método de coprecipitación a pH constante. Las hidrotalcitas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, espectrometría de infrarrojo, área específica BET por adsorción de nitrógeno y se construyeron isoterms de equilibrio para ambas hidrotalcitas calcinadas frente a la adsorción de los iones cloruros. El estudio de capacidad de remoción de iones cloruro se realizó a partir de diseño de experimento que involucró variación del pH de solución, tiempo de agitación y dosis de hidrotalcita calcinada. Los resultados de caracterización de los sólidos confirmaron que las arcillas sintetizadas corresponden a compuestos tipo hidrotalcita. Mediante el diseño de experimento se corroboró que los óxidos de las hidrotalcitas son más eficientes en la remoción de iones cloruro que hidróxidos, siendo los óxidos de magnesio más eficientes que de zinc. Además se obtuvo un porcentaje de remoción de iones cloruro para efluentes del laboratorio de un 96 % usando óxidos de magnesio y un 32 % para óxidos de zinc.

**Palabras clave:** eliminación de cloruros; Hidrotalcita calcinadas; MgAl; ZnAl.

Recibido: junio 2017

Aceptado: julio 2017

---

<sup>\*</sup>Autor para correspondencia

Correo-e: mariacristina134@gmail.com (María Cristina Colmenares )

## 1. Introducción

Un contaminante que tiene efectos negativos en las aguas que el ser humano emplea para diferentes actividades, es la presencia de altas concentraciones de iones cloruro en la misma. Aunque no tiene efectos negativos para la salud, debido que son necesarios para diferentes procesos del organismo y considerando que el exceso de cloruros es desechado por el cuerpo a través de la orina, los límites establecidos para agua potable se basan más en el sabor salado que puede producir un alto contenido de cloruros (generalmente asociado a la presencia de iones sodio), que por cuestiones de salubridad [1].

El cloruro es un micronutriente esencial y todos los seres vivos y cultivos requieren cloruro en pequeñas cantidades. Los niveles elevados de cloruro en las aguas de riego o en el suelo, aun cuando están permitidos, pueden dar lugar directamente a toxicidad de la planta, o reducción de la calidad de la parte cosechada de la planta. Ejemplos de reducción de calidad son: disminución de materia seca en tubérculos de papa, reducción de combustión y síntomas de "Wetdog" en tabaco (el tabaco se torna negro y hediondo después de envasado) y reducción de sacarosa extraíble en la caña de azúcar. Además, algunas plantas pueden tolerar bien el cloruro, pero no el aumento asociado en la salinidad del suelo, ejemplo de esto el plátano [1].

Asimismo las aguas con cloruros son muy corrosivas debido al pequeño tamaño del ión que puede penetrar la capa protectora que cubre el metal y causando así daños a las tuberías. De igual forma los iones cloruro, que pueden estar presentes en el concreto a través del agua, agregados y aditivos usados para su preparación, o simplemente estar presentes en el ambiente, penetran el hormigón y producen una corrosión acelerada en el acero de refuerzo o hierro estructural [2].

Las hidrotalcitas (HT), unas arcillas que permiten eliminar del agua ciertos contaminantes las cuales en los últimos años han captado la atención de muchos investigadores en diferentes áreas y todavía más en lo concerniente a tratamientos de aguas, tienen la capacidad de adsorber estos iones

en su estructura y hacer menos corrosiva el agua. Mediante el empleo de estas arcillas se buscará hacer menos agresiva el agua que se desecha de las prácticas a fin de que pueda ser usada en otras áreas sin generar deterioros por corrosión.

La hidrotalcita pertenece a una familia de compuestos inorgánicos conocidos como hidróxidos dobles laminares y es un mineral que forma parte del grupo de las arcillas aniónicas cuya fórmula química estructural es:  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$  [3].

El efecto memoria de las HT las hace excelentes adsorbentes de compuestos aniónicos en solución acuosa cuando son puestas en contacto con estas. La capacidad de adsorción de los aniones dependerá de la naturaleza y radio iónico de los mismos, cantidad de agua interlaminar, entre otros, [4].

La reacción de intercambio aniónico es de tipo topotáctico, es decir, la estructura de las láminas se conserva, mientras que los enlaces más débiles (aniones-láminas) se rompen. Existe una escala de afinidad hacia la intercalación de aniones, siendo superior para los aniones divalentes respecto a los monovalentes [5].

La capacidad de intercambio aniónico para las HTlc están en la secuencia:  $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ , cabe destacar que el ion cloruro se puede intercambiar con compuestos tipo hidrotalcita conteniendo iones nitrato en la región interlaminar [5].

Se ha comprobado que existe una fuerte dependencia entre la distancia interlaminar y el tamaño y carga de los aniones intercalados. La distancia interlaminar [6] aumenta en el sentido:  $CO_3^{2-} < Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < ClO_4^- < CH_3COO^-$

El orden de estabilidad para aniones, es aproximadamente:  $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$  y  $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$ . En general, la selectividad depende del radio iónico de anión [6].

Se ha comprobado que la capacidad de intercambio de las hidrotalcitas llega a su máximo en el material cuando los aniones presentes en la región interlaminar son nitratos o cloruros, los mejores para reacciones de intercambio. El pH de la solución es otro factor importante en las reacciones de intercambio que puede favorecer o evitar el intercambio [4].

Es por ello que se estudiará la capacidad de remoción de iones cloruros que tienen las hidrotalcitas ZnAl y MgAl en efluentes provenientes de la práctica de conductimetría del Laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad de Carabobo.

## 2. Metodología

### 2.1. Caracterización de las concentraciones iniciales de iones cloruro de los efluentes del Laboratorio de Fisicoquímica

Se recolectaron los efluentes durante un semestre utilizando envases de polietileno 1L. Se determinó la concentración de cloruros usando el método de valoración con nitrato de plata que describe la Norma Covenin 3141:1995 [7].

Se tomó una muestra representativa y homogénea de 0,01L la cual se diluyó con 0,09L de agua destilada. Se comprobó que el pH de la muestra a analizar estuviese comprendido entre 7 y 9. Se añadieron 3 gotas de cromato de potasio tomando la solución una coloración amarillenta. Luego se procedió a la valoración con nitrato de plata (0,025N) gota a gota, agitando después de cada adición hasta que se produjo el viraje de amarillo a rojo pardo.

Además se determinó la conductividad de los efluentes, para lo cual se midió la conductancia de los mismos usando un conductímetro marca YSI modelo 35. Se colocó una muestra representativa de 0,05L en un envase de plástico y se procedió a medir la conductividad de los efluentes introduciendo el electrodo en la solución hasta la marca indicada, asegurando que el mismo quedara sumergido. El mismo procedimiento se realizó para medir la conductividad de una solución patrón de KCl y del agua destilada.

### 2.2. Síntesis del material adsorbente por el método de coprecipitación a pH constante.

Para llevar a cabo la síntesis de las hidrotalcitas se utilizó un balón de tres bocas de 0,25L, un embudo de adición de 0,25L, un pH-metro marca ORIÓN modelo 710A, una plancha de agitación magnética marca Galen Kamp y un agitador magnético, además de un soporte universal y dos pinzas para soporte universal.

Para la preparación de las hidrotalcitas se partió de dos soluciones iniciales, una ácida compuesta por las sales de nitrato y otra básica de carbonato de sodio.

Para las hidrotalcitas de ZnAl con una relación molar 2:1, se preparó una solución de las sales de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  y de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  en un balón aforado de 0,1L, así mismo una solución básica de 0,05 L de  $Na_2CO_3$  [8].

Para la síntesis de la hidrotalcita MgAl 3:1, se preparó una solución de 0,1L que contenía las sales de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  y de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ , además de una solución de  $Na_2CO_3$  en 0,1L de agua.

Durante la coprecipitación se mantuvo una agitación vigorosa, la cual se mantuvo constante y la adición de solución de las sales de nitrato se realizó gota a gota, a un caudal de 0,2mL/s. La síntesis se realizó a un pH constante igual a  $10 \pm 1$  para la Hidrotalcita de MgAl, a una temperatura ambiente de  $(28 \pm 2)^\circ C$ , para lo cual se verificaba el pH de la solución con el pH-metro y se ajustaba con la adición de la solución NaOH 2M previamente preparada a través de una de las bocas laterales del balón.

Se realizó el mismo procedimiento para la síntesis de la hidrotalcita ZnAl, con la diferencia que en el embudo de adición se colocó la solución de nitrato de zinc y aluminio, y se mantuvo el pH igual a  $12 \pm 1$ .

Ambas síntesis se llevaron a cabo durante 40 minutos aproximadamente. El pH final de la solución fue de 11,8 para la hidrotalcita ZnAl y un valor de 9,7 para la hidrotalcita MgAl.

Se transvasó la mezcla obtenida a un envase de plástico con tapa de rosca y se colocó en un horno microondas por espacio de 10 min a una potencia de 125W; el horno es marca Panasonic, Modelo Inventer. Luego se procedió a filtrar al vacío el sólido obtenido usando un embudo büchner, matraz kitasato, papel de filtro. Se secó el sólido en una estufa marca Lab-line Imperial II por un tiempo de 20min a  $180^\circ C$  y luego se colocó de nuevo en el embudo büchner para ser lavado hasta alcanzar un pH cercano a  $7 \pm 1$ . Cuando se alcanzó el pH deseado se secó el sólido en la estufa por un tiempo de 24h a  $70^\circ C$ , se dejó enfriar y se colocó

en una cápsula de porcelana para obtener un sólido fino con la ayuda de un mortero

El polvo fino obtenido de las hidrotalcitas de ZnAl y MgAl se colocó en dos crisoles de porcelana y se introdujeron en una mufla marca Furnace 1400, a una temperatura de 500°C por espacio de una hora y media. Luego fueron retiradas de la mufla y colocadas en un desecador a enfriar por espacio de 10min para ser almacenadas en envases herméticos para su utilización.

### 2.3. Caracterización del adsorbente por métodos instrumentales

**Espectroscopía de absorción infrarroja (FT-IR).** Inicialmente se realizó la lectura de una pastilla de bromuro de potasio (KBr) para ser usada como blanco y del aire para evitar posibles interferencias. Se homogeneizó una pequeña cantidad de las muestras con bromuro de potasio (KBr) en un mortero hasta obtener un polvo fino. Se realizó una pastilla con ayuda de una prensa y la misma se colocó en el espectrómetro marca PERKIN ELMER, Spectrum 1000 para su lectura. El mismo procedimiento se realizó para las muestras secadas a 70°C, las muestras calcinadas y los sólidos resultantes después de la adsorción.

**Difracción de Rayos X (DRX).** Se utilizó un difractómetro de rayos X, marca Siemens, modelo D5005, con tubo de ánodo de cobre y filtro de níquel para una longitud de onda de 1,54nm. Las condiciones de medición del generador de rayos X fueron 30mA y 40kV de tensión. La ventana se usó con una abertura de 12mm y el barrido se realizó en un rango angular (2theta) comprendido entre 5° y 90°.

**Área Específica BET (AE-BET).** En primer lugar se desgasificaron las muestras de hidrotalcita de ZnAl y MgAl secadas a 70°C durante 24 horas, exponiendo el sólido a un elevado vacío, luego se pesó en un tubo de muestra y se enfrió a 77K. Se introdujo el Nitrógeno (N<sub>2</sub>) para que fuera adsorbido por el adsorbente. Se utilizaron relaciones progresivas de P/Po del Nitrógeno para mostrar como la cantidad adsorbida depende de la presión de equilibrio del gas a temperatura constante. Además se usaron transductores de

presión miden los cambios, permitiendo el cálculo de los volúmenes de gas. Y la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido se determinó con un detector de conductividad térmica.

### 2.4. Determinación de las condiciones de adsorción del contaminante sobre la hidrotalcita

**Realización de los experimentos de adsorción iniciales a diferentes condiciones.** Se realizaron experimentos preliminares de adsorción en los cuales se usaron las hidrotalcitas sintetizadas ZnAl y MgAl y los óxidos de las mismas con soluciones de KCl y HCl a una concentración de 150 mg/L y NaCl con una concentración de 300mg/L en iones cloruro, a diferentes tiempos de agitación, pH, y dosis, a fin de seleccionar el tipo de solución patrón y la forma de la hidrotalcita (óxido o hidróxido) a utilizar en el diseño de experimentos.

La masa de hidrotalcita se puso en contacto con 50 mL de las soluciones patrones en un Erlenmeyer con agitación durante los tiempos estimados, luego se filtraron las soluciones y se procedió a valorar la solución resultante con nitrato de plata, usando cromato de potasio como indicador.

**Realización del diseño de experimentos utilizando NaCl como solución patrón.** Se trabajó con un diseño factorial 3<sup>3</sup>, lo cual implica que se realizaron 27 experimentos, con sus réplicas para cada tipo de hidrotalcita, obteniéndose un total de 108 experimentos, en los que se estudió la influencia de 3 factores mediante 3 niveles de observación para cada uno.

Factor 1: Variación del pH (pH<sub>1</sub>=5, pH<sub>2</sub>=7, pH<sub>3</sub>=9)

Factor 2: Variación de la dosis (D<sub>1</sub>=0,05 , D<sub>2</sub>= 0,1, D<sub>3</sub>= 0,3)

Factor 3: Variación de tiempo de contacto (t<sub>1</sub>= 0,5 h, t<sub>2</sub>= 1h, t<sub>3</sub>= 3h)

Se utilizaron fiolas de 250mL, planchas de agitación, y agitadores magnéticos. Los experimentos se llevaron a cabo usando como materiales adsorbentes las hidrotalcitas calcinadas (óxidos).

Para cada experimento de adsorción se pesaron en las fiolas los gramos de óxido correspondiente a cada experimento usando la balanza marca

Adventure OHAUS y se añadieron 50ml de la solución patrón de NaCl (150mg/L), luego se introdujo el agitador magnético y se inició una agitación vigorosa y constante por el tiempo establecido.

Previamente se verificó el pH de la solución y el mismo se ajustó usando una solución de NaOH o HNO<sub>3</sub> diluidos, según fuese el caso correspondiente a cada experimento. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente 28±2°C. Despues que se alcanzó el tiempo establecido se filtró la solución y se determinó por el método de valoración con nitrato de plata la concentración final de cada solución; tomando para este caso, una alícuota de 10 mL de la solución final, diluida con 20 mL de agua destilada para facilitar la visualización del punto final en la valoración. Los sólidos obtenidos fueron identificados y llevados a una estufa marca PRECISION a 100 °C hasta que el sólido quedara completamente seco.

Después de realizar los 108 ensayos correspondientes al diseño de experimento se procedió al análisis de los datos obtenidos usando métodos estadísticos para la determinación de las mejores condiciones de adsorción de iones cloruro en las hidrotalcitas ZnAl y MgAl calcinadas.

*Realización de la adsorción a las mejores condiciones para la construcción de las isotermas de equilibrio utilizando NaCl como solución patrón.* Se pesó en un balanza 0,5530 ± 0,0001g de cloruro de sodio (NaCl), previamente llevado a una mufla por 1,5 horas a 580 °C. Luego se disolvió el cloruro de sodio en 10mL de agua destilada y se transvasó a un balón aforado de 250mL. Despues se valoró la solución obtenida con Nitrato de plata 0,025N para conocer la concentración final de la solución y se realizaron los cálculos correspondientes para preparar soluciones 50, 100, 150, 250, 350 y 450 mg/L por dilución en balones aforados de 100mL. Y se realizó el proceso de adsorción utilizando la mejor dosis obtenida y el tiempo que permitió una mayor adsorción.

*Realización experimentos de adsorción de 24 horas utilizando NaCl como solución patrón.* Se realizaron experimentos de adsorción usando la mejor dosis de las hidrotalcitas de ZnAl y MgAl

y sus óxidos en los efluentes y la solución patrón de NaCl ajustadas a pH óptimo, pero durante un tiempo de contacto de 24 horas sin agitación.

## 2.5. Determinación de la eficiencia de remoción de iones cloruro en los efluentes

*Realización de los experimentos de adsorción a las mejores condiciones en los efluentes del laboratorio.* Luego de obtener las mejores condiciones de adsorción (pH, tiempo de agitación) y utilizando tres dosis diferentes de hidrotalcita calcinada, se llevó a cabo la prueba en los efluentes del laboratorio siguiendo el mismo procedimiento que se ha descrito para todos los experimentos realizados.

A partir de los datos obtenidos en el desarrollo experimental se realizaron procedimientos matemáticos y estadísticos para determinar la eficiencia de remoción de los iones cloruro utilizando los óxidos de las hidrotalcitas. En primer lugar se calcularon las concentraciones finales de las soluciones después de estar en contacto con las hidrotalcitas calcinadas, para así determinar el porcentaje de remoción de cloruros y la capacidad de intercambio iónico de cloruro para cada experimento.

Para el tratamiento estadístico de los datos y la determinación de la mejor condición de adsorción se introdujeron en un software libre los valores de pH, dosis y tiempo de agitación utilizados en el diseño de experimento así como el porcentaje de remoción obtenido para cada tipo de hidrotalcita.

## 3. Análisis y Discusión de Resultados

### 3.1. Características iniciales de iones cloruro de los efluentes del Laboratorio de Fisicoquímica (LFQ)

Los efluentes de la práctica de conductimetría del laboratorio de fisicoquímica correspondientes al semestre 2-2015, después de haber sido homogeneizados y caracterizados por el método de valoración con nitrato de plata presentaron una concentración en cloruros, pH y conductividad como lo refleja la Tabla 1.

Tabla 1: Características iniciales de los efluentes del Laboratorio de Fisicoquímica.

Características Efluentes	
Volumen total recolectado ( $V_{EF} \pm 4$ )	12000 mL
Iones en solución	$K^+$ , $H^+$ , $Na^+$ , $Cl^-$
pH Efluentes ( $pH \pm 0,1$ )	5,0
Concentración de iones cloruro ( $C_{EF} \pm 16$ )	222 mg/L
Conductividad ( $L_s \pm 241$ )	851 $\mu\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Dicha concentración se encuentra por debajo del límite máximo (1000 mg/L) de lo establecido en los decretos 883 y 3.219 que regulan las concentraciones de cloruros en las aguas residuales. Sin embargo, debido al pH y la concentración de cloruros en los efluentes de laboratorio, estas resultan con un poder corrosivo considerable, debido a que aguas con un bajo pH (menor a 6,0) y una conductividad alta (mayor a 500  $\mu\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), aguas altas en cloruros o sulfatos, o en ambos con concentraciones mayores a 150 mg/l), son consideradas aguas con tendencia a ser corrosivas [2].

### 3.2. Síntesis del adsorbente por el método de coprecipitación a pH constante

Durante la etapa de síntesis de ambas hidrotalcitas se produjo un precipitado blanco lechoso, los cuales tendieron a asentarse mientras se realizaba el tratamiento térmico en el microondas. Luego de filtrar, lavar hasta pH siete y secar los sólidos en la estufa a 70 °C la hidrotalcita de ZnAl obtenida era un polvo blanco más arenoso y grueso que la hidrotalcita de MgAl que era un sólido más fino compacto. La Tabla 2 muestra el total de hidrotalcita sintetizada para realizar los experimentos.

Tabla 2: Masas obtenidas para las arcillas de sintetizadas.

Tipo de Hidrotalcita	Relación Molar	Masa total ( $m \pm 0,0001$ g)
ZnAl	2:1	24,4838
MgAl	3:1	35,7666

Cuando se les aplicó el tratamiento térmico de calcinación de las hidrotalcitas se redujo

considerablemente la masa de las arcillas. La hidrotalcita ZnAl se tornó en un color amarillo mientras que el óxido de magnesio obtenido no cambió su color blanco.

### 3.3. Características del adsorbente por métodos instrumentales

*Espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR).* En la Figura 1 se presentan los espectros de infrarrojo de las hidrotalcitas ZnAl secadas a 70°C, calcinadas a 500 °C y después de estar en contacto con la solución patrón.

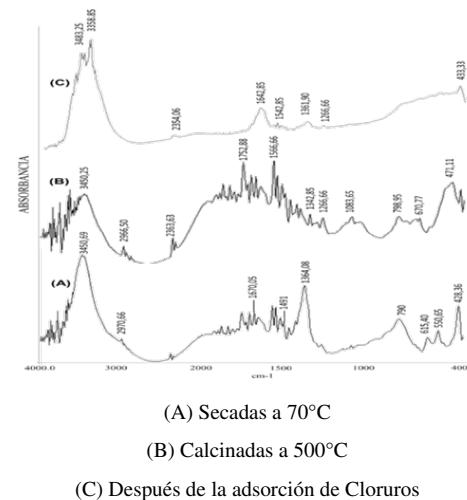


Figura 1: Espectros de absorción infrarroja (FT-IR) para las hidrotalcitas ZnAl.

Se puede observar para la hidrotalcita de ZnAl sin calcinar presenta las bandas características de la hidrotalcita, a su vez muestra interferencias que pudieron deberse a impurezas en la muestra durante su manipulación o síntesis [8].

En los espectros se puede distinguir la amplia banda que se encuentra a los  $3000\text{cm}^{-1}$  corresponde a los estiramientos de los grupos hidroxilo de los carbonatos interlaminares. Esta banda está formada a su vez por tres bandas características; la banda a  $3025\text{cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces  $\text{CO}_3^{2-}\text{H}_2\text{O}$ , la banda a los  $3348\text{cm}^{-1}$  corresponde al agua interlaminar y una banda a  $3468\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a al estiramiento del enlace Metal-OH [4].

Asimismo una banda producida por el  $\text{CO}_3^{2-}$  está cerca de  $1360\text{cm}^{-1}$  y se puede atribuir a los grupos de la región interlaminar [9].

También se atribuye la presencia de  $\text{NO}_3^-$  a las bandas cerca de  $1380\text{cm}^{-1}$  [10]. La banda cerca de los  $1600\text{cm}^{-1}$  se relaciona con el agua atascada en las láminas de los sólidos. Las bandas pronunciadas a  $550$  y  $428\text{cm}^{-1}$  corresponden a las deformaciones y translocaciones de los enlaces  $\text{Al-OH}$  y  $\text{Zn-OH}$  [4].

También se puede percibir en la Figura 1(B) la desaparición del intenso pico ubicado a  $1364\text{cm}^{-1}$  que corresponden con la desaparición de los iones carbonatos de la región interlaminar debido a la calcinación de la hidrotalcita  $\text{ZnAl}$ . De igual forma disminuye la intensidad de la banda cerca de los  $3000\text{cm}^{-1}$  por la desaparición de las moléculas de agua y también carbonatos superficiales. Además desaparecieron con la calcinación los picos entre los  $700$  y  $400\text{cm}^{-1}$ .

Para la hidrotalcita  $\text{ZnAl}$  regenerada con la solución problema que contenía cloruros (Figura 1 (C)) se aprecia una hidrotalcita más pura que las anteriores. Se puede notar que la banda a  $1360\text{cm}^{-1}$  se mantuvo disminuida debido a la ocupación en mayor proporción de la región interlaminar por iones cloruro en lugar de los iones carbonato.

Por otra parte los espectros obtenidos para la hidrotalcita de  $\text{MgAl}$  que muestra la Figura 2 son similares a los de  $\text{ZnAl}$ . Se observan las bandas características cerca de los  $3400\text{cm}^{-1}$ , que se deben a los grupos hidroxilo, los picos entre  $1600$  y  $1300\text{cm}^{-1}$  por la presencia de agua, carbonatos y nitratos, y la banda entre  $1000$  y  $400\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las absorciones vibracionales de óxido de magnesio y aluminio [11].

Para la hidrotalcita  $\text{MgAl}$  calcinada (Figura 2 (B)), se nota como el pico a  $1380\text{cm}^{-1}$  correspondiente al  $\text{CO}_3^{2-}$  interlaminar disminuye por causa de la calcinación de la hidrotalcita  $\text{MgAl}$ , sin embargo la intensidad de la banda a los  $3400\text{cm}^{-1}$  indica alto contenido de carbonato superficial y agua aún en la hidrotalcita calcinada, posiblemente adsorbida del ambiente durante su manipulación [11]. La aparición de varios picos entre las bandas entre  $400$  y  $800\text{cm}^{-1}$  corresponden al aumento de la presencia de los óxidos de magnesio y aluminio por causa de la calcinación [12].

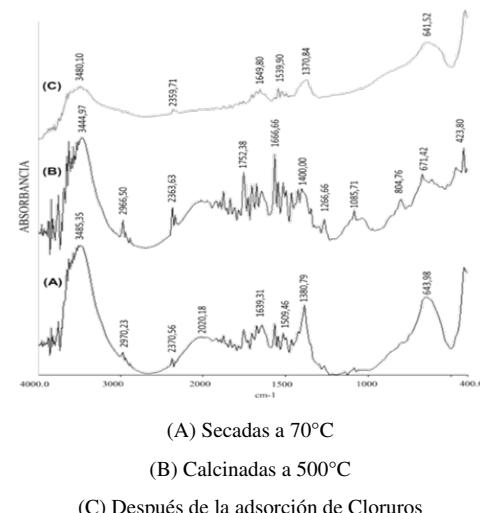


Figura 2: Espectros de absorción infrarroja (FT-IR) para las hidrotalcitas MgAl.

En la Figura 2 (C) se aprecia, al igual que la hidrotalcita  $\text{ZnAl}$ , que la hidrotalcita  $\text{MgAl}$  reconstruida, después de estar en contacto con la solución de cloruro, presentó un espectro con menos interferencias que la hidrotalcita sintetizada (A) y calcinada (B). Se puede percibir la notable disminución de intensidad de las bandas características a los  $3400$ ,  $1380$  y  $640\text{cm}^{-1}$ , atribuyéndose a la disminución de la presencia de los iones nitrato, carbonato y agua debido a la adsorción del cloruro.

*Difracción de rayos X (DRX).* En la Figura 3 se presentan los difractomas de rayos X de la hidrotalcita  $\text{ZnAl}$  y  $\text{MgAl}$ . Se puede observar la presencia de los picos de Miller (003), (006), (101), (015), (110) y (113) los cuales son característicos de la hidrotalcita [13].

Para la hidrotalcita de  $\text{MgAl}$  se presentan picos simétricos y puntiagudos indicando que el material está bien cristalizado [14]. Los valores de los espaciados basales para la hidrotalcita de magnesio fueron encontrados para ( $8,07$ ,  $3,97$ ,  $2,63$ ,  $2,37$ ,  $1,54$ ,  $1,51\text{\AA}$ ) y estaban ubicados a  $2\theta$ :  $10,92$ ,  $22,35$ ,  $33,97$ ,  $37,84$ ,  $60,01$  y  $61,25$ .

Se puede observar que los picos para la hidrotalcita  $\text{ZnAl}$  son menos puntiagudos, lo cual indica la poca cristalización del material durante el proceso de síntesis. Los picos de difracción para la hidrotalcita  $\text{ZnAl}$  estaban en los ángulos  $2\theta$ :

11,75, 23,31, 34,45, 60,51 y 62,75 y los valores de los espaciados basales en 7,52, 3,81, 2,82, 1,52 y 1,47 Å.

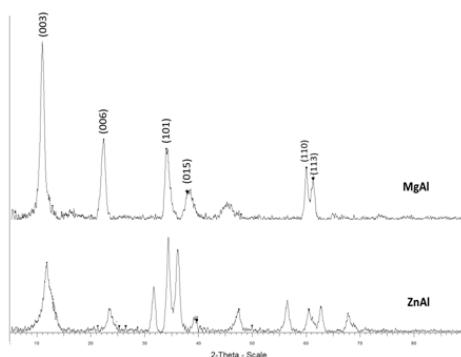


Figura 3: Difractograma de Rayos X de la hidrotalcita ZnAl y MgAl secada a 70 °C.

**Área Específica BET y volumen de poros.** En la Tabla 3 se pueden apreciar que los valores de área específica y volumen de poros para la hidrotalcita de magnesio son mayores que para la hidrotalcita de zinc, sin embargo ambas son menores a la reportada por la bibliografía, esto es 51 m<sup>2</sup>/g para ZnAl [8] y 120 m<sup>2</sup>/g para MgAl [12].

El tamaño del poro indica que los sólidos entran en el rango de los mesoporos (2 a 50 nm), siendo mayor el tamaño de los poros para la hidrotalcita de zinc [15].

Se puede percibir que la hidrotalcita de magnesio presenta mayor porosidad (mayor número de poros) que la de zinc, ya que a pesar del mayor tamaño de poros que esta última posee, el volumen de poros total es menor que para la hidrotalcita MgAl. Asimismo se confirma la relación directamente proporcional entre el volumen de poros y el área específica, entendiendo que mientras más poros presente la superficie del material, tendrá una mayor área específica y por ende mayor capacidad de adsorción.

Las isotermas obtenidas son representaciones del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno que corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción [16]. De esta manera se puede observar en la Figura 4 el comportamiento de la

Tabla 3: Área específica, volumen y diámetro de poros de las hidrotalcitas sintetizadas.

Tipo de HTLc	Área Específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)
ZnAl	21,1719	0,118845	22,45329
MgAl	44,4809	0,220045	19,78783

isoterma de BET para la hidrotalcita de ZnAl, la misma corresponde a la isoterma tipo III convexa hacia el eje de las abscisas, la cual es característica de interacciones gas-sólido débiles [16]. El hecho de que la histéresis sea muy pequeña indica que el proceso de desorción sigue una trayectoria similar que el proceso de adsorción.

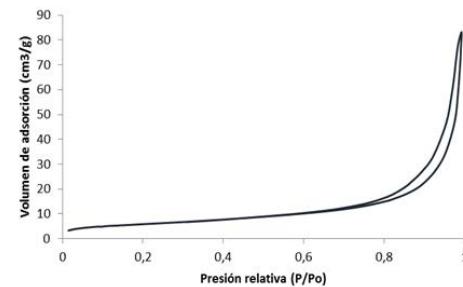


Figura 4: Isotermas de Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub> de la hidrotalcita ZnAl secada a 70 °C.

En la Figura 5 se puede observar la curva de la isoterma del equilibrio de adsorción de nitrógeno para la hidrotalcita MgAl.

La curva corresponde a una isoterma tipo IV la cual es característica de adsorción multicapa acompañada por condensación capilar en mesoporos [16]

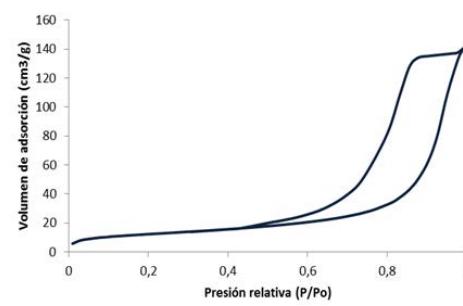


Figura 5: Isotermas de Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub> de la hidrotalcita MgAl secada a 70 °C.

Esta curva si muestra una histéresis mayor, indicando la presencia de poros formados por

láminas cristalinas paralelas separadas por pequeñas partículas o por defectos cristalinos [16].

Asimismo en la Figura 6 se muestra la curva que relaciona el volumen del poro con el diámetro del mismo para las dos hidrotalcitas sintetizadas.

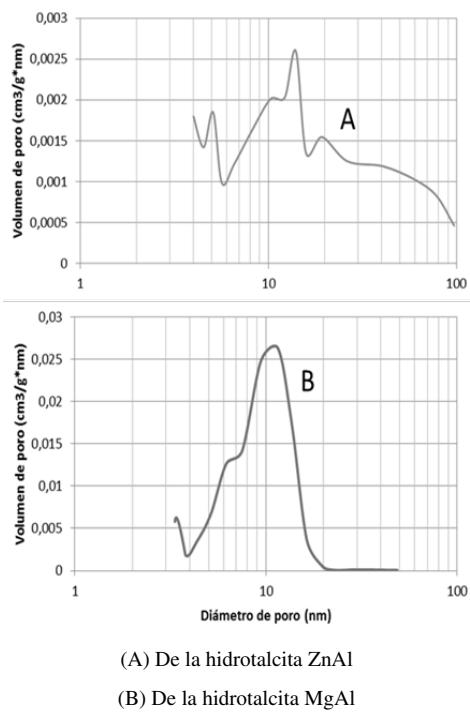


Figura 6: Relación entre el diámetro del poro y el volumen de poro de la hidrotalcita.

Se puede observar que la distribución de los poros para la estructura de MgAl presenta mayor uniformidad que para la hidrotalcita de zinc. Se puede apreciar que existe una mayor concentración de poros de tamaños cerca de los 10nm y 12nm para las hidrotalcitas de magnesio y zinc respectivamente, lo cual corresponde aproximadamente a la mitad del valor promedio para ambas estructuras reportado en la Tabla 3.

El hecho de que una estructura presente poca uniformidad en la distribución del volumen de poros afecta la superficie específica del material y en consecuencia la capacidad de adsorción del mismo.

### 3.4. Condiciones de adsorción del contaminante sobre la hidrotalcita

**Experimentos preliminares.** Los resultados de los experimentos iniciales de prueba para determinar el tipo de solución patrón a utilizar y la forma en

que se utilizaría la hidrotalcita para el diseño de experimentos (óxidos o hidróxidos) se presentan continuación en la Tabla 4.

Tabla 4: Porcentajes de remoción obtenidos de los experimentos preliminares a diferentes tiempos de agitación y dosis de hidrotalcita usando KCl, HCl y NaCl como solución problema a pH neutro.

Tipo de Solución Patrón	Tipo de HTLc	Porcentaje de Remoción Cl <sup>-</sup> (%R±3) %
Cloruro de Potasio (KCl)	ZnAl	0
	MgAl	6
	Óxido ZnAl	0
	Óxido MgAl	0
Cloruro de Sodio (NaCl)	MgAl	71
	ZnAl	71
	Óxido ZnAl	77
	Óxido MgAl	77
Ácido Clorhídrico (HCl)	Óxido MgAl	19
	Óxido ZnAl	14
	MgAl	8
	ZnAl	14

De los experimentos preliminares se observó que el mayor porcentaje de remoción de iones cloruro se puede obtener cuando los iones provienen de una solución de Cloruro de Sodio (NaCl).

Es notable la disminución del porcentaje de remoción de cloruros cuando la solución es de ácido clorhídrico (HCl), observando a su vez el impedimento de la hidrotalcita para intercambiar los iones cloruro cuando la solución que los aporta es Cloruro de Potasio (KCl).

Asimismo, se percibió la alta capacidad de remoción de iones cloruro de los óxidos de las hidrotalcitas que se obtuvieron por calcinación a 500°C. Cuando se utilizan los óxidos, los iones en solución son los que van a reconstruir el espacio interlaminar de las hidrotalcitas, en cambio cuando se utilizan los hidróxidos, el anión que se quiere retirar tiene que competir con los aniones ya presentes en la estructura de la hidrotalcita, y si estos son más afines que el anión a intercambiar, la remoción de estos iones no será efectiva.

En este orden de ideas, aunque las hidrotalcitas fueron preparadas de manera que su anión principal fuesen nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), uno de los aniones más afines a la hidrotalcita que los cloruros, son los carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>), los cuales se encuentran

en alta proporción en la atmósfera y este tipo de arcillas tiende a adsorberlos rápidamente, lo cual disminuye la cantidad de iones nitrato con los que se pueden intercambiar los cloruros afectando de manera considerable la adsorción de iones cloruro.

*Resultados del diseño de experimento.* A continuación se muestran en la Tabla 5 se comparan los valores de porcentaje de remoción de ambas hidrotalcitas utilizadas frente al tiempo que estuvieron en contacto con la solución. Se puede observar que la máxima remoción se obtuvo para la hidrotalcita MgAl en un tiempo de 3 horas, mientras que para la hidrotalcita ZnAl no hubo variación en el porcentaje de remoción entre los dos últimos tiempos de agitación.

Tabla 5: Valores máximos de porcentaje de remoción de cloruros de las hidrotalcitas calcinadas de ZnAl y MgAl de acuerdo al tiempo de contacto estudiado.

Tiempo de contacto ( $t \pm 0,5$ h)	Porcentaje de Remoción (%R $\pm 3$ %)	
	ZnAl	MgAl
0,5	14	59
1	21	68
3	21	85

En la Tabla 6 se aprecia cómo va incrementando el porcentaje de remoción con el aumento de la dosis de hidrotalcita para ambas arcillas. Asimismo la mayor remoción se obtuvo de la hidrotalcita de MgAl a la dosis máxima.

Tabla 6: Valores máximos de porcentaje de remoción y capacidad intercambio iónico de cloruros de las hidrotalcitas calcinadas de ZnAl y MgAl de acuerdo a la dosis empleada.

Dosis ( $m \pm 0,0001$ )	Porcentaje de Remoción (%R $\pm 3$ %)		Capacidad de intercambio iónico ( $q_e \pm 2$ ) mg/g	
	ZnAl	MgAl	ZnAl	MgAl
0,0500	14	32	22	52
0,1000	16	42	4	35
0,3000	21	85	6	23

Al comparar los valores de porcentaje de remoción y capacidad de intercambio iónico en el diseño de experimento, se puede observar que son inversamente proporcionales al aumentar la

dosis de arcilla. Es decir, un alto porcentaje de remoción de iones cloruro no significa que la capacidad de adsorción del óxido sea alto. Incluso en los experimentos se puede observar que el porcentaje de remoción se mantuvo constante y la capacidad de intercambio iónico disminuyó con el aumento de la dosis de óxido. Debido a la presencia de mayor cantidad de adsorbentes aumenta la disponibilidad de sitios activos para que el cloruro sea adsorbido, sin embargo, los iones se adsorben de manera aleatoria, lo que implica que no se ocupen completamente todos los espacios disponibles y queden sitios sin ocupar en las moléculas.

En la Tabla 7 se puede observar como para la hidrotalcita de zinc le favorece un pH neutro, mientras que para la hidrotalcita calcinada de magnesio el porcentaje de remoción es ligeramente mayor en un pH ácido, debido a la presencia de mayor número de iones nitratos frente a los cuales el cloruro tiene mayor afinidad a la estructura de la hidrotalcita.

Tabla 7: Valores máximos de porcentaje de remoción de cloruros de las hidrotalcitas calcinadas de ZnAl y MgAl de acuerdo al pH de la solución patrón de NaCl.

pH	Porcentaje de Remoción (%R $\pm 3$ %)	
	ZnAl	MgAl
5	16	85
7	21	84
9	16	59

En los resultados de las Tablas 5, 6 y 7 se observa una marcada diferencia en los porcentajes de adsorción de los iones cloruro de las hidrotalcitas de MgAl calcinadas con respecto a las de ZnAl. Esto puede deberse a que el efecto memoria de las hidrotalcitas de magnesio es mayor que el del zinc, así como a la mayor superficie específica y mayor volumen de poros que presenta la hidrotalcita de magnesio, la cual incrementa cuando se someten las hidrotalcitas a calcinación.

*Resultados de las pruebas a las mejores condiciones de pH y dosis durante un tiempo de contacto de 24 horas.* De igual forma se muestran en la

Tabla 8 los resultados de las pruebas realizadas después de determinar las mejores condiciones de pH y dosis durante un tiempo de contacto de 24 horas sin agitación.

En estos valores de porcentaje de remoción de iones cloruro se observa que es menor el porcentaje de remoción para un tiempo de contacto sin agitación de 24 horas que con agitación por tres horas respecto a la hidrotalcita de zinc calcinada. Para el caso de los óxidos de magnesio no se encontró ninguna variación en el porcentaje de remoción, lo cual indica que las tres horas de contacto son suficientes para obtener la máxima remoción de cloruros.

Tabla 8: Valores de porcentaje de remoción y capacidad de intercambio iónico de los experimentos de adsorción a las mejores condiciones de pH y dosis empleando la solución patrón de NaCl durante un tiempo de contacto de 24 horas.

Tipo de HTlc	Tiempo de agitación ( $t \pm 0,5$ h)	Porcentaje de Remoción (% $R \pm 3$ ) %	Capacidad de Iercambio iónico ( $q_e \pm 2$ ) mg/g
Óxido ZnAl	3	21	6
Óxido ZnAl	24	16	4
Óxido MgAl	3	84	23
Óxido MgAl	24	84	23

*Estudio de las Isotermas de Equilibrio.* Para completar los estudios del proceso de adsorción de los iones cloruro con las hidrotalcitas calcinadas, se muestra a continuación en la Figura 7 la curva de la isoterma de equilibrio para los óxidos de ZnAl.

Se puede observar que por ser una línea recta, la adsorción de los iones cloruro sobre los óxidos de zinc cumplen con del modelo de Henry. Obteniéndose directamente de la ecuación de la recta el valor de la constante de Henry ( $K_H$ ) igual a 0,6949 L/mol.

El hecho de que se cumpla con la isoterma de Henry indica que la adsorción es directamente proporcional a la concentración del soluto. Además se puede tratar de un adsorbente de superficie lisa y homogénea, con una superficie “infinita” (adsorción sin restricciones) y no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas.

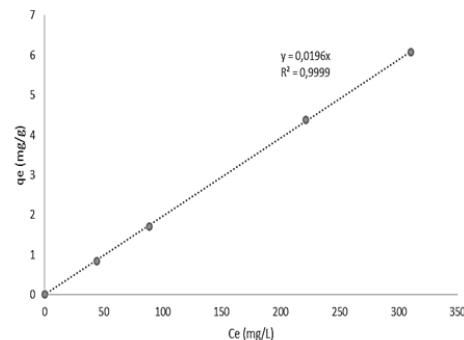


Figura 7: Isoterma de adsorción de Henry para el intercambio iónico de cloruros usando los óxidos de la hidrotalcita de ZnAl.

En la Figura 8, se puede observar que la curva obtenida cumple con el modelo de isoterma de Langmuir, el cual describe una isoterma de adsorción tipo I, siendo ésta característica de sólidos microporosos.

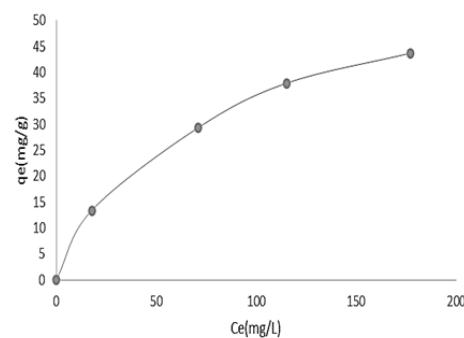


Figura 8: Isoterma de adsorción de Langmuir para el intercambio iónico de cloruros usando los óxidos de MgAl.

Al ajustarse el proceso de adsorción de la hidrotalcita calcinada de MgAl a una isoterma de Langmuir, se supone que ocurre una adsorción en monocapas y se puede asumir que la superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes, también que sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición y las moléculas adsorbidas no están interactuando entre sí, es decir, la adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas.

Para obtener mayor información de la isoterma, es necesario estudiarla de forma lineal. En las Figuras 9 y 10, se presentan las curvas de la isoterma de Langmuir y de Freundlich linealizadas respectivamente.

De la isoterma en su forma lineal se pudo obtener los parámetros fisicoquímicos característicos de las mismas, como se muestra en la Tabla 9. Al cumplirse con la isoterma de Freundlich, se tienen además consideraciones como que la superficie es rugosa (microporosa), la distribución de la energía de los sitios de adsorción es exponencial y al contrario que la isoterma de Langmuir no supone la formación de una monocapa.

Sin embargo, tomando en cuenta el parámetro estadístico  $R^2$  que arroja ambas gráficas, se puede deducir que la isoterma de Langmuir describe mejor el proceso de adsorción de los iones cloruro en los óxidos de magnesio.

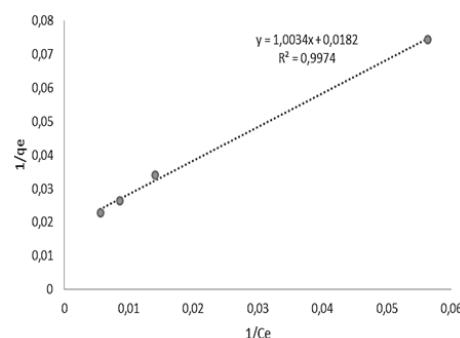


Figura 9: Linealización de la Isoterma de Langmuir para el intercambio iónico de cloruros usando hidrotalcitas de MgAl calcinadas a 500°C.

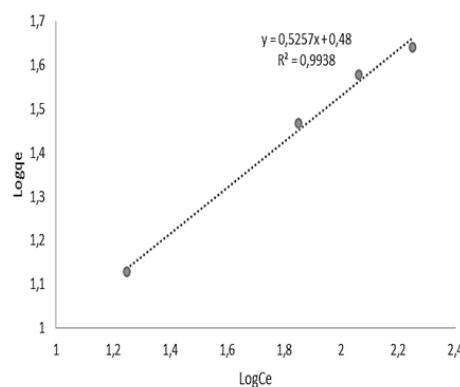


Figura 10: Linealización de la Isoterma de Freundlich para el intercambio iónico de cloruros usando hidrotalcitas de MgAl calcinadas a 500°C.

Además se pudo conocer los parámetros termodinámicos que se indican en la Tabla 10, a partir del valor de la constante de Langmuir.

Tabla 9: Parámetros Fisicoquímicos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich de los óxidos de MgAl.

Isoterma de Langmuir				
T (°C)	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mol)	Ln(K <sub>L</sub> )	R <sup>2</sup>
30	54,9451	645,0253	6,4693	0,9974

Isoterma de Freundlich		
T (°C)	K <sub>F</sub>	N
30	3,01995	0,48

Tabla 10: Parámetros termodinámicos obtenidos a partir de la constante de Langmuir.

T (°C)	Energía de Gibbs ΔG°(kJ/mol)	Entalpía ΔH°(kJ/mol)	Entropía ΔS°(J/mol.K)
30	-16,2977	7,9590	80,0550

El valor negativo de la energía de Gibbs indica la espontaneidad del proceso de remoción de iones cloruro. Mientras que el signo positivo del cambio de entalpía confirma la naturaleza endotérmica del intercambio iónico y para la entropía el incremento de la aleatoriedad en la interfaz sólido-líquido para el intercambio iónico entre el cloruro y el óxido de magnesio.

### 3.5. Eficiencia de remoción de iones cloruro en los efluentes

A continuación se detallan en la Tabla 11, los resultados obtenidos de porcentaje de remoción e intercambio iónico de las pruebas realizadas a los efluentes del LFQ a diferentes dosis de hidrotalcita calcinada de ZnAl.

Para los efluentes del LFQ que contienen cloruro se puede notar que el porcentaje de remoción utilizando los óxidos de las hidrotalcitasZnAl es similar al que se obtuvo en el diseño de experimentos usando la solución de NaCl. En la Tabla 11 se muestra como incrementa el porcentaje de remoción con al aumento de la dosis y como crece ligeramente cuando el tiempo de contacto es de 24 horas. Además se corrobora la poca capacidad de adsorción de los hidróxidos de ZnAl para tratar los iones cloruros presente en los efluentes.

Se puede observar la necesidad de ajustar el pH de la solución antes del tratamiento con los óxidos de ZnAl debido a la influencia negativa del pH ácido inicial de la solución en el porcentaje de remoción

De la misma manera, en la Tabla 12 se presenta los resultados de porcentaje de remoción de los óxidos de magnesio cuando se pusieron en contacto con los efluentes del laboratorio.

Tabla 11: Resultados de los experimentos de adsorción de los óxidos de ZnAl en contacto con los efluentes del LFQ a las mejores condiciones de pH y tiempo de agitación a diferentes dosis.

Tipo de HTLc	M	T	P	R	C
Óxido ZnAl	0,1268	3	7,0	4	4
Óxido ZnAl	0,3057	3	7,0	20	7
Óxido ZnAl	0,5113	3	7,0	28	6
Óxido ZnAl	0,5125	24	7,0	32	7
Óxido ZnAl	0,3000	24	5,0	12	4
ZnAl	0,3000	24	5,0	4	1

M: Masa de HTLc ( $m \pm 0,0001$ )g

T: Tiempo de Agitación ( $t \pm 0,5$ )h

P: pH inicial ( $pH \pm 0,1$ )Adim

R: Porcentaje de Remoción ( $\%R \pm 3$ ) %

C: Capacidad de Intercambio iónico ( $q_e \pm 2$ ) mg/g

Se puede percibir que el porcentaje de remoción de iones cloruro se mantuvo constante para la dosis de 0,3125 y 0,5061 gramos de hidrotalcita de magnesio calcinada, pero a su vez crece ligeramente cuando el tiempo de contacto se incrementa a 24 horas sin agitación.

A diferencia de los resultados obtenidos para los óxidos de zinc, a pH 5 se obtiene un alto porcentaje de remoción usando los óxidos de magnesio, lo cual indica que el magnesio no se desestabiliza como ocurre con el zinc. El pH ácido de la solución puede favorecer la adsorción de otros iones en solución como el potasio (proveniente de las soluciones de KCl preparadas en las prácticas de conductimetría), el cual puede estar compitiendo para formar parte de la estructura laminar de la hidrotalcita y por su tamaño molecular disminuye el espacio interlaminar disponible para los iones cloruro, provocando una ligera disminución del porcentaje de remoción de iones cloruro.

Tabla 12: Resultados de los experimentos de adsorción de los óxidos de MgAl en contacto con los efluentes del LFQ a las mejores condiciones de pH y tiempo de agitación a diferentes dosis.

Tipo de HTLc	M	T	P	R	C
Óxido MgAl	0,0523	3	7,0	32	68
Óxido MgAl	0,3125	3	7,0	92	33
Óxido MgAl	0,5061	3	7,0	92	20
Óxido MgAl	0,5018	24	7,0	96	21
Óxido MgAl	0,3000	24	5,0	88	33
MgAl	0,3000	24	5,0	4	1

M: Masa de HTLc ( $m \pm 0,0001$ )g

T: Tiempo de Agitación ( $t \pm 0,5$ )h

P: pH inicial ( $pH \pm 0,1$ )Adim

R: Porcentaje de Remoción ( $\%R \pm 3$ ) %

C: Capacidad de Intercambio iónico ( $q_e \pm 2$ ) mg/g

Cabe destacar que el pH ácido de la solución no viene dado por el uso de ácido nítrico como en el diseño de experimentos, sino por la presencia de iones  $H^+$  provenientes de la disociación del ácido clorhídrico usado en las prácticas.

#### 4. Conclusiones

El espectro de infrarrojo permitió corroborar la presencia de los compuestos que forman la estructura de la hidrotalcita, así como la presencia de interferencia en los sólidos sintetizados.

Los resultados obtenidos del DRX mostraron la presencia de los picos característicos de compuestos tipo hidrotalcita para los sólidos de ZnAl y MgAl sintetizados.

A través de los análisis de Isotermas BET se evidenció que el área específica que presentaron los sólidos sintetizados es menor a la reportada por la bibliografía.

Las hidrotalcitas calcinadas de ZnAl y MgAl presentaron mayor porcentaje de remoción que los hidróxidos.

Los óxidos de la hidrotalcita de magnesio presentaron mayor porcentaje de remoción que los de la hidrotalcita de zinc.

Las dos hidrotalcitas estudiadas presentaron el mismo comportamiento para las mejores condiciones del proceso de adsorción en función a tiempo y dosis de hidrotalcita calcinada.

El proceso de adsorción se favorece a un pH neutro para las hidrotalcitas calcinadas de zinc y magnesio

## Referencias

- [1] SOQUIMICH. *Libro azul : manual básico de fertiriego de SQM*. SOQUIMICH Comercial S.A., Santiago, Chile, 2001.
- [2] Josué Paredes, Juan Prieto, and Eduardo Santos. Corrosión del acero en elementos de hormigón armado: vigas y columnas. *SPOL*, pages 1–6, 2013.
- [3] B. Prado, L. Mora, L. Millán, and A. Sampieri. Síntesis de captadores y liberadores de fertilizantes a partir de nanomateriales arcillosos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 4(1):74–84, 2015.
- [4] María De Los Angeles Ramírez M. *Obtención de óxidos mixtos a partir de materiales tipo hidrotalcita; aplicación a diferentes procesos industriales y ambientales*. Tesis Doctoral, Instituto Politécnico Nacional, México, 2010.
- [5] Liang Lv, Peide Sun, Zhengyu Gu, Hangeng Du, Xiangjun Pang, Xiaohong Tao, Rufeng Xu, and Lili Xu. Removal of chloride ion from aqueous solution by Zn-Al layered double hydroxides as anion-exchanger. *Journal of hazardous materials*, 161(2):1444–1449, 2009.
- [6] Enrique Isaac Aviña García. Sorción de fenol y derivados del fenol en hidrotalcita. Trabajo Especial de Grado, Instituto Tecnológico de Toluca, México, 2002.
- [7] COVENIN 3141:1995, Aguas naturales, industriales y residuales. Determinación de cloruros. COVENIN, 1995.
- [8] Ruth M. Álvarez E. *Síntesis y caracterización de óxidos mixtos Zn-Al como soporte en la formulación de catalizadores en hidrotratamiento*. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2015.
- [9] P. Benito, I. Guinea, F. M. Labajos, J. Rocha, and V. Rives. Microwave-hydrothermally aged Zn, Al hydroxide-like compounds: influence of the composition and the irradiation conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110(2):292–302, 2008.
- [10] J. A. Rivera Ortega, G. Fetter, and P. Bosch Giral. Caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita sintetizados por irradiación de microondas. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 5(3):263–268, 2006.
- [11] Liang Lv, Jing He, Min Wei, DG Evans, and Xue Duan. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40(4):735–743, 2006.
- [12] Liang Lv, Jing He, Min Wei, DG Evans, and Xue Duan. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined  $Mg-Al-CO_3$  layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1):119–128, 2006.
- [13] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11(2):173 – 301, 1991.
- [14] Katiuska Ramos, Ygmar Jiménez, and Carlos Linares. Síntesis y caracterización de óxidos: MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con fotofenton solar. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35(2):315–325, 2015.
- [15] F. Granados. Síntesis y caracterización de la hidrotalcita natural y calcinada. In *Memorias del XVI Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN 2006*, pages 1–7, México, Diciembre 2006. Centro Nuclear Dr. Nabor Carrillo.
- [16] Tatiana Sánchez Motta. *Utilización de microondas y ultasonidos en la preparación de hectoritas mesoporosas para su aplicación como soportes de catalizadores de cobre en la reacción catalítica de hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propanodiol*. Tesis Doctoral, Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, España, 2011.

# Simulation of extraction processes of $\beta$ -natural carotene, astaxanthin, biodiesel and glycerol from *Dunaliella saline*

Henry Enrique López, Lourdes Zumalacárregui de Cárdenas, Osney Pérez Ones\*

Grupo de Análisis de Procesos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría (Cujae). Calle 114 No. 11901 e/ Ciclovía y Rotonda, Marianao, La Habana, Cuba CP19390

---

## Abstract.-

Simulation of the extraction processes for  $\beta$ -natural carotene, astaxanthin, biodiesel and glycerol, starting from marine microalgae (*Dunaliella saline*), is presented. Analysis of some variables behavior at different operation conditions, as well as the scale-up design is the main purpose of this paper. Values for the simulation were determined at laboratory data, because actual information at industrial scale is not available. Economic evaluation of the simulated system was done; the simultaneous extraction of  $\beta$ -natural carotene, astaxanthin, biodiesel and glycerol, by means of the proposed technological is feasible economically. Other seven cases studies were analyzed: extraction of  $\beta$ -natural carotene, astaxanthin and biodiesel, extraction of  $\beta$ -natural carotene and astaxanthin, extraction of  $\beta$ -natural carotene, astaxanthin and glycerol, extraction of  $\beta$ -natural carotene and biodiesel, extraction of  $\beta$ -natural carotene, biodiesel and glycerol, extraction of astaxanthin, biodiesel and glycerol and extraction of astaxanthin and biodiesel. The best alternative was  $\beta$ -natural carotene, astaxanthin and biodiesel extraction.

**Keywords:** extraction;  $\beta$ -carotene; astaxanthin; *Dunaliella saline*; biodiesel.

## Simulación de los procesos de extracción de $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol a partir de *Dunaliella salina*

### Resumen.-

Se presenta la simulación de los procesos de extracción de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol a partir de una especie de microalga marina (*Dunaliella salina*), con la finalidad de facilitar el análisis del comportamiento de diferentes variables bajo distintas condiciones de operación, así como el diseño a otra escala. Los datos para la simulación fueron determinados partiendo de resultados de laboratorio, por no disponer de información a escala industrial al no existir la instalación. Se realizó la evaluación económica de la simulación del sistema planteado; se concluyó que la extracción simultánea de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol, mediante los esquemas tecnológicos propuestos, es factible económicamente; se analizaron otros siete casos de estudios: la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina y biodiesel, la extracción de  $\beta$ -caroteno natural y astaxantina, la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina y glicerol, la extracción de  $\beta$ -caroteno natural y biodiesel, la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel y glicerol, la extracción de astaxantina, biodiesel y glicerol, la extracción de astaxantina y biodiesel, seleccionándose como la mejor variante la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel y astaxantina.

**Palabras clave:** extracción;  $\beta$ -caroteno; astaxantina; *Dunaliella saline*; biodiesel.

Recibido: diciembre 2016

Aceptado: julio 2017

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: osney@quimica.cujae.edu.cu (Osney Pérez Ones )

## 1. Introducción

El hombre siempre se ha visto en la necesidad de iniciar nuevas líneas de investigación que lo conduzcan a dar soluciones a situaciones que se le presentan. En las últimas cuatro décadas, las microalgas han adquirido un creciente interés en diversos campos de la economía, especialmente en la industria de alimentos saludables, concentrados para animales, productos farmacéuticos y cosméticos [1, 2].

Sin embargo, el cultivo a gran escala de las microalgas no es tan eficiente comparado con el de los microorganismos heterotróficos. No obstante, el cultivo industrial de las microalgas apenas se encuentra en pleno desarrollo, estado que motiva el estudio de procesos biotecnológicos innovativos que incrementen la eficiencia productiva de los microorganismos fototróficos [3].

Las microalgas son microorganismos capaces de almacenar y producir determinadas cantidades de sustancias bioactivas muy novedosas empleadas en la industria y en la ciencia de la salud. *Dunaliella salina*, es una especie predominante en ambientes hipersalinos y una de las eurihalinas más extremófilas que se conoce. Bajo condiciones de estrés salino y alta irradiación, produce grandes cantidades de  $\beta$ -caroteno (14 % de su masa seca), que le permite proteger la clorofila y el ADN del núcleo; biodiesel (6-25 % de su masa seca), astaxantina (1,5-3 % de su masa seca) y glicerol [4]. Estudios han demostrado que la producción de carotenoides en esta especie de alga puede optimizarse variando las condiciones de cultivo (aumento de la salinidad, intensidad luminosa y temperatura). Como consecuencia, el aprovechamiento de esta microalga cambiará, ya sea con la finalidad de producir todos o algunos de los siguientes productos:  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol [5].

Otros estudios realizados comprueban que las microalgas pueden jugar un papel importante en la transformación de la materia orgánica de las aguas residuales en biomasa y en el agua tratada que puede utilizarse para el riego [6].

El crecimiento en los últimos años de las emisiones de gases de efecto invernadero ha

sido la preocupación y el motivo de numerosas investigaciones relacionadas con la producción de combustibles a partir de biomasas, debido a que los biocombustibles obtenidos de ellas no incrementan el dióxido de carbono ( $CO_2$ ), por el consumo que tienen de este componente durante su crecimiento, siendo el balance neto igual a cero [7].

El  $\beta$ -caroteno es el precursor de la vitamina A y se le utiliza como suplemento alimenticio vitamínico. La producción de  $\beta$ -caroteno mediante *Dunaliella salina* es un medio natural de obtenerlo; su calidad es superior a la alcanzada por un método químico. Entre las diferentes propiedades de este pigmento se encuentra su carácter antioxidante. Además, se le ha asociado a la prevención o retraso de enfermedades crónicas: cáncer, arteriosclerosis, artritis, cataratas, entre otras, y se usa frecuentemente en la industria farmacéutica como colorante y nutriente [8].

En el campo de la tecnología farmacéutica, el glicerol es un disolvente de extraordinario valor, capaz de formar disoluciones concentradas imposibles de obtener con otros componentes. Algunas de estas disoluciones se emplean como medicamentos en su forma original, en tanto otras se usan para preparar diluciones acuosas o alcohólicas de baja solubilidad en estos disolventes. Entre las formas farmacéuticas que contienen glicerol en su composición se pueden citar: geles, lociones, supositorios y diferentes mezclas [9].

La astaxantina es un carotenoide que se clasifica como una xantófila y se considera un pigmento liposoluble coloreado. A diferencia de algunos carotenoides, no se convierte a vitamina A (retinol) en el cuerpo humano. En la actualidad se utiliza como pigmentante en la industria del salmón, como fotoprotector dérmico en la industria cosmética y en la industria farmacéutica y nutracéutica se utiliza por su gran capacidad antioxidante [10, 11, 12].

El biodiesel es un biocarburante líquido, definido como ésteres monoalquílicos derivados de aceites vegetales y grasas animales. Se puede obtener a partir de la transesterificación o la esterificación de ácidos grasos, debido a su bajo costo y sus ventajas físicas y químicas. Actualmente se considera una opción de energía sostenible, que,

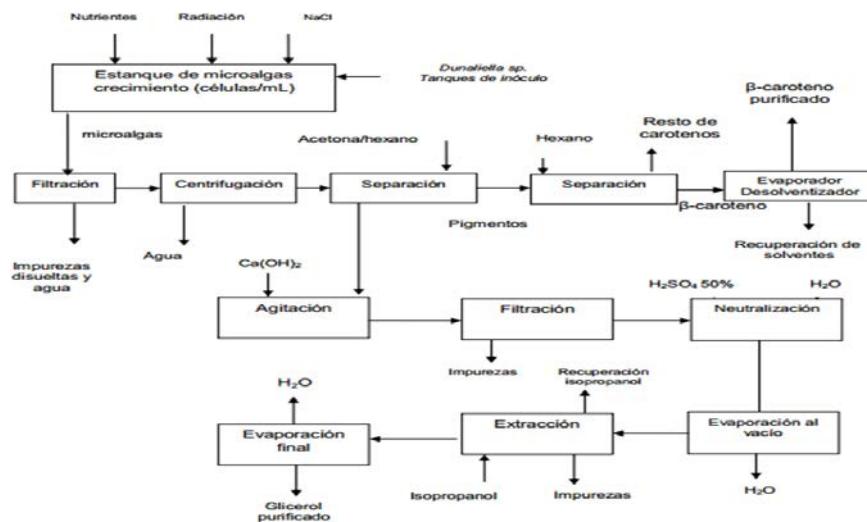


Figura 1: Esquema propuesto del proceso tecnológico para la extracción de  $\beta$ -caroteno natural y de glicerol a partir de una cepa *Dunaliella salina*.

de contar con ella, se reduciría el agotamiento de los recursos no renovables. Puede mezclarse con el gasóleo para su uso en motores e incluso sustituirlo totalmente si se adaptan estos motores convenientemente. Además, posee propiedades lubricantes que reducen el desgaste del motor y es un material seguro para su transporte [13, 14].

## 2. Desarrollo de la investigación

### 2.1. Descripción del proceso tecnológico

El flujo tecnológico a procesar de biomasa húmeda es de 2 694,74 kg para una cantidad de producto final de 78,68 kg de  $\beta$ -caroteno, 98,68 kg de biodiesel, 15,36 kg de astaxantina y 255,39 kg de glicerol. La simulación se realizó a partir de obtener un crecimiento máximo de la biomasa, a los 21 días para un ciclo, por lo que para 13 ciclos se consumirían 270 días. Esto permite alcanzar al año aproximadamente una tonelada de  $\beta$ -caroteno lo que constituía el objetivo primario de la investigación. Además, se tomó en cuenta el porcentaje que representa cada uno de los productos con relación a la biomasa seca y al porcentaje de lípidos extraídos. La fase de cultivo de la microalga no se consideró en la simulación. Se partió de tres esquemas de flujo tecnológico propuestos por Acacio [7] y Cobo [15].

El sistema propuesto para la extracción de  $\beta$ -caroteno natural y glicerol, así como para

la extracción de biodiesel y la extracción de astaxantina se muestran en Figura 1, Figura 2 y Figura 3 respectivamente.

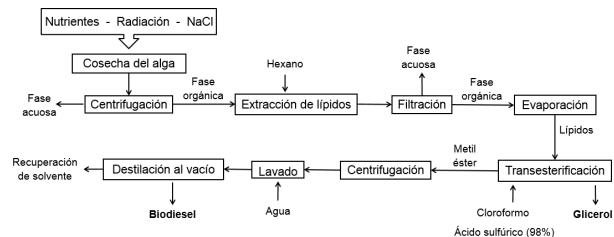


Figura 2: Esquema propuesto del proceso tecnológico para la extracción de biodiesel a partir de una cepa *Dunaliella salina*.

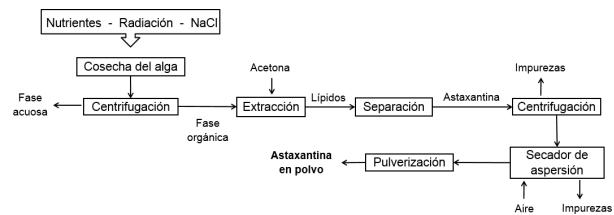


Figura 3: Esquema propuesto del proceso tecnológico para la extracción de astaxantina a partir de una cepa *Dunaliella salina*.

En los tres esquemas propuestos, el proceso se inicia con el cultivo de la especie y una vez obtenida la biomasa húmeda se filtra con el fin de eliminar la mayor cantidad de agua; luego se divide en tres líneas diferentes y se pasa a una

etapa de separación donde ocurre la extracción de los carotenoides (pigmentos y lípidos).

Para la obtención del  $\beta$ -caroteno natural se emplean como solventes el hexano y la acetona [16]. Posteriormente se realiza una extracción donde se obtiene el  $\beta$ -caroteno y por último se lleva a cabo una evaporación con el objetivo de extraer el agua de la fase acuosa y obtener el pigmento seco (Figura 1).

La obtención del biodiesel se realiza a través de la reacción de transesterificación con catálisis ácida, empleando como catalizador ácido sulfúrico al 98 % y como solvente de los ésteres monoalquílicos el cloroformo. Luego se realiza una centrifugación, se lava y finalmente se lleva a cabo una destilación al vacío con el objetivo de extraer restos de solvente y el contenido de agua, obteniendo de esta manera el biodiesel purificado [17, 15] (Figura 2).

La astaxantina se obtiene a partir de la fase orgánica (Figura 3) empleando como solvente la acetona, luego se centrifuga y con posterioridad se realiza un secado por aspersión para eliminar todo el contenido de impurezas y de agua, y obtener por último la astaxantina pulverizada [15].

La obtención de glicerol viene dada por dos partes. La primera comienza con un acondicionamiento de la mezcla (fase resultante de la extracción de carotenoides), para esto se agrega hidróxido de calcio y se enfriá desde 100°C a 50°C. Se realiza la filtración, eliminando la mayor cantidad de impurezas y luego el líquido viscoso pasa al neutralizador, donde se añade ácido sulfúrico al 50 % alcanzando la mezcla un pH entre 6-7. Se lleva a cabo una evaporación al vacío donde se concentra la mezcla y luego se procede a la extracción de glicerol empleando el isopropanol como solvente. La segunda es el resultado de la reacción de transesterificación con catálisis ácida, de la que se obtiene glicerol como producto. Por último, el glicerol producido por ambas partes se lleva a un evaporador para eliminar el contenido de agua y algunas impurezas que puedan quedar y obtenerlo en su forma purificada [18].

## 2.2. Simulación del proceso de obtención de $\beta$ -caroteno natural, biodiesel, astaxantina y glicerol a partir de una cepa de *Dunaliella salina*

Para la simulación del proceso de obtención de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel, astaxantina y glicerol a partir de una cepa de *Dunaliella salina* se empleó el programa SuperPro Designer 9.0. La simulación se realizó en modo discontinuo, donde a cada módulo seleccionado se le fijó un tiempo de carga y descarga y la cantidad de ciclos por lote, además del tiempo de proceso. También se introdujeron valores de capacidad, potencia, materias primas, costos, entre otros.

El esquema del proceso tecnológico se conformó seleccionando las operaciones que se requerían, así como los módulos correspondientes a estas. Luego de seleccionados todos los componentes que intervienen en el proceso, se introdujeron los datos de las corrientes de entrada de las materias primas. Todas las corrientes se encuentran a 25°C y 101,3 kPa. En la Tabla 1 se reporta la masa correspondiente a cada corriente.

Tabla 1: Datos de las corrientes de entrada.

Corriente	Cantidad (kg)
Biomasa húmeda	2 694,74
Biomasa seca	1 536,00
Hidróxido de calcio	106,70
Acetona	296,63
Hexano	310,17
Isopropanol	404,21
Ácido sulfúrico (50 %)	285,00
Cloroformo	585,84
Ácido sulfúrico (98 %)	146,86

## 3. Análisis y discusión de resultados

### 3.1. Resultados obtenidos a partir de la simulación

El esquema del proceso tecnológico obtenido en la simulación se presenta en la Figura 4.

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en la simulación para un ciclo y el porcentaje de error respecto a los valores experimentales.

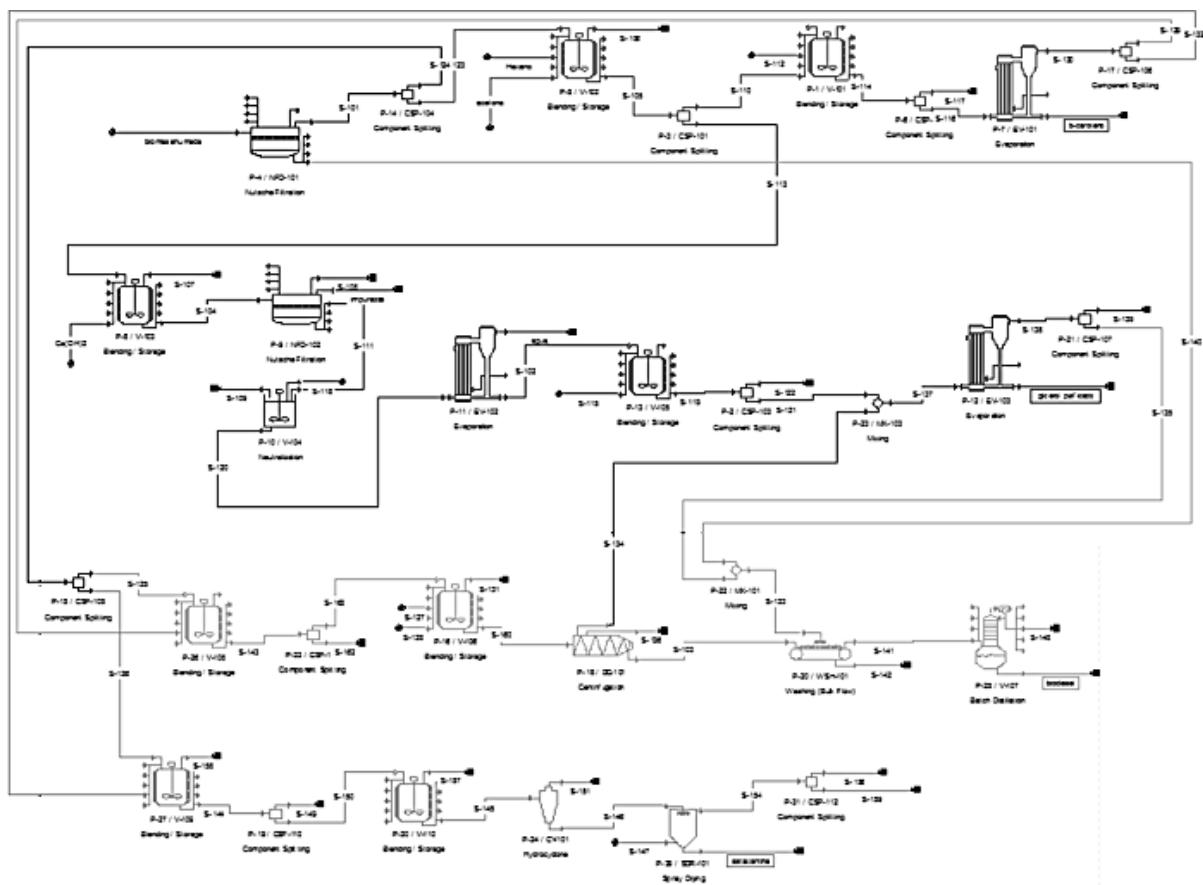


Figura 4: Esquema de la simulación para la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel, astaxantina y glicerol a partir de una cepa *Dunaliella salina*.

Comparando los valores de la Tabla 2 (experimentales y simulados), se puede decir que la simulación realizada se corresponde con las investigaciones desarrolladas con un error relativo permisible menor que el 6 % para cada uno de los elementos mostrados.

En la Figura 5, correspondiente al diagrama de Gannt, se muestra la secuencia de cada proceso, así como las operaciones involucradas en cada uno de ellos con los tiempos de carga, arranque y proceso, alcanzando un total de 17,98 h/ciclo y logrando garantizar la integridad de los tiempos debido a que se realizan procesos y operaciones de forma simultánea, contribuyendo a un ahorro de consumo energético y disminución del costo de producción asociado al proceso general.

Se realizó un gráfico (Figura 6) para analizar los tiempos de parada, espera y trabajo de los equipos empleados en el proceso de extracción, siendo el filtro (empleado en la obtención de la biomasa

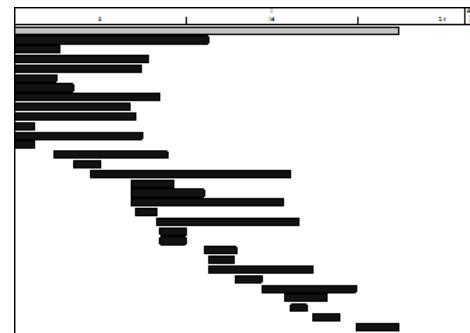


Figura 5: Diagrama de Gannt.

algal seca) y los evaporadores los que presenta la mayor fracción de tiempo ocupada, coincidiendo con los equipos que mayor costo de adquisición presentan y los mezcladores y separadores de flujo la mayor fracción de tiempo desocupada.

Se identificó como cuello de botella el proceso realizado en el evaporador (EV-102), asociado a la extracción de glicerol a partir de la fase

Tabla 2: Resultados de la simulación para un ciclo de producción y porcentaje de error respecto a los valores experimentales.

Elementos	Experimental (kg)	Simulación (kg)	Error relativo (%)
Pigmentos totales en la línea de obtención de $\beta$ -caroteno	183,24	174,08	5,20
Lípidos totales en la línea de obtención de astaxantina	105,22	101,55	3,50
Lípidos totales en la línea de obtención de biodiesel	110,24	107,64	2,40
Pigmentos totales en la línea de obtención de glicerol	355,71	337,90	5,27
Producción de biodiesel	100,34	98,68	1,68
Producción de astaxantina	14,80	15,23	2,90
Producción de $\beta$ -caroteno	77,80	78,68	1,13
Producción de glicerol	250,32	255,40	2,03

resultante de la obtención de pigmentos totales para la extracción de  $\beta$ -caroteno natural. En este proceso se emplea un tiempo de 9,33 h para concentrar la mezcla antes de realizar la separación de los pigmentos restantes con isopropanol y se inicia a las 3,58 h de comenzar la etapa de filtrado de la biomasa húmeda, para un tiempo final de 12,92 h. El tiempo que se requiere para esta operación es relativamente alto, lo que afecta de manera negativa el proceso general, influyendo directamente en el consumo energético y los costos de producción.

En la Figura 6 se identifica de forma abreviada el equipamiento utilizado. Así, NFD representa la filtración, MX representa la mezcla de corrientes (unión), EV representa la operación de un evaporador, V representa la operación de mezclado en un tanque y CSP representa la separación (divisor) de corrientes. El número que acompaña a cada equipo se corresponde con el de la Figura 4.

Un análisis medioambiental de los desechos acuosos y orgánicos que se generan en los procesos y las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, demuestran la necesidad de recuperar los solventes asociados a cada una de las

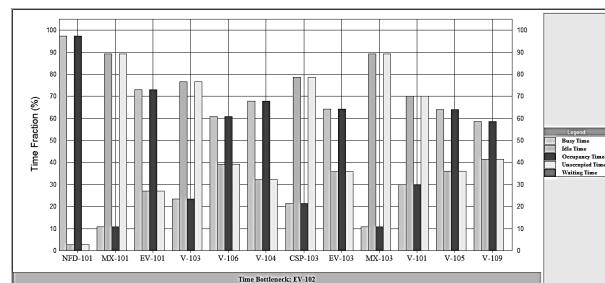


Figura 6: Gráfica de fracciones de tiempo del equipamiento.

extracciones realizadas en los procesos (hexano, isopropanol, cloroformo y acetona), debido a que la reutilización de estos podría disminuir los daños desde el punto de vista medioambiental y los costos del proceso.

El índice total de desechos por materia prima es de 0,85, con un índice de desechos acuosos y orgánicos de 0,40 y 0,44 respectivamente y 0,01 para las emisiones. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos de este análisis.

Tabla 3: Total de desechos acuosos, orgánicos y las emisiones de gases contaminantes.

Componente	kg/ciclo	kg/año	%
Acetona	2,010	1 702	0,04
Hidróxido de calcio	0,001	1	0,00
Caroteno	95,386	80 792	2,10
Sulfato de calcio	196,062,	166 064	4,32
Cloroformo	365,453	309 539	8,05
Glicerina	53,420	45 247	1,18
Hexano	310,170	262 714	6,83
Isopropanol	942,000	797 874	20,76
Pigmentos	23,652,	20 033	0,52
Ácido sulfúrico	145,175	122 963	3,20
Restos	1 049,114	888 599	23,12
Oxígeno	1,103	934	0,02
Nitrógeno	3,634	3 078	0,08
Agua	1 351,183	1 144 426	29,77
Total	4 538,332	3 843 967	100

### 3.2. Análisis económico

Para el cálculo del costo de inversión se tuvo en cuenta el costo de adquisición del equipamiento tecnológico, considerando los parámetros característicos de los equipos y utilizando los indicadores que aparecen incorporados en SuperPro Designer 9.0 y que se adecuan a los reportados por Peters [19]. Los egresos se calcularon a

partir del balance de materiales considerando las materias primas requeridas ( $H_2SO_4$ , isopropanol,  $Ca(OH)_2$ , hexano, acetona, cloroformo) y los servicios auxiliares (agua, electricidad) y los ingresos se calcularon a partir de la posibilidad de vender el  $\beta$ -caroteno natural, la astaxantina, el biodiesel y el glicerol obtenido. Se utilizó una tasa de interés del 12 %, una tasa impositiva del 30 %, todo esto para un tiempo de vida económica de 5 años.

Caso base: obtención de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel, astaxantina y glicerol.

En la Tabla 4 se muestra el costo de adquisición del equipamiento tecnológico (CAET) para la obtención de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel, astaxantina y glicerol.

Las Tablas 5, 6 y 7 muestran los egresos, ingresos e indicadores económicos para el caso base.

Tabla 4: Costos del equipamiento tecnológico.

Módulos	Cant	Capacidad	Costo unitario (\$/unidad)	Costo (\$)
Filtro Nutche	2	14,34 m <sup>2</sup>	340 000	680 000
		2 m <sup>3</sup>	217 000	868 000
Tanque de mezclado	8	1 m <sup>3</sup>	209 000	627 000
		10 m <sup>3</sup>	276 000	276 000
		25,06 m <sup>2</sup>	182 000	182 000
Evaporador kettle	3	66,33 m <sup>2</sup>	296 000	296 000
		111,00m <sup>2</sup>	420 000	420 000
Destilador al vacío	1	500 L	548 000	548 000
Centrífuga	1	1 100 L/h	288 000	288 000
Hidrociclón	1	6 L/h	3 000	3 000
Lavadora	1	1 000 kg/h	-	-
Secador spray	1	1 L	111 000	111 000
Separador de componentes	10	600-1 600 kg/h	-	-
Mezclador de componentes	2	1 100-1 700 kg/h	-	-
Total			2 925 000	4 334 000

Como se aprecia los indicadores económicos son favorables de donde es posible la producción combinada de estos cuatro productos.

Para conocer si esta resultaba la mejor variante desde el punto de vista económico se analizaron siete casos de estudio a partir el caso base.

*Caso de estudio 1.* Obtención de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina y biodiesel.

Tabla 5: Egresos asociados a la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol.

Materiales	Costo unitario (\$/unidad)	Cantidad anual	Costo anual (\$/año)	%
Biomasa	0,26	1 300 994	338 258	3,2
Cloroformo	1,01	496 208	501 169	4,8
Agua	0,19	981 451	186 476	1,8
Hexano	4,46	262 714	1 171 704	11,2
Acetona	3,10	251 246	778 861	7,5
Ácido sulfúrico (50 %)	7,92	241 395	1 911 848	18,3
Ácido sulfúrico (98 %)	7,92	124 390	985 172	9,4
Isopropanol	5,60	797 874	4 468 094	42,8
Hidróxido de calcio	1,18	90 375	106 642	1,0
Aire	-	1 701	-	-
Total			10 448 224	100
Electricidad	83 352,50 \$/año	833 525 kW-h/año		

Tabla 6: Ingresos por ventas asociados a la extracción  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol.

Elemento	Cantidad (kg/año)	Precio unitario (\$/kg)	Venta (\$/año)
$\beta$ -caroteno	66 639	750	49 979 173
Astaxantina	13 011	900	11 709 527
Biodiesel	83 583	10	835 832
Glicerol	216 320	1	216 320
Total			62 740 851

Tabla 7: Indicadores económicos asociados a la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol.

Indicador	Valor
Costo de inversión	42 776 000 \$
Valor actual neto (VAN con 12 % de tasa de interés)	109 349 000 \$
Tasa interna de rendimiento (TIR)	45,39 %
Plazo de recuperación del capital (PRC)	1,41 años
Retorno sobre la inversión (RSI)	71,01 %

*Caso de estudio 2.* Obtención de  $\beta$ -caroteno natural y astaxantina.

*Caso de estudio 3.* Obtención de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina y glicerol.

*Caso de estudio 4.* Obtención de  $\beta$ -caroteno natural y biodiesel.

*Caso de estudio 5.* Obtención de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel y glicerol.

*Caso de estudio 6.* Obtención de astaxantina y biodiesel.

*Caso de estudio 7.* Obtención de astaxantina, biodiesel y glicerol.

Para cada caso de estudio (CE) y siguiendo el procedimiento presentado para el caso base, se obtuvieron los resultados de la Tabla 8.

Tabla 8: Indicadores económicos de cada alternativa y del caso base.

	CE-1	CE-2	CE-3
CAET \$	2 750 000	1 480 000	3 064 000
Egresos \$	4 138 729	2 604 415	9 034 916
Ingresos \$	64 222 364	63 436 000	61 709 992
Inversión \$	28 274 000	18 026 000	32 535 000
VAN \$	161 923 000	182 956 000	129 205 000
TIR %	73,2	103,2	58,83
PRC años	0,75	0,45	1,01
RSI %	134,12	221,94	99,07
	CE-4	CE-5	CE-6
CAET \$	2 218 000	3 797 000	1 837 000
Egresos \$	4 129 788	10 522 875	4 828 593
Ingresos \$	51 194 869	51 031 324	12 886 024
Inversión \$	22 730 000	37 264 000	21 618 000
VAN \$	129 929 000	78 362 000	-5 891 000
TIR %	73,2	40,55	-
PRC años	0,75	1,61	-
RSI %	133,81	61,97	-
	CE-7	Caso base	
CAET \$	3 914 000	4 334 000	
Egresos \$	10 736 106	10 531 579	
Ingresos \$	12 761 679	62 740 851	
Inversión \$	37 650 000	42 776 000	
VAN \$	-72 986 000	109 349 000	
TIR %	-	45,39	
PRC años	-	1,41	
(RSI %)		71,01	

CE-*n*: caso de estudio *n*.

Los resultados de la Tabla 8 permiten seleccionar cuál de las alternativas propuestas es la más conveniente a emplear, ya que no todas son económicamente ventajosas. Si se toman en cuenta los indicadores del VAN y la inversión, el segundo caso de estudio sería la mejor alternativa, sin embargo, esta presenta una TIR muy elevada, por la gran diferencia que existe entre ganancia e inversión y el corto plazo de recuperación del

capital. Por tanto, la alternativa seleccionada es la de producir  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina y biodiesel (CE-1) con un valor de TIR mayor que la tasa de interés, para un PRC menor en comparación con las otras alternativas.

Se puede observar cómo las alternativas que tienen glicerol como producto final (caso base y casos de estudio 3 y 5) aunque factibles, tiene los mayores PRC y menores RSI, lo que está asociado al bajo porcentaje de extracción asociado al procedimiento propuesto en la literatura para la obtención del glicerol.

### 3.3. Análisis de sensibilidad

Con el objetivo de profundizar en el análisis económico de la alternativa de mayor factibilidad se realizó un análisis de sensibilidad. Como variable independiente se seleccionó el porcentaje de extracción de  $\beta$ -caroteno natural (40 %, 45 % y 50 %), astaxantina (5 %, 10 % y 15 %) y biodiesel (25 %, 30 % y 35 %) y como variables dependientes el VAN y los ingresos totales. En la Figura 7 se muestra la relación que existe entre las variables dependientes y las independientes.

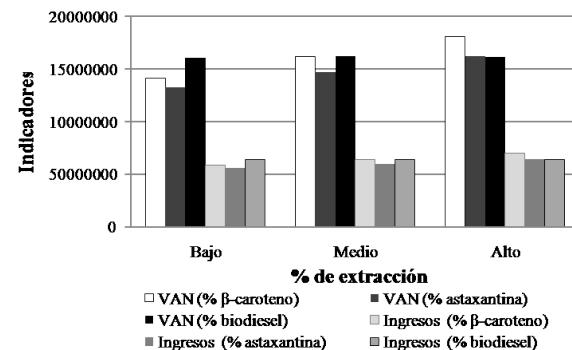


Figura 7: Gráfico del análisis de sensibilidad.

Se observa que las dos variables dependientes son directamente proporcionales a las variaciones de los porcentajes de extracción en el caso del  $\beta$ -caroteno natural y de la astaxantina, ambas presentan un comportamiento lineal, siendo el indicador del VAN el que presenta una mayor sensibilidad a estos cambios debido a que tiene mayor pendiente. Sin embargo, para el caso del biodiesel, cambios en el porcentaje de extracción

no influyen ni en el valor del VAN ni en los ingresos.

Para el caso de estudio seleccionado, la posibilidad de obtener solamente  $\beta$ -caroteno natural y biodiesel, manteniéndose parada la línea de obtención de astaxantina, resulta económicamente ventajosa, con una ganancia que equivale a 52 194 869 \$ para un costo de inversión de 28 274 000 \$.

#### 4. Conclusiones

De la simulación de los procesos de extracción de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel, astaxantina y glicerol a partir de la microalga *Dunaliella salina* se obtuvo como resultado: 78,68 kg/ciclo de  $\beta$ -caroteno natural, con un error relativo de 1,13 %, 97,86 kg/ciclo de biodiesel con un error relativo de 2,50 %, 15,23 kg/ciclo de astaxantina con un error relativo de 2,90 % y 255,40 kg/ciclo de glicerol con un error relativo de 2,03 % con respecto a los valores hallados de forma experimental.

De las alternativas económicas evaluadas se seleccionó como la más rentable aquella en la que se produce  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel y astaxantina.

El análisis económico de la alternativa de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel y astaxantina tiene como indicadores: un VAN de 161 923 000 \$, una TIR de 73,20 %, un RSI de 134,12 %, para 0,75 años de PRC.

El análisis de sensibilidad arroja que el porcentaje de extracción de  $\beta$ -caroteno natural y de astaxantina influyen en el VAN y en los ingresos, pero mayormente en el VAN. Sin embargo, cambios en el porcentaje de extracción de biodiesel no influyen ni en el valor del VAN ni en los ingresos.

#### Referencias

- [1] Indira Priyadarshani and Biswajit Rath. Commercial and industrial applications of micro algae – a review. *Journal of Algal Biomass Utilization*, 3(4):89–100, 2012.
- [2] Virginie Mimouni, Lionel Ullmann, Virginie Pasquet, Marie Mathieu, Laurent Picot, Gael Bougaran, Jean-Paul Cadoret, Annick Morant-Manceau, and Benoit Schoefs. The potential of microalgae for the production of bioactive molecules of pharmaceutical interest. *Current pharmaceutical biotechnology*, 13(15):2733–2750, 2012.
- [3] Niels-Henrik Norsker, Maria J Barbosa, Marian H Vermuë, and René H Wijffels. Microalgal production—a close look at the economics. *Biotechnology advances*, 29(1):24–27, 2011.
- [4] Ami Ben-Amotz, Jürgen E.W. Polle, and D.V. Subba Rao, editors. *The alga Dunaliella : biodiversity, physiology, genomics and biotechnology*. CRC Press, 2009.
- [5] Miguel Guevara, César Lodeiros, Olga Gómez, Nathalie Lemus, Paulino Núñez, Lolymar Romero, Aléikar Vásquez y Néstor Rosales. Carotenogénesis de cinco cepas del alga dunaliella sp.(chlorophyceae) aisladas de lagunas hipersalinas de Venezuela. *Revista de biología tropical*, 53(3-4):331–337, 2005.
- [6] Juan Jacobo Jaramillo Obando. Evaluacion tecnoeconómica de la produccion de biocombustibles a partir de microalgas. Tesis de Maestría, Maestría en Ingeniería-Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia, 2011.
- [7] Noel Acacio Chirino. Desarrollo de un procedimiento para la extracción de  $\beta$ -caroteno y glicerol a partir de dunaliella sp. en la salina las cumaraguas. Tesis de Maestría, Facultad De Química, Universidad de Camagüey Ignacio Agramonte Loynaz, Cuba, 2014.
- [8] F. Rodríguez. Aplicaciones del  $\beta$ -caroteno y el glicerol en la industria. In *IV Congreso Iberoamericano Virtual de Acuicultura (CIVA)*, España, 2006.
- [9] J. G. Naim. *Solutions, emulsions, suspensions and extractives. Remington's pharmaceutical sciences*. Editorial Científico-Técnica, La Habana, 1991.
- [10] Martin Guerin, Mark E Huntley, and Miguel Olaizola. Haematococcus astaxanthin: applications for human health and nutrition. *Trends in Biotechnology*, 21(5):210 – 216, 2003.
- [11] Yousry M. A. Naguib. Antioxidant activities of astaxanthin and related carotenoids. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(4):1150–1154, 2000.
- [12] Raúl Ignacio Aravena Contreras. Extracción de astaxantina de haematococcus pluvialis usando  $CO_2$  supercrítico. Tesis de Maestría, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile, 2011.
- [13] A Garibay-Hernández, R Vázquez-Duhalt, M d Sánchez Saavedra, L Serrano Carreón, and A Martínez Jiménez. Biodiesel a partir de microalgas. *BioTecnología*, 13(3):38–61, 2009.
- [14] A. Robles-Medina, P. A. González-Moreno, L. Esteban-Cerdán, and E. Molina-Grima. Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. *Biotechnology Advances*, 27(4):398 – 408, 2009.
- [15] J. Cobo. Viabilidad de la implementación de sistemas de producción de aceites con microalgas marinas. Trabajo Especial de Grado, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, Cuba, 2012.

- [16] Noel J. Acacio-Chirino, Lourdes M Zumalacárregui-de Cárdenas, Johemar C Almera-Medina, Dilia M Barreno-Medina, Rosa A Betancourt-Betancourt, Rafmery L Colina-Luchón, and José A Araujo-Blanco. Desarrollo de un procedimiento para la extracción de  $\beta$ -caroteno y glicerol a partir de la microalga *dunaliella* sp. en la salina las cumaraguas. *Revista Cubana de Química*, 25(2):214–228, 2013.
- [17] Marcelo G. Montes D’Oca, Carolina V. Viégas, Juliana S. Lemões, Eriksen K. Miyasaki, Joaquín A. Morón-Villarreyes, Ednei G. Primel, and Paulo C. Abreu. Production of fames from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of the chlorella pyrenoidosa. *Biomass and Bioenergy*, 35(4):1533 – 1538, 2011. Socioeconomic Dimensions of US Bioenergy.
- [18] Lisethy Hernández Nazario, María Magdalena Quintana Cabrales y Humberto Joaquín Morris Quevedo. Obtención de glicerol a partir de la microalga *dunaliella* salina. *Revista Cubana de Farmacia*, 34(2):134–137, 2000.
- [19] Max Peters, Klaus D. Timmerhaus, and Ronald E. West. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill, New York, 5th edition, 2003.

# Evaluation of the influence of barium chloride on the concentration of caustic soda in the bottle washing process for beer and malt packaging

Cristina De Sousa\*, Adriana Tovar, Norbelis Castillo, Angelina Correia

*Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo.*

---

## Abstract.-

The objective of this research is to evaluate the influence of barium chloride ( $\text{BaCl}_2$ ) on the determination of concentration of caustic soda ( $\text{NaOH}$ ) used as a washing solution of returnable bottles for beer and malt packaging; for which a cause-effect diagram was made, identifying as influential variables: the temperature of the  $\text{NaOH}$  titrated aliquot, the concentration of carbonate ions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) and the incorporation of  $\text{BaCl}_2$  to precipitate those ions. Through statistical software, Minitab 16, experimental designs (DOE) of factorial type  $2^k$  ( $2^2$  and  $2^3$ ) and variance analysis (ANOVA) were executed, which showed the influence of  $\text{BaCl}_2$  in the determination of  $\text{NaOH}$  concentrations. Finally, the possibility of replacing  $\text{BaCl}_2$  by  $\text{CaCl}_2$  was studied, but this did not present an acceptable behavior, only generating as a proposal: the reduction of  $\text{BaCl}_2$  consumption and as an additional achievement in research, the option of changing the indicator used in the complete titration by methyl orange in order to reduce the costs associated with its purchase.

**Keywords:** carbonate; barium chloride; precipitation; caustic soda; titration.

## Evaluación de la influencia del cloruro de bario en la concentración de la soda cáustica en el proceso de lavado de botellas para el envasado de cerveza y malta

### Resumen.-

El objetivo de la investigación consiste en evaluar la influencia del cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) en la determinación de la concentración de la soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ) utilizada como solución de lavado de botellas retornables para el envasado de cerveza y malta; para lo cual se realizó un diagrama de causa y efecto identificándose como variables influyentes: la temperatura de la alícuota de  $\text{NaOH}$  titulada, la concentración de iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y la incorporación del  $\text{BaCl}_2$  para precipitar dichos iones. Mediante el software estadístico, Minitab 16, se ejecutaron diseños de experimentos (DOE) de tipo factorial  $2^k$  ( $2^2$  y  $2^3$ ) y análisis de varianzas (ANOVA), que evidenciaron la influencia del  $\text{BaCl}_2$  en la determinación de las concentraciones de  $\text{NaOH}$ . Finalmente, se trabajó la posibilidad de sustituir el  $\text{BaCl}_2$  por  $\text{CaCl}_2$ , pero este último no presentó un comportamiento aceptable, generándose como propuesta: la reducción del consumo del  $\text{BaCl}_2$  y como logro adicional en la investigación, la opción de cambiar el indicador utilizado en la titulación por naranja de metilo a fin de disminuir los costos asociados a la compra del actual indicador.

**Palabras clave:** carbonato; cloruro de bario; precipitación; soda cáustica; titulación.

Recibido: junio 2017

Aceptado: agosto 2017

### 1. Introducción

Las industrias procesadoras de bebidas carbonatadas envasadas en botellas de vidrio retornables requieren de un funcionamiento óptimo de

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: cdesousa@uc.edu.ve (Cristina De Sousa)

las máquinas lavadoras de dichas botellas para garantizarle al consumidor calidad del producto adquirido. Es así como se establecen variables de control que permiten verificar el correcto funcionamiento de estos equipos, donde destaca la concentración de la soda cáustica (NaOH) en los tanques de lavado.

Las botellas que retornan a la planta se reciben en camiones, ordenadas en paletas con gavetas, y se trasladan en montacargas al depaletizador. En la desembaladora se separan las botellas de las gavetas y se colocan vía a la lavadora correspondiente por medio de bandas transportadoras. Seguidamente, las botellas circulan por varias etapas de limpieza dentro de la lavadora: pre-lavado, lavado y post-lavado; al salir, son examinadas por un inspector electrónico de botellas vacías que verifica que se encuentren totalmente limpias, sin objetos internos, líquido residual o suciedad extrema, para su posterior llenado.

Cada lavadora de botellas posee de diez a doce tanques para las etapas de limpieza. En la etapa de pre-lavado, las botellas se pre-remojan y se pre-rocián con agua recirculada del post-lavado, ocasionando el desprendimiento del etiquetado de aquellas no pirograbadas, retirando residuos del rotulado y otras suciedades. En el lavado, las botellas atraviesan cinco tanques (interconectados por rebose y a varias temperaturas) con soda cáustica mediante ciclos de inmersión y de inyección a presión de la misma, para quitar completamente los restos de suciedad y de etiquetas. Por último, en la etapa de post-lavado las botellas son enjuagadas con agua caliente y suave para liberarlas de restos de solución alcalina.

La soda cáustica almacenada en los tanques de lavado es soda cáustica recuperada, la cual tiene un período útil de sesenta (60) días en las lavadoras de botellas pirograbadas y de treinta (30) días en las de botellas con etiquetas; conforme transcurre este periodo, aumenta su turbidez y se satura con suciedad, de tal forma que debe ser nuevamente recuperada mediante tratamientos físicos y químicos. La principal especie contaminante es el carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), este proviene de la reacción de la soda cáustica con el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) del ambiente [1]. La concentración

de la soda cáustica en los tanques de lavado es una variable de control, pues debido a que esta tiene un poder atacante sobre el vidrio no es recomendable utilizar concentraciones altas, el ataque ha de ser solo superficial, de modo que se retiren las impurezas de las botellas; además, para el agua en el post-lavado es más fácil retirar soda cáustica de concentración baja y poder asegurar que el producto a almacenar no contendrá trazas perjudiciales de ella. Con este propósito, la concentración de NaOH en los tanques se ubica en un rango comprendido entre 0,5 y 2,6 %p/p [2].

La concentración de la soda caustica se determina mediante una titulación con ácido clorhídrico (HCl) y fenolftaleína como indicador, el cual cambia su color de rosado intenso a incoloro cuando el ácido neutraliza la base [1]. El cloruro de bario ( $BaCl_2$ ) también forma parte en esta titulación y tiene por objeto precipitar los carbonatos como carbonato de bario ( $BaCO_3$ ), aunque durante la misma, surge un inconveniente al utilizarlo, pues cuando las lavadoras están operando con botellas pirograbadas la influencia que tiene la presencia del reactivo no es apreciable en la concentración obtenida; no obstante, según observaciones del personal encargado, la adición de  $BaCl_2$  en la soda cáustica proveniente de lavadoras de botellas con etiquetas, suele provocar notorias diferencias de resultados en la titulación. En ocasiones las titulaciones se efectúan sin este, tanto por las restricciones legales en la adquisición de productos químicos como a lo costoso que es el reactivo y la influencia poco considerable que posee su adición en la obtención de la concentración. En vista de la situación con respecto a la adición de  $BaCl_2$  para las titulaciones de soda cáustica en el proceso de lavado, surge la necesidad de evaluar la influencia de este reactivo en el resultado de la concentración obtenida, determinar la importancia de su utilización y la posibilidad de modificar, sustituir o anular su incorporación. Demostrar que se puede prescindir o disminuir el uso del  $BaCl_2$  permite el ahorro de dinero en la compra del reactivo y una mejora en el método de estimación de la concentración de la soda cáustica.

## 2. metodología

### 2.1. Diagnóstico del lavado de botellas retornables

Para realizar el diagnóstico del lavado de botellas retornables, se realizó la observación del proceso, obteniéndose la información de la forma en que se desarrolla el mismo. Luego se seleccionaron los trenes, y se centró la investigación según los criterios: tipo de producto que procesa (botellas con etiqueta y botellas pirograbadas) y tipo de lavadora (marca). Posteriormente se determinó la concentración de la soda caustica utilizada en el lavado de las botellas, para lo cual se tomó una alícuota de 10 mL, se agregó 3ml de BaCl<sub>2</sub> (20 %p/p), para precipitar los carbonatos presentes, y usando fenolftaleína como indicador, obteniéndose la concentración de NaOH según la ecuación (1):

$$\%p/p_{\text{NaOH}} = ZV_{\text{HCl}} \quad (1)$$

dónde la ecuación (2) según [3]:

$$Z = \frac{PM_{\text{NaOH}}N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}10} \quad (2)$$

Dónde: PM<sub>NaOH</sub> (g/mol) = 40, N<sub>HCl</sub> = 2,5 eq/L, V<sub>NaOH</sub> (mL) = 10 y 10 = factor de conversión de 1 L a 100 mL, por lo tanto Z=1

Finalmente se observaron e identificaron las variables que podían afectar la titulación, realizándose un diagrama de causa-efecto, el cual consiste en una representación gráfica sencilla en la que puede verse de manera relacional las causas y efectos del problema a analizar [4], siendo las categorías propuestas: mano de obra, maquinaria, materiales, método, medición y medio ambiente.

### 2.2. Efecto de la incorporación de cloruro de bario en la titulación de la soda caustica

Se utilizó el diseño factorial completo 2<sup>k</sup> como estrategia experimental [4, 5]. Del desarrollo del paso anterior se obtuvieron los factores más influyentes en el proceso y sus respectivos niveles, los cuales se muestran en la Tabla 1, resultando el diseño de experimentos de tipo 2<sup>3</sup>. Este DOE se realizó a dos concentraciones de NaOH

- alta: valores > 2,6 %p/p y
- baja: valores < 2 %p/p

siendo el intervalo (2-2,6) %p/p, la especificación establecida por la Gerencia de Calidad para que operen las lavadoras de botellas.

El software estadístico Minitab 16 (licencia autorizada para la empresa) se encargó de realizar las combinaciones posibles entre los factores y los niveles en estudio para obtener las corridas a ejecutar, las cuales fueron 16, correspondientes a dos repeticiones por cada uno de los ocho tratamientos. Como se trata de 16 corridas, se dispuso de 16 alícuotas de 10 mL de soda cáustica en recipientes identificados y se procedió a la aleatorización de las mismas y de los tratamientos mediante el sorteo de papeles rotulados con la identificación de los 16 recipientes y los 16 tratamientos. Para este DOE, las hipótesis estadísticas que se plantearon fueron: H<sub>0</sub>: el factor no es significativo en el modelo y H<sub>a</sub>: el factor es significativo en el modelo [6].

Tabla 1: Factores y niveles del diseño factorial en el efecto de la incorporación de BaCl<sub>2</sub> en la titulación del NaOH.

Factores	Niveles	Tipo de variable
(1)	Bajo: Desincorporación del BaCl <sub>2</sub> Alto: Incorporación del BaCl <sub>2</sub>	Cualitativa
(2)	Bajo: Concentraciones < 0,6 %p/p Alto: Concentraciones > 0,6 %p/p	Cuantitativa
(3)	Bajo: T = 22°C Alto: T = 80 °C	Cuantitativa

- (1) Adición del BaCl<sub>2</sub>  
(2) Concentración de Carbonato  
(3) Temperatura

El procedimiento utilizado por la empresa para determinar la concentración de la soda cáustica es el que utiliza entre sus reactivos el BaCl<sub>2</sub>, como este paso de la metodología busca determinar el efecto de esta sustancia en la titulación, de alguna manera se debe tener una solución de soda cáustica a la que se le conozca con certeza la concentración que posee sin tener que utilizar BaCl<sub>2</sub>, a fin de desarrollar el diseño de experimentos con una solución patrón para verificar los resultados que se obtengan basándose en este valor conocido

y realizar todos los análisis y discusiones correspondientes. Esta solución patrón fue soda cáustica extraída de las lavadoras de botella en estudio, y su concentración real de iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) e iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) se conoció utilizando la metodología de determinación de carbonato en hidróxido de sodio, también llamada titulación por medio del método de los dos indicadores. La concentración de  $\text{NaOH}$  presente en la solución de soda cáustica se calculó según la ecuación (3).

$$\%_{\text{NaOH}} = (2f - m)0,4 \quad (3)$$

Dónde:  $f$  y  $m$  son los mililitros de  $\text{HCl}$  consumidos en las dos titulaciones realizadas; y la concentración de carbonatos presente en la solución de soda caustica, se calculó según la ecuación (4):

$$\%_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (2f - m)0,53 \quad (4)$$

La alcalinidad  $f$ , es una medida de cantidades titulables de hidróxido y la mitad del carbonato, determinado por el consumo de  $\text{HCl}$  hasta el cambio de color (de rosado a incoloro) del indicador fenolftaleína. La alcalinidad  $m$  es una medida de cantidades titulables de hidróxido y carbonato, determinado por el consumo total de  $\text{HCl}$  hasta el cambio de color del indicador mixto [3].

Al conocer por medio de la metodología anterior la concentración real que poseía la solución de soda cáustica seleccionada para el diseño de experimentos, se determinó la concentración de las muestras utilizando la metodología de titulación volumétrica que fue mencionada en 2.1 (calculada según ecuación (1)), tomando en cuenta el tratamiento asignado por Minitab, con el propósito de verificar el efecto que tiene la incorporación de  $\text{BaCl}_2$  en la titulación.

### 2.3. Determinación de la cantidad y concentración de cloruro de bario para precipitar los carbonatos presentes en la soda cáustica

Haciendo uso de la constante del producto de solubilidad (Kps) [7] y las reacciones químicas involucradas [1, 8], se pudo conocer la concentración y la cantidad mínima de  $\text{BaCl}_2$  que debe agregarse a la alícuota de la solución alcalina

antes de ser titulada, con el fin de precipitar los carbonatos presentes en la soda cáustica. Se empleó como herramienta metodológica el diseño de experimentos de tipo factorial  $2^2$ , y se seleccionaron los parámetros intrínsecos del método (número de diseños de experimentos, factores, niveles, tratamientos, réplicas, variables dependientes e independientes, aleatorización de los tratamientos y muestras) [9, 10]. La Tabla 2, muestra los factores y niveles de este DOE.

Tabla 2: Factores y niveles del diseño factorial  $2^2$ .

Factores	Niveles
Concentración $\text{BaCl}_2$	Bajo = 5 %p/v Alto = 30 %p/v
Volumen $\text{BaCl}_2$	Bajo = 1 mL Alto = 5 mL

Al realizar los diseños de experimentos, se obtienen los gráficos “optimizadores de la respuesta” que indican cantidades recomendadas de  $\text{BaCl}_2$  que se deben adicionar, donde se suministró el valor deseado de la variable dependiente y se obtuvo un gráfico que señala el valor más adecuado que debe tener la variable independiente para lograr la respuesta buscada. Teniendo las cantidades más adecuadas de las variables independientes que intervienen en el sistema, se realizó una validación de estos resultados, por medio del análisis de varianza (ANOVA) [11], el cual es ejecutado por Minitab 16. Se definió como factor implicado el método de titulación aplicado, dichos métodos utilizados en el análisis fueron:

- la titulación usando los dos indicadores para determinar la concentración real de la solución
- las titulaciones tal como se realizan originalmente en la empresa, con fenolftaleína como indicador y adicionando  $\text{BaCl}_2$
- las titulaciones con fenolftaleína como indicador e incorporando las cantidades recomendadas y optimizadas del  $\text{BaCl}_2$

Luego de confirmar que los resultados optimizados eran válidos, se aplicó el procedimiento para emplear la herramienta metodológica de diseño de experimentos de tipo factorial 2<sup>2</sup>, utilizando ahora las nuevas cantidades de cloruro de bario en la titulación de soda cáustica proveniente de las dos marcas de lavadoras de botellas existentes en la planta.

#### 2.4. Influencia del etiquetado de las botellas en el aumento de carbonatos en la soda cáustica

Para comprobar la influencia del etiquetado en el aumento de los carbonatos, se llevaron a cabo las valoraciones de soda cáustica durante un periodo aproximado de 50 días para el tren 10 (lavadora Krones con etiquetas), mientras que para el tren 15 (lavadora Krones sin etiquetas) el estudio se efectuó en 100 días. A pesar de que el periodo de operación de la soda cáustica para el tren 10 es de 30 días, la recuperación fue llevada a cabo después del día 51, de igual forma para el tren 15, el número de días de operación establecido es de 60 días, sin embargo la recuperación se efectuó en el día 105. Por cada tanque se ejecutaron 3 valoraciones: la primera aplicando el método de los dos indicadores, la segunda hasta el viraje de la fenolftaleína en presencia de BaCl<sub>2</sub> y la tercera hasta el viraje de la fenolftaleína pero en ausencia de BaCl<sub>2</sub>.

De los datos relevantes de las lavadoras (paso 2.1, diagnostico), se extrajo la cantidad de botellas por minuto y el tipo de producto que procesa la lavadora de los trenes 10 y 15. Para las que operan con etiquetas, se relaciona el número de botellas procesadas con las etiquetas retiradas y se tiene un estimado de la cantidad de residuos que ingresan en la lavadora, de acuerdo a la ecuación (5) [12].

$$E_t = V_a P_e \quad (5)$$

Dónde:

$E_t$  : Flujo de residuos de etiquetas (g/min),

$V_a$  : Velocidad actual de la máquina en botellas por minutos (botellas/min) y

$P_e$  : Peso de la etiqueta en la botella (g/botella).

#### 2.5. Estimación de la relación costo-beneficio en la modificación de la cantidad, sustitución o eliminación del cloruro de bario utilizado en las valoraciones

Cuando se obtuvo la nueva cantidad de BaCl<sub>2</sub> propuesta y la cantidad utilizada actualmente, se calculó el presupuesto mensual que se invierte y el que se invertiría con el uso del reactivo en la titulación, tomando en cuenta los elementos que intervienen en el costo generado. Para ello se hace uso de las ecuaciones mostradas a continuación:

$$V_{mensual} = V_{titulación} Fc_1$$

Dónde:

$V_{mensual}$ : Volumen mensual gastado (mL),

$V_{titulación}$ : Volumen usado en cada titulación (mL)

$Fc_1$ : Factor de conversión para transformar el volumen utilizado en cada valoración al volumen mensual.

$$Fc_1 = \left[ 1 \left( \frac{titulacion}{tanque} \right) 5 \left( \frac{tanque}{lavadora} \right) 11 \left( \frac{lavadora}{turno} \right) \right. \\ \left. 2 \left( \frac{turnos}{dia} \right) 5 \left( \frac{dia}{semana} \right) 4 \left( \frac{semana}{mes} \right) \right]$$

La masa de reactivo requerida mensual se determina utilizando la ecuación (6).

$$P_{mensual} = V_{mensual} C_{propuesta} \quad (6)$$

Dónde:  $P_{mensual}$ : cantidad mensual gastado del reactivo en las titulaciones (g/mes)

$C_{actualpropuesta}$ : concentración de reactivo utilizada (%p/v)

El costo mensual se calcula utilizando la ecuación (7).

$$C_{mensual} = P_{mensual} Precio \quad (7)$$

Dónde:

$C_{mensual}$ : costo de la cantidad mensualmente gastada del reactivo (Bs/mes)

$Precio$ : costo del compuesto (Bs/g)

Debido a los inconvenientes para la adquisición del BaCl<sub>2</sub>, se propuso la idea de sustituir esta sustancia en el método de titulación por uno o varios compuestos similares que igualmente logren precipitar los carbonatos presentes en la

soda cáustica. Para lo cual se realizó una matriz de selección [4], tomando en cuenta los siguientes criterios de evaluación:

- Kps pequeño, para garantizar que la sal sea menos soluble;
- peso molecular alto, mientras más alto sea el peso del compuesto o del catión se obtendrá un precipitado con mejores propiedades;
- Costo, variable de suma importancia, ya que si un compuesto posee un costo muy elevado no es recomendable su compra;
- Disponibilidad, el compuesto elegido debería ser de fácil acceso para la compra y tener un mercado estable.

Por medio del análisis de los resultados de la matriz de selección se evaluó la existencia de un compuesto que pueda servir como sustituto del  $\text{BaCl}_2$  y de la igual forma se determinó el presupuesto mensual que se invertiría con el uso del compuesto sustituto. Una vez realizada dicha evaluación, se estableció como punto de interés el costo mensual que conduciría la posible modificación o sustitución del  $\text{BaCl}_2$  utilizado en las valoraciones.

## 2.6. Redefinición de la metodología para la determinación de la concentración de la soda cáustica

Una vez seleccionado el compuesto sustituto del  $\text{BaCl}_2$  en el método de titulación, se comprobó su comportamiento en la determinación de la concentración de soluciones de soda cáustica. Para esto se usó nuevamente la herramienta estadística: análisis de varianza ANOVA por medio del software estadístico Minitab, tomando en cuenta que el volumen y la concentración a utilizar de este compuesto es el mismo que se recomendó para el  $\text{BaCl}_2$  y partiendo de igual forma del valor teórico necesario para precipitar dichos iones. Se creó un ANOVA para comparar el comportamiento del compuesto sustituto con el del  $\text{BaCl}_2$ , donde se definió como único factor: el método de titulación empleado, siendo los tratamientos:

1. Método de los dos indicadores: fenolftaleína e indicador mixto, con el cual se obtiene el valor real de la solución,
2. Método propuesto, utilizando 1 mL de  $\text{BaCl}_2$  al 15 %p/v de concentración y
3. Método utilizando 1 mL de  $\text{CaCl}_2$  al 15 %p/v de concentración.

Por tratarse de 3 tratamientos a 5 repeticiones para cada uno se deben hacer 15 corridas para el experimento.

Se plantearon las siguientes hipótesis para los ANOVA ejecutados:

- Ho: los métodos son iguales entre sí, ofrecen el mismo resultado,
- Ha: existen diferencias entre los métodos, se pueden obtener valores diferentes de la medición.

Se prepararon las 15 muestras para desarrollar este ANOVA, cuyas alícuotas de soda cáustica presentaron una concentración de 2,0 %p/p.

Las valoraciones de la soda cáustica con el compuesto sustituto, se realizaron de acuerdo a las condiciones establecidas por el ANOVA, a fin de determinar la concentración de la soda, recordando que los ensayos se harán con las cantidades propuestas en el paso 2.3 de la metodología. Según lo observado en las titulaciones con el compuesto sustituto y las titulaciones con el  $\text{BaCl}_2$ , se evaluaron las características experimentales más relevantes de ambos reactivos, tales como: forma del precipitado, exactitud y precisión de los resultados e interferencia en el viraje del indicador.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Diagnóstico del lavado de botellas retornables

Para seleccionar los trenes de trabajo fue esencial su cuantificación, además de la determinación de los criterios que permitieran la selección evaluando las características de cada línea o tren. Para el caso en estudio y según las observaciones realizadas, se determinó que en la planta se procesan dos tipos de productos en botellas

retornables: una presentación sin etiquetado que posee una imagen pirograbada de la marca y otra presentación lisa a la cual se le coloca una etiqueta luego de la pasteurización. Los criterios a evaluar fueron el tipo de lavadora y el tipo de producto que procesa, se toma un caso representativo de cada combinación de criterios, tal como se observa en la Tabla 3. Se pueden estudiar todos los casos a excepción del caso 2, ya que no existe en planta. Para el caso 1, el tren escogido es el 10 por ser la única línea que procesa este producto. Para los casos 3 y 4, la selección se realizó de forma aleatoria entre las lavadoras que reunían las mismas características, resultando elegidos los trenes 15 y 6 respectivamente.

Tabla 3: Casos a evaluar según los criterios para la selección de los trenes en estudio.

Caso	Tipo de producto Vs tipo de lavadora
1	Botella con etiqueta Lavadora Krones
2	Botella con etiqueta Lavadora Barry-Wehmiller
3	Botella pirograbada Lavadora Krones
4	Botella pirograbada Lavadora Barry-Wehmiller

Las variables de control que permiten verificar el correcto funcionamiento de las lavadoras de botellas son: temperatura, concentración y nivel de la soda cáustica en los tanques, la operatividad de los inyectores de prelavado, lavado y enjuague de botellas y la alcalinidad en las botellas limpias. Si la concentración de la soda cáustica no se encuentra dentro de parámetros, podría afectar la inocuidad de la bebida envasada. Cuando la concentración de la soda cáustica ha disminuido en los tanques de las lavadoras, se adiciona solución en el primer tanque de lavado cáustico por el que pasan las botellas. La soda adicionada proveniente de los servicios industriales a una concentración de 50 %p/p, se diluye en este tanque y por medio de su rebose se aumenta la concentración en el resto de los tanques interconectados. El ingreso de la solución de soda cáustica se detiene cuando la conductividad comienza a aumentar en el panel de control de la lavadora hasta un nivel entre 90 y 110 mS.

A fin de organizar las distintas variables que puedan afectar la medición de la concentración

de la soda cáustica, se utiliza un diagrama causa-efecto, tal como se muestra en la Figura 1, el cual clasifica las posibles variables de influencia dentro de los siguientes ítems: método, materiales, medición, mano de obra, maquinaria, y medio ambiente. Considerando el diagrama causa efecto (Figura 1), se realizó una lista de las variables involucradas en el método de titulación de la soda cáustica, ordenadas según su importancia y acompañadas de su justificación. Dicha lista se resume en la Tabla 4.

Tabla 4: Resumen de los factores que influyen en el método de titulación de la soda cáustica.

Factores	Justificación
Incorporación de $\text{BaCl}_2$ en la titulación	Su adición interfiere en la precipitación de carbonatos presentes en la soda cáustica
Concentración de iones carbonato presentes en la soda cáustica	El carbonato representa una impureza de la soda cáustica, su determinación es importante para conocer con exactitud la concentración de la solución
Temperatura de la soda cáustica al momento de la titulación	La temperatura de la titulación influye en la precipitación del carbonato de bario, a mayor temperatura mayor es la solubilidad del precipitado
Procedencia de la soda cáustica, número de días de operación	La cantidad de carbonatos en la soda cáustica puede ser mayor mientras la soda tenga más días de uso
Falta de filtración del precipitado de carbonato de bario	La presencia del precipitado dentro del recipiente puede generar interferencias a la hora de realizar la titulación
Precisión de los instrumentos utilizados, curado de material volumétrico y pureza de los reactivos ( $\text{HCl}$ y $\text{BaCl}_2$ )	La precisión de los instrumentos, el curado de los mismos y la pureza de los reactivos utilizados pueden influir en los resultados de la titulación haciéndolos poco confiables, aunque pocas veces ocurran
Destreza del operador o analista que realiza la titulación. Rapidez, fatiga o distracción durante el experimento	La pericia y atención del personal encargado de realizar los análisis es un punto de igual forma clave dentro del procedimiento

Por lo tanto, la variación del %p/p de soda cáustica en función de la incorporación del  $\text{BaCl}_2$  en la titulación, la temperatura de las muestras de  $\text{NaOH}$ , la cantidad de carbonato y el número de días de operación, fueron las variables estudiadas en el desarrollo de la investigación.

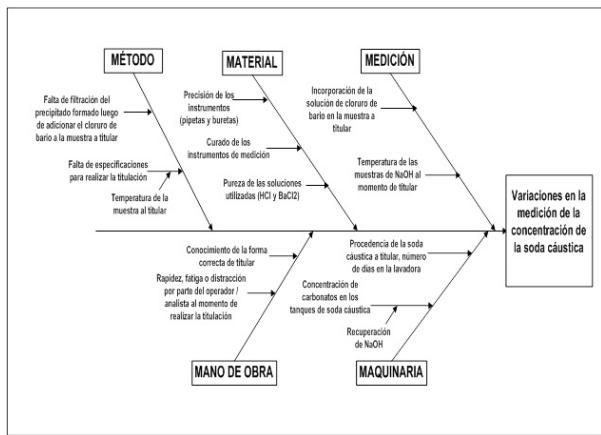


Figura 1: Diagrama causa efecto aplicado a la medición de la concentración de la soda cáustica.

### 3.2. Efecto de la incorporación de cloruro de bario en la titulación de la soda cáustica

Al ejecutar el primer diseño de experimento no era conocida la cantidad de diseños que debían realizarse, a medida que se obtuvieron resultados y sus respectivos análisis, se dio paso a la creación de nuevos diseños con las variaciones necesarias para cubrir todo tipo de incertidumbres surgidas del sistema y su comportamiento. Se pudo conocer finalmente que se trataba de dos diseños de experimentos necesarios para verificar el efecto y el comportamiento del  $\text{BaCl}_2$  en las titulaciones de la soda cáustica. El diseño planteado presenta la forma  $2^3$  (por tratarse de 3 factores) y origina 8 tratamientos que le corresponden 3 repeticiones a cada uno. En la práctica solo se realizaron 2 repeticiones a fin de reducir el consumo excesivo de reactivos, sabiendo que estadísticamente es aceptado. Por tal motivo se mantuvo la misma cantidad de muestras a analizar (16 alícuotas) para este DOE.

Según el análisis de varianza, el valor del coeficiente de determinación  $R^2$  es de 96,91 %, indicando la capacidad que tiene el modelo utilizado para explicar la variabilidad de la respuesta, pudiendo decir que todos los análisis que se generen a partir de los resultados provenientes de este diseño de experimento están estadísticamente sustentados. Concluyéndose que el factor temperatura de la soda cáustica al momento de la titulación, no es influyente en la determinación de la concentración de la soda cáustica, mientras que

ocurre lo contrario con los otros dos factores.

Se hace uso del Diagrama de Pareto [4] como herramienta para analizar los resultados. En la Figura 2, se observa la significancia que posee la incorporación de  $\text{BaCl}_2$  en la titulación y la concentración de iones carbonato en la solución de  $\text{NaOH}$ . Por medio de los dos diseños de experimentos ejecutados pudo verificarse en primer lugar que el factor correspondiente a la temperatura que presente la alícuota de  $\text{NaOH}$  al ser titulada no es significativo y no interfiere en el resultado, y en segundo lugar que el efecto que tiene el  $\text{BaCl}_2$  al determinar la concentración de la soda cáustica, luego de observar su comportamiento, conlleva a decidir que debe seguirse incorporando en las titulaciones, pues como es imposible predecir el estado y composición de la soda cáustica antes de titularla, la solución más convincente antes de incurrir en un error es que se agregue  $\text{BaCl}_2$  siempre que se tenga que titular.

Sabiendo que es necesaria la adición de  $\text{BaCl}_2$  a la alícuota de soda cáustica que se vaya a titular, resulta una incógnita que la cantidad que se agrega (3 mL) y la concentración a la que se prepara dicha solución (20 %p/v) sean las más beneficiosas, por tal motivo es importante determinar la cantidad y concentración del cloruro de bario que se necesita para precipitar todo el carbonato presente en la soda cáustica.

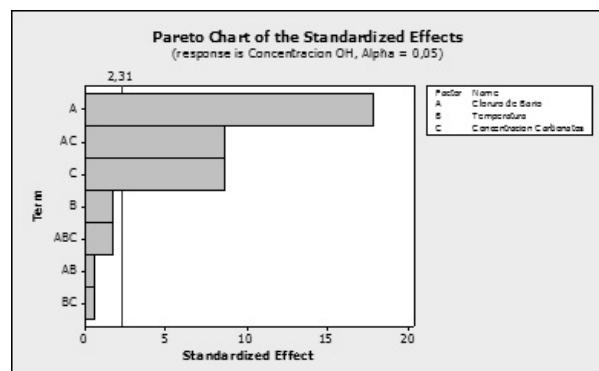


Figura 2: Diagrama de Pareto del primer DOE (1,7 %p/p  $\text{NaOH}$ ).

### 3.3. Determinación de la cantidad y concentración necesaria de cloruro de bario para precipitar los carbonatos presentes en la soda cáustica

La concentración teórica de  $\text{BaCl}_2$  necesaria para comenzar a precipitar los carbonatos presentes en la soda cáustica fue de ser  $9 \times 10^{-7} \text{ %p/v}$ , la cual es muy pequeña y a nivel práctico e industrial no resulta conveniente preparar una solución con esta característica, además, el método de Winkler [8] menciona que el ion hidróxido se puede valorar satisfactoriamente precipitando estos iones por adición de exceso de  $\text{BaCl}_2$ . Esto conlleva a inferir que la concentración que actualmente se utiliza en la metodología de titulación de la empresa es alta en comparación con el resultado obtenido y crea la expectativa de poder modificar dicho valor y posiblemente disminuir la cantidad utilizada del reactivo, generando así un beneficio para la organización.

Los factores volumen y concentración de  $\text{BaCl}_2$  son significativos ya que ambos presentan valores de  $P$  menores a 0,05 lo cual indica el rechazo de la hipótesis nula y la aceptación de la hipótesis alterna. El modelo aplicado explica estos resultados en un 75,16 %, el cual es un buen valor y está dentro del rango aceptable; aunque el coeficiente de determinación depende de varios factores, en términos generales se puede decir que una buena  $R^2$  se mueve entre el 0,75 y 0,8 como mínimo [6]. Luego de saber que ambos factores son significativos en el método de determinación de concentración de soda cáustica, se genera el Diagrama de Pareto mostrado en la Figura 3, en el cual se confirma el resultado obtenido ya que ambos factores superan la línea de referencia.

Mediante la aplicación de la optimización de respuesta presentada en la Figura 4, se pudo conocer que para obtener la concentración verdadera de soda cáustica la cual corresponde a 1,7 %p/p, se necesita agregar 1 mL de  $\text{BaCl}_2$  preparado a una concentración de 14,09 %p/v. Este último valor se redondea a 15 %p/v para efectos prácticos de cálculo y preparación. Se realizó el DOE con soda cáustica de concentración 2,1 %p/p, utilizando los mismos factores pero cambiando sus niveles, el Diagrama de Pareto en la Figura 5 indica que los

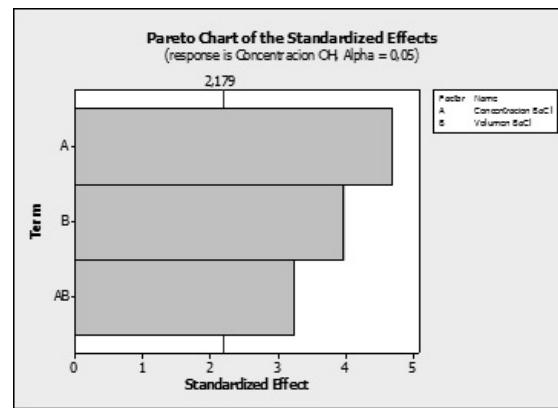


Figura 3: Diagrama de Pareto del primer diseño utilizando  $\text{BaCl}_2$  (1,7 %p/p NaOH).

factores son significativos al igual que el diseño anterior. Sin embargo, este modelo si explica los resultados en un alto porcentaje (91,02 %).

Analizando los resultados de los dos diseños realizados se concluye que son equivalentes los arreglos propuestos por ambos: para el primero es 1 mL al 15 %p/v de  $\text{BaCl}_2$  y para el segundo es 0,5 mL al 30 %p/v, matemáticamente puede comprobarse que se trata de las mismas proporciones y es indiferente su aplicación en la práctica. Además, pudo observarse que ambos arreglos brindan valores cercanos o iguales al real. Para validar los resultados fue más conveniente utilizar el arreglo 1 mL al 15 %p/v de  $\text{BaCl}_2$ , pues es necesario comprobar que los resultados que se obtendrán no serán afectados por aplicar esta modificación en el método de titulación. Se realizaron cuatro análisis de varianza (ANOVA) o experimentos de un factor para presenciar los efectos variando la concentración de soda cáustica en el rango alto y bajo y la concentración de carbonato de la misma manera, es decir, se obtuvieron cuatro ANOVA porque son todas las combinaciones posibles entre estos dos elementos. El único factor para los ANOVA se estableció como el método de medición y los tres tratamientos o niveles que se fijaron fueron:

- Método de los dos indicadores: fenolftaleína e indicador mixto, con el cual se obtiene el valor real de la solución.
- Método actual: utilizando 3 mL de  $\text{BaCl}_2$  al

20 %p/v de concentración.

- Método propuesto: utilizando 1 mL de BaCl<sub>2</sub> al 15 %p/v de concentración.

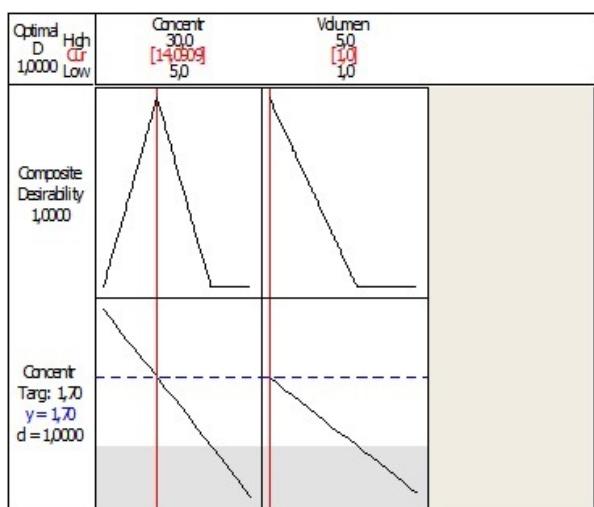


Figura 4: Optimización de respuesta para el primer DOE utilizando BaCl<sub>2</sub>.

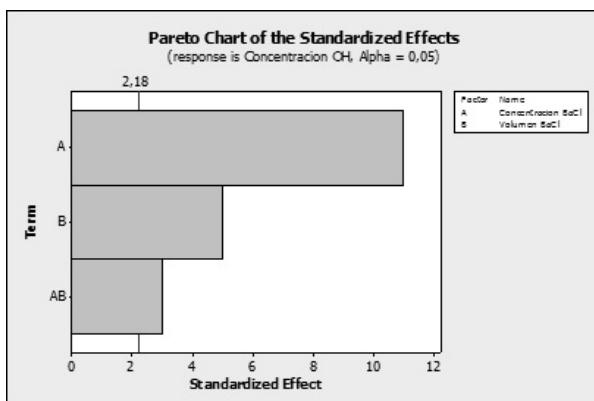


Figura 5: Diagrama de Pareto del segundo diseño utilizando BaCl<sub>2</sub> (2,1 %p/p NaOH).

La prueba de comparaciones múltiples señala que aplicar el método propuesto (MP) equivalente al arreglo de 1 mL de BaCl<sub>2</sub> a 15 %p/p resulta significativamente equivalente que aplicar el método actual (MA) con el arreglo 3 mL de BaCl<sub>2</sub> a 20 %p/p o el método de los dos indicadores (valor real: VR), pues a cualquier combinación de concentración de NaOH (a:alta o b:baja) y concentración de iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (a:alta o b:baja), el método propuesto se encuentra en el mismo grupo con los dos métodos mencionados (en el grupo

A es igual al tratamiento “MA NaOHbCO3a” el cual es diferente a los del grupo B y en el grupo B resulta igual al tratamiento “VR NaOHaCO3b” que es diferente a los del grupo A). Finalmente se puede decir que el arreglo más adecuado y recomendado para titular la soda cáustica es 1 mL de BaCl<sub>2</sub> a 15 %p/p ya que fue validado y sustentado por los experimentos realizados.

Cabe destacar que los resultados aplican para todas las lavadoras con tecnología Krones, pues esta es la que presenta la de la línea 10 que fue la utilizada para realizar los experimentos. Como existen líneas con lavadoras de tecnología Barry-Wehmiller (trenes: 5, 6, 8 y 9), se ejecutaron diseños de experimentos similares a los anteriores para comprobar si la propuesta de modificación en la metodología de titulación también es conveniente para soda cáustica que provenga de estos equipos. Los resultados de la lavadora Barry-Wehmiller son los correspondientes a la del tren 6 después de haber realizado aleatoriamente su selección.

Al aplicar la prueba de comparaciones múltiples puede observarse que utilizar el método de titulación propuesto en soda cáustica proveniente de lavadoras con tecnología Krones genera resultados que solo se desviaran en un 0,1 %p/p del valor real que presenta la concentración de la solución, para soda cáustica con cualquier combinación que se tenga de iones OH<sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (concentraciones altas y/o bajas). Para el caso de las lavadoras con tecnología Barry-Wehmiller, es ideal aplicar el método de titulación propuesto solo cuando la concentración de iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sea baja en la soda cáustica, pues cuando estos iones se encuentran en concentración alta, la medición arroja valores desviados en un 0,3 %p/p del valor real. Esta diferencia entre los equipos puede deberse a que las lavadoras con tecnología Barry-Wehmiller son más antiguas a las de Krones y la solución de lavado posiblemente presente características que provoquen estas variaciones. En la Tabla 5, se muestran los resultados obtenidos de los DOE aplicados, utilizando el arreglo de BaCl<sub>2</sub> propuesto en la titulación de NaOH proveniente de los dos tipos de lavadoras de botellas.

Se concluye que el método propuesto sí se pue-

Tabla 5: Resultados obtenidos al aplicar en las titulaciones la cantidad de  $\text{BaCl}_2$  recomendada.

Lavadora	$C_{\text{OH}^-}$	$C_{\text{CO}_3^{2-}}$	Resultado
Krones	Alta	Alta	Ideal
		Baja	Ideal
	Baja	Alta	Ideal
		Baja	Ideal
Barry Wehmiller	Alta	Alta	-
		Baja	Ideal
	Baja	Alta	-
		Baja	Ideal

$C_{\text{OH}^-}$ : concentración  $\text{OH}^-$

$C_{\text{CO}_3^{2-}}$ : concentración  $\text{CO}_3^{2-}$

de utilizar en todo momento independientemente de las concentraciones de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en la solución y del tipo de lavadora de donde provenga la soda cáustica, pues el único impedimento de utilizar el método propuesto es cuando se tienen concentraciones altas de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  en lavadoras Barry-Wehmiller, pero está altamente garantizado que la probabilidad de encontrar  $\text{NaOH}$  con esta condición en cualquier lavadora es muy baja, para que este caso ocurriese tendría que pasar mucho tiempo sin recuperar los tanques de las lavadoras. La experiencia dice que este caso sucede muy poco porque los encargados en la planta de planificar y ejecutar la actividad de recuperación de los tanques lo hacen regularmente ya que es su responsabilidad mantener bajo especificación la concentración de iones carbonato (no debe superarse el límite de 0,6 %p/p de carbonato en la solución de lavado).

### 3.4. Influencia del etiquetado de las botellas en el aumento de carbonatos en la soda cáustica

Las botellas etiquetadas generan una cantidad de residuos de papel una vez que la etiqueta se despega y el “foil” de aluminio es disuelto por acción del primer enjuague con agua recirculada dentro de la lavadora. Es importante destacar que estos residuos de papel son retirados de la lavadora en el primer tanque ya que están en el sobrenadante. No obstante, la tinta, algunos residuos remanentes y parte del aluminio de las etiquetas contaminan la soda cáustica cuando entran en contacto con dicha solución. El aluminio

disuelto es captado gracias a la acción secuestrante de cationes que posee el gluconato de sodio del aditivo añadido a la soda cáustica, Stabilon WT, impidiendo que se formen futuras incrustaciones en las lavadoras.

En la Figura 6, se muestran las gráficas de las valoraciones de la soda cáustica, que ejemplifica la variación del %p/p de  $\text{NaOH}$  y %p/p del  $\text{CO}_3^{2-}$  para el tanque N° 5 de las lavadoras de los trenes 10 y 15 en función del número de días de operación de la soda cáustica. Para el caso del %p/p de  $\text{NaOH}$  se muestran las tendencias que siguen los resultados correspondientes a las titulaciones hasta el viraje del indicador mixto, las titulaciones hasta el viraje de la fenolftaleína en presencia de  $\text{BaCl}_2$  y la titulaciones hasta el viraje de la fenolftaleína pero sin presencia de  $\text{BaCl}_2$ .

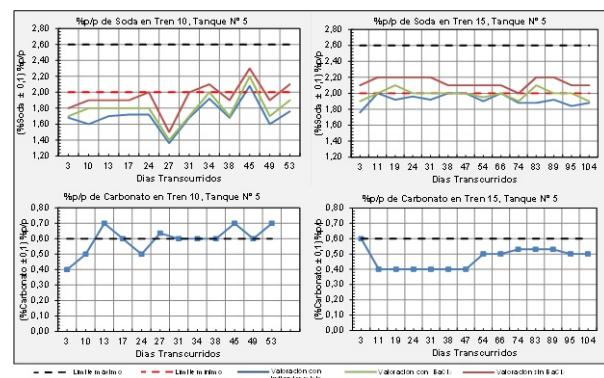


Figura 6: Variación de la concentración de  $\text{NaOH}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en el tanques 5 de los trenes 10 y 15.

Los valores promedio de las concentraciones de carbonato del tren 10 son mayores a los del tren 15, validando la hipótesis acerca de que la cantidad de carbonato era mayor en las lavadoras con etiquetas. Esto se puede corroborar observando que las gráficas del tren 15 poseen menores concentraciones de carbonato a pesar de que la realización del periodo de titulaciones para esta lavadora fue más prolongada. En las gráficas de los dos trenes también se observa que al transcurrir los días no precisamente incrementa la concentración de los carbonatos, pues hay valores dispersos que no siguen una tendencia ascendente para afirmar que hay un incremento de %p/p del  $\text{CO}_3^{2-}$  en función del tiempo. Entonces, se puede afirmar que hay diferencia entre la concentración de los

Tabla 6: Matriz de selección final de compuestos vs criterios.

Criterio	FP %	Compuesto sustituto					
		Cloruro de calcio		Cloruro de magnesio		Cloruro de estroncio	
		Puntaje	Total	Puntaje	Total	Puntaje	Total
Kps	6,7	17	113,9	5	33,5	10	670
Peso molecular	23,3		396,1		116,5		233
Costo	35		595		175		350
Disponibilidad	35		595		175		350
Total	100	-	1700	-	500	-	1603

FP: Porcentaje del factor de ponderación

carbonatos de una lavadora que procesa botellas etiquetadas y una lavadora que procesa botellas pirograbadas, mas no se puede aseverar que los carbonatos aumenten en función de los días de operación que posean las lavadoras. En el tren 10 se retiran  $(10,08 \pm 0,06)$  kg/h de residuos de etiquetas, sin embargo el remanente que no puede ser retirado se acumula en la soda cáustica contaminándola, estos residuos compuestos por restos del papel aluminizado y adhesivo de las etiquetas son los causantes del aumento de carbonato en los tanques de esta lavadora, a diferencia del tren 15.

El rango de concentración que ha de tener la soda cáustica está entre 2,0 y 2,6 %p/p para los primeros cuatro tanques de las lavadoras, en el último ha de estar entre 1,5 y 2,1 % p/p. Estos valores son parámetros de calidad definidos y puntos críticos de control. Sin embargo, en las gráficas se puede ver que las concentraciones de soda cáustica están por debajo 2,0 %p/p en el caso de los primeros cuatro tanques de los trenes estudiados. Lamentablemente este es uno de los grandes problemas que presenta la planta, las inyecciones de soda cáustica nueva para mantener la concentración dentro de rango no son efectuadas periódicamente y no está establecida la frecuencia de las mismas, por lo general se realizan una vez por turno y esto no es suficiente para mantener dentro de especificación la concentración de los tanques. Además, la gran variabilidad de sucio que porta el vacío que retorna es también un factor influyente para que esto ocurra.

Analizando las tendencias de las gráficas, el tren 15 que procesa botellas pirograbadas mostró mayores concentraciones de soda cáustica y menores concentraciones de carbonato, caso contrario

sucedío con el tren 10 que procesa botellas con etiquetas y presentó menores concentraciones de soda cáustica pero mayores de carbonato. Queda demostrado que el etiquetado influye sobre las concentraciones de carbonatos haciéndolas mayores y ocasionando que las concentraciones de soda cáustica sean más bajas, esto debido a que el  $\text{CO}_3^{2-}$  es una impureza de la solución lavadora.

### 3.5. *Estimación de la relación costo-beneficio que tendría para la empresa la modificación en la cantidad, sustitución o eliminación del cloruro de bario utilizado en las valoraciones*

Tomando en consideración la frecuencia de las titulaciones por turno, la cantidad de lavadoras, entre otros aspectos, se realizó el cálculo para este valor, determinando que tiene un costo de  $(1425,60 \pm 0,02)$  Bs/mes. De la misma forma se realizó el cálculo con la cantidad propuesta de solo 1 mL a una concentración de 15 %p/v, esta modificación señala que el costo mensual ahora sería de  $(356,40 \pm 0,02)$  Bs, permitiendo un ahorro de  $(1069,20 \pm 0,04)$  Bs/mes. Añadido a esto, se propone una posible sustitución de cloruro de bario por otra especie que de igual forma precipite el carbonato. Se ha escogido al anión cloruro para acompañar a los cationes, este halógeno se incorpora dentro de la titulación cuando se añade ácido clorhídrico y no genera ninguna interacción manteniéndose inerte, asimismo posee una tendencia de unirse fácilmente a otros elementos para crear sales comunes. Los metales alcalinotérreos como el magnesio (Mg), calcio (Ca) y estroncio (Sr) reaccionan con facilidad con halógenos para formar sales iónicas y de la misma manera forman fácilmente sales con el carbonato [7]. El método de

Winkler de determinación de mezclas de carbonato e hidróxidos recomienda que se utilice exceso de ion bario dentro de la titulación e inclusive declara que no es necesaria la filtración del precipitado, entonces como el bario es un metal alcalinotérreo de preferencia se seleccionaron a aquellos elementos de la misma clasificación, es decir, calcio (Ca), magnesio (Mg) y estroncio (Sr), [8].

En la Tabla 6, se muestra la matriz de selección final [4], indicándose la totalización de los puntos generados de cada compuesto por cada criterio de selección, resultando que el cloruro de calcio es el compuesto más indicado, principalmente debido a los altos puntajes obtenidos para al costo y la disponibilidad, ya que estos son los criterios de mayor puntuación. Cabe destacar que esta matriz se obtuvo de dos matrices anteriores, la de ponderación de los criterios de selección y ponderación de los compuestos.

La Tabla 7, muestra el presupuesto mensual que se invertiría con el uso del reactivo sustituto utilizando los valores propuestos de concentración y volumen de BaCl<sub>2</sub>. Comparando la cantidad utilizada actualmente y la cantidad propuesta de cloruro de bario, el ahorro económico sería de (1069,20±0,04) Bs/mes. Ahora bien, comparando los resultados para el CaCl<sub>2</sub>, desde el punto de vista económico su uso resultaría preferible ya que el ahorro sería de (1224,30±0,04) Bs/mes. Es por esto que se realizaron las pruebas experimentales para la verificación del comportamiento del cloruro de calcio dentro de la titulación como posible sustituto del cloruro de bario.

Tabla 7: Tabla comparativa entre el BaCl<sub>2</sub> y su compuesto sustituto.

Cantidad	Volumen (mL)	Concentración (% p/v)	Gastos Mensuales (Bs.)
BaCl <sub>2</sub> actual	3	20	1425,60 ±0,02
BaCl <sub>2</sub> propuesta	1	15	356,40 ±0,02
CaCl <sub>2</sub> propuesta	1	15	201,30 ±0,02

### 3.6. Redefinición de la metodología para la determinación de la concentración de la soda caustica

El método de titulación no resulta significativo ya que el valor de P (0,077) es mayor a 0,05 y conlleva a aceptar la hipótesis nula, esto quiere decir que estadísticamente los tres métodos ofrecen el mismo resultado; pero puede notarse que es muy cercano a 0,05, no es superior con una gran brecha como ocurrió con las experimentaciones anteriores. Esto conlleva a dudar si se estaría incurriendo en un Error de Tipo II, el cual se comete en las pruebas de hipótesis cuando se acepta la hipótesis nula siendo falsa [11]. Los intervalos de confianza del ANOVA indicaron que existe más similitud entre el valor real de la concentración de NaOH y el valor obtenido utilizando BaCl<sub>2</sub>; por otra parte utilizando CaCl<sub>2</sub> nunca se obtuvo el valor real (2,0 %p/p), caso totalmente contrario al del BaCl<sub>2</sub>.

Tabla 8: Comparación entre el cloruro de bario y el cloruro de calcio.

Punto a examinar:	BaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
Forma del precipitado	-El precipitado es BaCO <sub>3</sub> -Es de color blanco -Las partículas de sólido se aglomeran y se compactan -Se sitúa rápidamente en el fondo del recipiente	-El precipitado es CaCO <sub>3</sub> -Es de color blanco -Se forma en pequeñas partículas de sólido -Se suspenden en el volumen de la solución cáustica
Exactitud y precisión de los resultados	Se obtiene el valor real de la concentración de soda cáustica.	La concentración de NaOH que se obtiene, se desvía 0,1 %p/p del valor real.
Interferencia en el viraje del indicador	Como el precipitado se posiciona en el fondo del recipiente, no interfiere en la observación del cambio de color del indicador.	Debido a la presencia de sólidos suspendidos en la solución, resulta difícil de visualizar el punto final de la titulación.

La Tabla 8, compara ambos reactivos en la titulación, mostrando las discrepancias existentes entre ambas sustancias, las cuales sin lugar a duda, anexando lo mencionado anteriormente, conllevan convenientemente a recomendar como reactivo precipitante de iones carbonato en la titulación de NaOH al cloruro de bario, pues además de indicar

Tabla 9: Modificaciones propuestas a la metodología para estimar concentraciones de soda cáustica y carbonato.

Modificación	Justificación
Utilizar 1 mL de BaCl <sub>2</sub> al 15 % p/v para precipitar los iones carbonato presentes en las soluciones de NaOH.	Se comprobó que este arreglo es equivalente al utilizado (3 mL de BaCl <sub>2</sub> al 20 % p/v) y proporciona aproximadamente un ahorro mensual para la planta de 75 % y reducción de la contaminación a las aguas.
Utilizar el indicador naranja de metilo en la metodología de determinación de concentración de iones carbonato.	El indicador naranja de metilo resulta más rentable que el indicador mixto en términos económicos (98 % de ahorro) y no modifica la medición (son equivalentes).

el verdadero valor de concentración es visualmente menos complejo alcanzar el punto final y por tanto implica mayor rapidez para continuar con otras actividades de la jornada de trabajo.

La Tabla 9, muestra las modificaciones que se proponen para la metodología utilizada por la empresa para la determinación de la concentración de la soda cáustica. Pero no sin antes mencionar que entre los logros adicionales del estudio pudo comprobarse que el uso del indicador mixto en el método de los dos indicadores puede ser fácilmente sustituido por el indicador naranja de metilo. Esta demostración de equivalencias se obtuvo al desarrollar el paso 2.4 de la metodología, donde se titularon todas las muestras con ambos indicadores y se obtuvieron los mismos resultados. Por otro lado, en la Figura 7, se representan para los tanques 2, de los trenes 10 y 15 algunos valores de los volúmenes leídos del indicador mixto y el indicador naranja de metilo observándose la equivalencia de los indicadores para las mismas titulaciones correspondientes a un día de operación. También cabe mencionar los beneficios económicos de utilizar el indicador naranja de metilo, pues se genera un ahorro del 98 % aproximadamente, ya que el presupuesto para la compra del indicador mixto es de 9580 Bs/L mientras que para el naranja de metilo es de 153,42 Bs/L.

#### 4. Conclusiones

Los factores que influyen mayoritariamente en la determinación de la concentración de la soda cáustica son: la incorporación de BaCl<sub>2</sub> en la titulación y la concentración de iones carbonato presente en la solución alcalina.

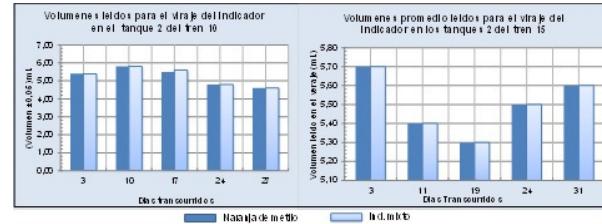


Figura 7: Volúmenes leídos para el viraje de indicador mixto y naranja de metilo.

El volumen y concentración propuestos de la solución de BaCl<sub>2</sub> que deben ser añadidos en la titulación de soda cáustica fue: 1 mL al 15 %p/v y es aplicable para cualquier solución de soda cáustica sin importar la concentración de iones OH<sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> que presente, ni el tipo de lavadora de donde provenga.

El método propuesto (1 mL al 15 %p/v de BaCl<sub>2</sub>) y el método actual (3 mL al 20 %p/v de BaCl<sub>2</sub>) arrojan valores estadísticamente equivalentes.

La cantidad de carbonato en la soda cáustica no es proporcional al aumento de días de operación de la misma.

El etiquetado influye tanto en la concentración de la soda cáustica como en la de carbonato.

Se demostró que en el tren 10 (lavadora Krones con etiquetas) hay significativamente mayor cantidad de carbonato que en el tren 15 (lavadora Krones sin etiquetas), de igual forma se comprobó que en el tren 10 también se encuentran menores concentraciones de NaOH en comparación al tren 15.

Se dedujo que los resultados más cercanos a los valores reales (determinados hasta el viraje del indicador mixto) son los obtenidos con el uso de cloruro de bario para ambos casos evaluados

(lavadoras con y sin etiquetas).

El gasto mensual que genera la cantidad usada actualmente de cloruro de bario (3 mL al 20 %p/v) es de  $(1425,60 \pm 0,02)$  Bs/mes, mientras que el gasto que generaría si se utilizara 1 mL al 15 %p/v es de  $(356,40 \pm 0,02)$  Bs/mes, generando un ahorro de  $(1069,20 \pm 0,04)$  Bs/mes y además permitiendo que el stock de reactivo perdure por más tiempo.

El compuesto propuesto como sustituto del cloruro de bario resultó ser el cloruro de calcio.

El gasto que generaría el uso de 1 mL cloruro de calcio al 15 %p/p es de  $(201,30 \pm 0,02)$  Bs/mes y el ahorro respecto a la cantidad usada actualmente de cloruro de bario es de 86 %; sin embargo, estadísticamente la sustitución del  $\text{BaCl}_2$  por  $\text{CaCl}_2$  en la titulación de  $\text{NaOH}$  es aceptable más no es experimentalmente recomendable.

Como un logro adicional de esta investigación, se comprobó que en la titulación mediante el método de los dos indicadores, el indicador mixto puede ser sustituido por el indicador naranja de metilo, generando un ahorro de 98 % ya que el presupuesto para la compra del indicador mixto es de 9580 Bs/L, mientras que para el naranja de metilo es 153,42 Bs/L.

## Referencias

- [1] Douglas Skoog, Donald West, and F. Holler. *Química analítica*. McGraw Hill Interamericana, 1995.
- [2] Wolfgang Kunze. *Tecnología para cerveceros y malteros*. VLB. Berlín, Alemania, 2006.
- [3] Arthur Israel Vogel. *Química analítica cuantitativa teoría y práctica: vol 1 volumetría y gravimetría*. Editorial Kapelusz, Buenos Aires, Argentina, 1960.
- [4] Roberto Hernández Sampieri, Carlos Fernández Collado y Pilar Baptista Lucio. *Metodología de la investigación*. McGraw-Hill, 1<sup>ra</sup> edición, 1991.
- [5] Joan Ferré. El diseño factorial completo 2<sup>2</sup>. *Técnicas de Laboratorio*, 25(287):984–988, 2003.
- [6] D. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley, 2<sup>da</sup> edición, 2004.
- [7] Raymond Chang. *Química*. McGraw-Hill, 7<sup>ma</sup> edición, 2002.
- [8] Douglas A. Skoog y Donald M. West. *Introducción a la química analítica*. Editorial Reverté, S. A., 1985.
- [9] M. F. Triola. *Estadística*. Pearson Educación, 10<sup>ma</sup> edición, 2009.
- [10] Robert O. Kuehl. *Diseño de experimentos: principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones*. Thomson Learning, 2001.
- [11] H. Gutierrez and R. de la Vara. *Análisis y Diseño de Experimentos*. McGraw-Hill, México, 2<sup>da</sup> edición, 2008.
- [12] Robert L Mott. *Mecánica de fluidos*. Pearson educación, México, 2006.

# Manufacturing process improvement of aliphatic amine adducts or cicloaliphatic with epoxy resins used in the construction and industrial maintenance

Ahmed Osmán Cabrera\*, Swann Rodríguez, Carlos Alvarado Almarza

*Laboratorio de Biotecnología Industrial (LABIOT), Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad de Carabobo (CIQ-UC), Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*

---

## Abstract.-

The main objective of this research was to improve the manufacturing process of aliphatic amine adducts or cicloaliphatic with epoxy resins used in the construction and industrial maintenance. Using a method of manufacturing process at the laboratory, performing different treatments through a factorial design of three factors with two levels each, followed by a statistical analysis of the variables influential in the process. The process improvement allowed to get viscosity equals to  $(6033 \pm 1)$  cP needle number 3, 10rpm, a temperature equal to  $(29.2 \pm 0.1)$  °C for the aliphatic amine adduct and  $(2638 \pm 1)$  cP needle number 3, 20rpm, at a temperature equal to  $(28.8 \pm 0.1)$  °C for the cicloaliphatic amine adduct. The selected operational conditions for the manufacturing process of amine adduct were: a reaction temperature control system, dosing control of the resin above the amine and a initial temperature control of the reactor.

**Keywords:** adduct; amine; viscosity; design; conditions.

## Mejoramiento del proceso de fabricación de aductos de aminas alifáticas o cicloalifáticas con resinas epóxicas utilizados en el área de la construcción y mantenimiento industrial

### Resumen.-

El objetivo general de esta investigación fue mejorar el proceso de fabricación de aductos de amina alifática o cicloalifática con resinas epóxicas utilizados en el área de la construcción y mantenimiento industrial. Se empleó un método de fabricación del proceso a escala de laboratorio, realizándose diferentes tratamientos mediante un diseño factorial de tres factores con dos niveles cada uno, seguido de un análisis estadístico de las variables influyentes en el proceso. El mejoramiento del proceso permitió obtener viscosidades iguales a  $(6033 \pm 1)$  cP con aguja número 3, 10rpm, a una temperatura igual a  $(29.2 \pm 0.1)$  °C para el aducto de amina alifática y  $(2638 \pm 1)$  cP con aguja número 3, 20rpm, a una temperatura igual a  $(28.8 \pm 0.1)$  °C para el aducto de amina cicloalifática. Las condiciones de operación seleccionadas para la fabricación de aductos de amina fueron: presencia de un sistema de control de temperatura de la reacción, dosificación controlada de la resina sobre la amina y control de temperatura inicial del reactor.

**Palabras clave:** aducto; amina; viscosidad; diseño; condiciones.

Recibido: enero 2017

Aceptado: agosto 2017

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: a.osman885@gmail.com (Ahmed Osmán Cabrera)

## 1. Introducción

Hoy en día los productos a base de resinas epóxicas son ampliamente utilizados tanto en la industria como el campo doméstico. Esto despierta el interés de las industrias creadoras de estos productos en el tema de mejorar la fabricación de los mismos, así como también involucrar nuevas tecnologías y nuevas opciones en el mercado de modo de satisfacer una gran cantidad de clientes. Uno de los tantos productos a base de resinas epóxicas son las llamadas pinturas para pisos industriales, las cuales son usadas ampliamente por las empresas ya que poseen una alta resistencia química, resistencia a temperaturas altas y resistentes al tráfico pesado entre otros. De la misma manera, existen pinturas a base de resinas epóxicas utilizadas para la prevención de corrosión extrema, protección a la humedad, y en ambientes donde se requiere alto nivel de higiene como lo son los hospitales [1, 2, 3].

Todos estos productos son bicomponentes, formados por una parte epólica propiamente dicha y una parte que actúa como un agente curante. Las aminas son utilizadas como agentes curantes para estos productos, ocurriendo una reacción de polimerización durante la aplicación del mismo, realizada por el usuario [3, 4]. La reacción de polimerización con amina pura sucede de manera muy violenta provocando resultados con características desviadas a lo establecido para un producto de alta calidad. Para ello se hace uso de un compuesto menos reactivo con características similares a la amina pura, esto es, el aducto de amina. Este último proporciona resultados satisfactorios con una calidad elevada dentro sus usos [5].

Los aductos de amina deben presentar entre otras características, viscosidades bajas por lo que se debe tener sumo cuidado durante la fabricación de los mismos. Las características apropiadas del producto final dependen, en su mayoría de las viscosidades de los aductos, esto es debido a que a viscosidades altas se dificulta la homogenización de los reactivos para la aplicación, obstaculizando la liberación de burbujas de aire que se presentan durante la homogenización de los mismos. Esto

hace que el producto final una vez polimerizado pierda entre otras, resistencia mecánica debido a la presencia de aire en su interior [1].

Es por esto que a nivel industrial las empresas fabricantes de dichos productos tienen la necesidad de poseer un método de fabricación donde los resultados estén dentro de las especificaciones que conlleven a productos de alta calidad, y a su vez éstas sean constantes lote a lote de producción.

Dicha necesidad trajo como consecuencia la realización de esta investigación cuyo objetivo general fue mejorar el proceso de fabricación de aductos de amina alifática o cicloalifáticas con resinas epóxicas utilizados en el área de la construcción y mantenimiento industrial.

## 2. Desarrollo de la investigación

Se realizaron una serie de ensayos preliminares, en relación a la preparación del aducto y a las condiciones de reacción de los procesos industriales existentes. Los ensayos preliminares consistieron en preparar los aductos de aminas cicloalifáticas o alifáticas con resinas epóxicas manteniendo su características tales como curado adecuado, brillosidad y dureza. Con ello se logró describir a nivel de laboratorio la variación de la temperatura durante la reacción, las cargas de resinas a añadir sobre la amina, y sus propiedades físicas finales del aducto como lo son viscosidad, densidad y porcentaje de sólidos no volátiles.

El propósito de la investigación fue encontrar aquellas condiciones de fabricación, las cuales proporcionen las menores viscosidades en el producto final, e igualmente que éstas sean constantes por cada lote producido. Es por esto, que para cada aducto fabricado se analizaban sus características y propiedades físicas mencionadas anteriormente, resultando estos un papel importante dentro de la ejecución de los ensayos posteriores.

Las viscosidades fueron determinadas por tres métodos diferentes, Brookfield, Copa Zahn y Gardner; mientras que el porcentaje de sólidos no volátiles fue determinado por desecador infrarrojo y secado en estufa. Según la American Society for Testing and Materials [6] para la determinación de viscosidad primeramente se utilizó el método

de copa Zahn, las mediciones fueron realizadas sumergiendo la copa completamente en el aducto y se determinó el tiempo por el cual el material flujo por un hueco en la base de la copa; a partir del tiempo de flujo se calculó la viscosidad cinemática según las constantes apropiadas para el tipo de copa utilizada. Una vez obtenida la viscosidad cinemática se determina la viscosidad dinámica a partir de la densidad del aducto.

A partir de los ensayos preliminares, se identificaron las variables más influyentes para la fabricación de los aductos, en base a los resultados obtenidos y libertad de modificación, siendo estas la temperatura inicial del reactor, sistema de enfriamiento para el control de la temperatura de reacción y la velocidad de dosificación.

Con el objetivo de realizar un diseño experimental para estudiar las variables antes mencionadas, previamente se analizaron diferentes arreglos en la preparación de los aductos. Dichos arreglos fueron: toda la resina sobre la amina, toda la amina sobre la resina, cargas parciales de resina sobre la amina y cargas parciales de amina sobre resina; generando reacciones que impactan directamente en la viscosidad del producto final, buscando obtener aquella en donde su viscosidad sea la menor posible. La reacción de polimerización entre la amina y la resina se muestra en la Figura 1.

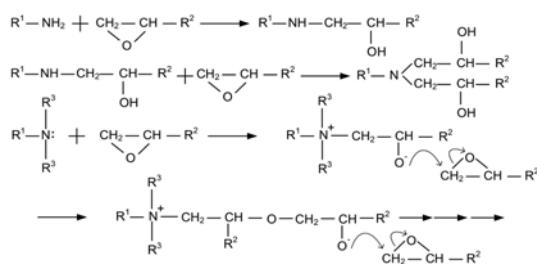


Figura 1: Reacciones presentes para el tratamiento de una resina epólica [7].

Las modificaciones consideradas en el arreglo a partir de las variables influyentes para la fabricación de los aductos, arrojaron para cada variable (factor) dos niveles de estudios tomados en cuenta para el diseño experimental. Dichos factores se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Factores a considerar en el diseño experimental.

Factor	Descripción
Sistema de enfriamiento (S)	Uso de una chaqueta de enfriamiento por la cual circula un flujo de agua con un sistema de bombeo adecuado
Temperatura inicial del reactor (T)	Temperatura del componente dentro del reactor justo antes de comenzar el proceso de reacción
Velocidad de dosificación (V)	Rapidez de adición de la resina al sistema

La variable de respuesta en dicho estudio fue la viscosidad del producto final. Mediante un esquema del arreglo seleccionado para la fabricación de los aductos, la revisión de materiales y equipos disponibles, se realizó el montaje experimental. Los montajes se realizaron en cuartos de galón metálicos para una masa total de aducto de 500g. Para el sistema de enfriamiento se utilizó un galón metálico que contenía en su centro el envase donde ocurría la reacción soportado por una base, en los espacios internos circulaba agua la cual era suministrada al sistema por una bomba centrífuga marca HUBER® unida a un tanque de agua con una capacidad de 80L, el flujo de agua utilizado para el enfriamiento fue de aproximadamente 0,1513kg/s.

El sistema fue controlado de forma manual con el fin de mantener la temperatura de reacción en un valor constante. Por otro lado, cuando no se empleó el sistema de enfriamiento, el reactor se encontraba expuesto directamente a la temperatura ambiente.

La temperatura inicial del reactor se consiguió empleando una plancha de calentamiento para llevar el componente dentro del reactor a la temperatura deseada, éstas fueron 30 °C para el nivel bajo y 35 °C para el alto. La dosificación de la resina fue realizada con un sistema de cuartos de galón elevados, con válvulas de compuerta fijadas en su fondo de manera de poder controlar la adición de la resina al sistema. Los niveles de dosificación establecidos se pueden observar en la Tabla 2, para el aducto de aminas alifáticas como

3,65mL/min para el nivel bajo y 4,48mL/min para el alto; y para el aducto de aminas cicloalifáticas como 2,205mL/min para el nivel bajo y 3,5mL/min para el alto.

Tabla 2: Niveles de dosificación establecidos para los aductos de amina.

Aducto de amina	Nivel bajo (mL/min)	Nivel alto (mL/min)
Alifática	3,65	4,48
Cicloalifática	2,205	3,5

Por otra parte, dichos tratamientos fueron realizados con un sistema de agitación constante el cual no se incluía como una variable de estudio como fue fijado en la sección anterior. El sistema de agitación se ejecutó empleando agitadores eléctricos marca Oster® con aspas de acero manteniendo una velocidad de agitación igual a 632rpm y una potencia absorbida de 240W. La Figura 2 muestra el esquema del montaje experimental.

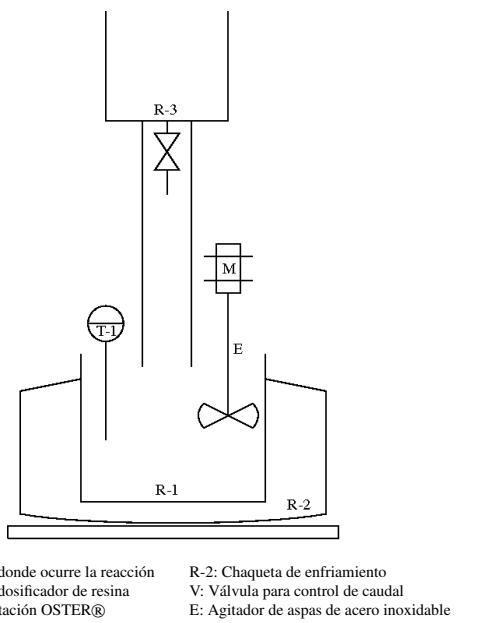


Figura 2: Esquema del montaje experimental

A partir de los distintos factores a estudiar y los niveles para cada factor, se desarrolló un diseño experimental factorial para cada aducto con la finalidad de evaluar todas las combinaciones

posibles entre estas con tres replicas para cada combinación, resultando un total del 24 corridas para cada aducto ejecutándose de manera aleatoria.

Posteriormente, luego de haber culminado las 24 corridas experimentales para cada uno de los aductos, se realizó un análisis de la varianza tomando en cuenta los procedimientos descritos en diseños factoriales con la forma  $2^k$  para un número de factores igual a tres ( $k=3$ ) como lo establece Montgomery [8] y Pulido [9] para el análisis y diseño de experimentos, determinando de esta manera las influencias de los factores y sus interacciones en la viscosidad del producto final. Se obtuvieron así gráficas representativas para las correlaciones determinadas, permitiendo de esta manera fijar las condiciones más apropiadas para el proceso de fabricación de los aductos.

### 3. Análisis y Discusión de Resultados

#### 3.1. Características relevantes del proceso y propiedades de los aductos

De los ensayos preliminares realizados a las mismas condiciones antes descritas se obtuvieron los perfiles de temperatura para cada uno de los aductos (ver Figuras 3 y 4) y las propiedades físicas de los aductos mostradas en las Tablas 3 y 4 que sirvieron como patrón para los ensayos realizados en el diseño experimental. De las Figuras 3 y 4 se observa que la temperatura tuvo un aumento considerable a medida que el tiempo avanzaba, luego alcanzó un valor máximo en cada una de las cargas y comenzó la disminución de la misma hasta la siguiente adición.

A pesar de haber sido un proceso relativamente controlado ya que las temperaturas que se obtuvieron no son tan elevadas, igual continuaba siendo un proceso complejo debido a que desde el punto de vista del tiempo de producción éste seguía siendo alto, además las propiedades, en concreto la viscosidad, variaban considerablemente por cada lote producido debido a que la temperatura inicial de la reacción no eran constantes. Esto concuerda con lo expuesto por Collyer [5] y Fan-Long [1] con respecto al comportamiento de la reacción para la formación de aductos.

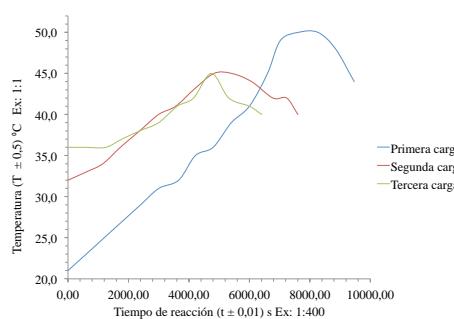


Figura 3: Perfil de temperatura para el aducto con amina alifática.

Tabla 3: Propiedades físicas del aducto con amina alifática aplicando el método actual.

Propiedades físicas	Valor experimental
$(\rho \pm 0,002) \text{ g/mL}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	1,022 (25,0)
$(NVM_1 \pm 9) \%$	85
$(NVM_2 \pm 0,01) \%$	92,66
$(\mu_1 \pm 1) \text{ cP}$ (Aguja, RPM, $(T \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ )	7780 (3, 10, (28,8))
$(\mu_2 \pm 32) \text{ cP}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	13501 (25,0)
$(\mu_3 \pm 1) \text{ cP}$ (Patrón, $(T \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ )	9850 (Z5, (25,0))

$\rho$ : Densidad,  $T$ : Temperatura

$NVM_1$ : Sólidos no volátiles con secado en la estufa.

$NVM_2$ : Sólidos no volátiles con secado en el desecador infrarrojo.

$\mu_1$ : Viscosidad por método de Brookfield.

$\mu_2$ : Viscosidad por método de copa Zahn.

$\mu_3$ : Viscosidad por método de Gardner

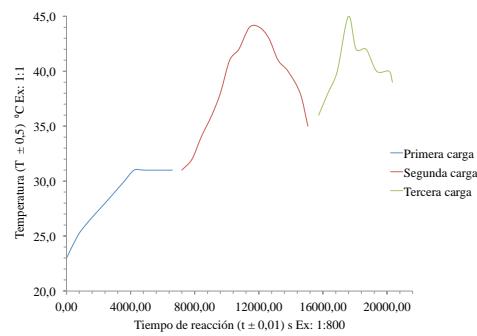


Figura 4: Perfil de temperatura para el aducto con amina cicloalifática.

En las Tablas 3 y 4 se puede observar la diferencia entre la viscosidad del aducto de amina alifática y cicloalifática, siendo de  $(7780 \pm 1) \text{ cP}$  y  $(3530 \pm 1) \text{ cP}$  respectivamente, ésto debido a

que las aminas cicloalíaticas proporcionan menos reactividad que las aminas alifática. En las aminas cicloalifáticas, el solapamiento entre el anillo aromático y el orbital que contiene el par solitario del nitrógeno estabiliza al par solitario y lo hace menos reactivo [7].

Tabla 4: Propiedades físicas del aducto con aminas cicloalifáticas aplicando el método actual.

Propiedades físicas	Valor experimental
$(\rho \pm 0,002) \text{ g/mL}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	1,044 (25,0)
$(NVM_1 \pm 5) \%$	48
$(NVM_2 \pm 0,01) \%$	48,16
$(\mu_1 \pm 1) \text{ cP}$ (Aguja, RPM, $(T \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ )	3530 (3, 20, (28,4))
$(\mu_2 \pm 15) \text{ cP}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	6304 (25,0)
$(\mu_3 \pm 1) \text{ cP}$ (Patrón, $(T \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ )	5417 (Z4-Z5, (23,0))

$\rho$ : Densidad,  $T$ : Temperatura

$NVM_1$ : Sólidos no volátiles con secado en la estufa.

$NVM_2$ : Sólidos no volátiles con secado en el desecador infrarrojo.

$\mu_1$ : Viscosidad por método de Brookfield.

$\mu_2$ : Viscosidad por método de copa Zahn.

$\mu_3$ : Viscosidad por método de Gardner

A su vez, esta reactividad tiene dependencia directa con la temperatura, por lo que en producciones previas a distintas temperaturas iniciales, es decir, temperatura ambiente, se obtuvieron diferentes viscosidades en ambos aductos. La reactividad entre distintos componentes no se da a las mismas condiciones de temperatura, ya que ésta depende de su estructura molecular, lo que se pudo considerar como una variable influyente en el proceso [1].

Esta temperatura podría mantenerse constante si existiera la presencia de un sistema de control, reduciendo así el número de cargas y por ende el tiempo de reacción para la producción de los aductos [1].

Otra variable importante es la agitación, ya que sin la debida homogenización de la materia prima la reacción tarda en comenzar el cambio ascendente en la temperatura provocando un tiempo de reacción elevado, y de igual forma no permitía la obtención de una mezcla uniforme obteniéndose una reacción incompleta y en consecuencia errores en su funcionalidad. A su vez, por ser un reactor

completamente abierto se obtuvieron pérdidas por evaporación de la amina debido a las altas temperaturas alcanzadas, provocando variaciones en las propiedades finales de los aductos.

Esta investigación preliminar, trajo como resultado la identificación de las variables más influyentes, siendo estas: temperatura del medio ambiente, ausencia de un sistema de dosificación y ausencia de un sistema de control de temperatura de reacción, identificadas a partir de un análisis causa raíz y una matriz de selección, ver Figura 5.

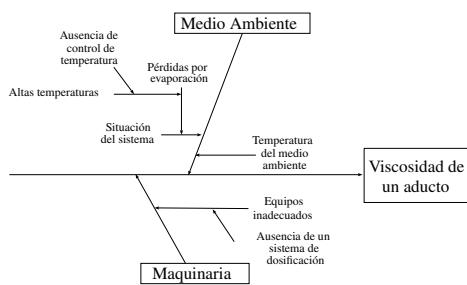


Figura 5: Diagrama causa-efecto de las variables seleccionadas que afectan al proceso de fabricación de los aductos de aminas.

### 3.2. Mejoramiento del proceso de fabricación

Luego de haber realizado los distintos modos de preparación de los aductos, se obtuvieron los diferentes resultados para ambos, reportados en las Tablas 5 y 6. En dichas tablas se pueden observar las discrepancias que proporcionan en la variable de respuesta y los diferentes modos de preparación. Si se comparan los valores de viscosidad obtenidos, se observa que las menores viscosidades se consiguieron para el modo de preparación denominado cargas parciales de resina sobre la amina en ambos aductos, ya que lo que se desea alcanzar es la menor viscosidad posible en el proceso de fabricación, de tal modo que dicho resultado es el mejor arreglo para la selección.

Posteriormente, una vez aplicado el estudio de diseño experimental para el modo de preparación seleccionado, las viscosidades obtenidas para ambos aductos se pueden observar en las Tablas 7 y 8 para el aducto de amina alifática y cicloalifática respectivamente. Asimismo, en dichas Tablas se puede apreciar la influencia de cada una de los

Tabla 5: Valores de viscosidad obtenidos para el aducto de amina alifática en los diferentes modos de preparación.

Modo de preparación de los aductos	Viscosidad del aducto ( $\mu \pm 41$ ) cP		
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
Toda la resina sobre la amina	14438	16320	15463
Toda la amina sobre la resina	14563	17463	17132
Cargas parciales de resina sobre la amina	14454	13362	13370
Cargas parciales de amina sobre la resina	16807	13778	13768

Tabla 6: Valores de viscosidad obtenidos para el aducto de amina cicloalifática en los diferentes modos de preparación.

Modo de preparación de los aductos	Viscosidad del aducto ( $\mu \pm 25$ ) cP		
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
Toda la resina sobre la amina	7794	7058	8215
Toda la amina sobre la resina	6783	8357	8181
Cargas parciales de resina sobre la amina	4787	7479	6027
Cargas parciales de amina sobre la resina	10468	10810	10158

Tabla 7: Viscosidad del aducto de amina alifática obtenida a diferentes condiciones de temperatura inicial del reactor, sistema de enfriamiento y velocidad de dosificación de la resina epólica

Réplicas	Con sistema de enfriamiento			
	$T_{rat}$ 1 a $V_1$	$T_{rat}$ 6 a $V_2$	$T_{rat}$ 4 a $V_1$	$T_{rat}$ 8 a $V_2$
1	8653	7002	8122	7512
2	9019	6464	8054	7183
3	7973	7006	7354	7181

Réplicas	Sin sistema de enfriamiento			
	$T_{rat}$ 5 a $V_1$	$T_{rat}$ 2 a $V_2$	$T_{rat}$ 7 a $V_1$	$T_{rat}$ 3 a $V_2$
1	7189	11095	8814	8873
2	8214	9856	6445	9374
3	6766	9013	6624	8102

Viscosidad del aducto ( $\mu_2 \pm 27$ ) cP

$T_{rat}$ : Tratamiento

$T_1$ : Temperatura 1 ( $30,0 \pm 0,5$ ) °C

$T_2$ : Temperatura 2 ( $35,0 \pm 0,5$ ) °C

$V_1$ : Velocidad de dosificación 1 (3,65 mL/min)

$V_2$ : Velocidad de dosificación 2 (4,48 mL/min)

factores considerados en el diseño experimental del proceso de fabricación.

Al comparar, por ejemplo, la viscosidad obteni-

Tabla 8: Viscosidad del aducto de amina cicloalifática obtenida a diferentes condiciones de temperatura inicial del reactor, sistema de enfriamiento y velocidad de dosificación de la resina epólica

Réplicas	Con sistema de enfriamiento			
	$T_{rat}$ 7 a $V_1$	$T_{rat}$ 5 a $V_2$	$T_{rat}$ 8 a $V_1$	$T_{rat}$ 3 a $V_2$
1	3785	2731	4662	4263
2	4575	4503	3622	5299
3	3955	2101	4855	4782

Réplicas	Sin sistema de enfriamiento			
	$T_{rat}$ 4 a $V_1$	$T_{rat}$ 6 a $V_2$	$T_{rat}$ 1 a $V_1$	$T_{rat}$ 2 a $V_2$
1	5249	7773	14701	7524
2	5901	6611	8330	6839
3	5418	7335	6652	5550

Viscosidad del aducto ( $\mu_2 \pm 36$ ) cP

$T_{rat}$ : Tratamiento

$T_1$ : Temperatura 1 ( $30,0 \pm 0,5$ ) °C

$T_2$ : Temperatura 2 ( $35,0 \pm 0,5$ ) °C

$V_1$ : Velocidad de dosificación 1 (2,205 mL/min)

$V_2$ : Velocidad de dosificación 2 (3,5 mL/min)

da para la amina alifática en el tratamiento 6 con el tratamiento 2, se puede apreciar la influencia del uso de un sistema de enfriamiento bajo las mismas condiciones de temperatura de reacción y velocidad de dosificación.

Esta tendencia es válida ya que a temperatura controlada el ordenamiento de las moléculas presente en la red de polímeros se realiza de una manera más adecuada produciendo menores viscosidades en el aducto [10, 4].

Con respecto a la velocidad de dosificación se observa que la mejora en la variable de respuesta ocurre a velocidades de 4,48mL/min y 3,5mL/min para el aducto de amina alifática y cicloalifática respectivamente, en condiciones de enfriamiento.

A pesar de tratarse de velocidades altas de dosificación, la adición de la resina sigue siendo a velocidad graduada, por lo que coincide con lo investigado por Fan-Long [1] donde afirma que la preparación de aductos debe ser a temperatura de reacción controlada y suministro gradual de los reactantes.

De manera gráfica se pueden observar las viscosidades para diferentes tratamientos, a sus respectivas condiciones, en las Figuras 6 y 7; donde en estas se compara la variabilidad entre

cada una de las réplicas y la diferencia entre cada uno de los tratamientos. Por ejemplo, en la Figura 6, para tratamiento 8 se aprecian viscosidades entre ( $7512 \pm 1$ ) cP y ( $7181 \pm 1$ ) cP lo que se considera una variabilidad baja en comparación con viscosidades que oscilan entre ( $11095 \pm 1$ ) cP y ( $9013 \pm 1$ ) cP como lo son para el tratamiento 2. En este sentido en la Figura 6 se observa que el tratamiento con menores valores en la viscosidad es el número seis y a su vez tiene una tendencia relativamente constante en las viscosidades para cada una de las réplicas, en comparación con el tratamiento número dos, el cual no hace uso de sistema de enfriamiento, que tiene una marcada diferencia entre sus réplicas y aporta las mayores viscosidades del sistema.

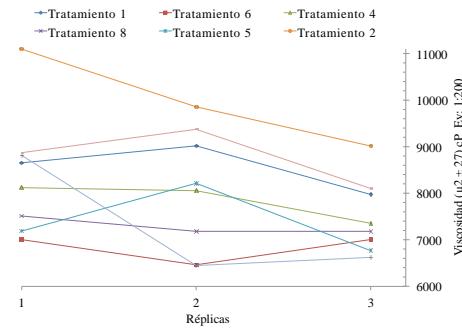


Figura 6: Viscosidades del aducto de amina alifática para cada uno de los tratamientos y sus respectivas réplicas.

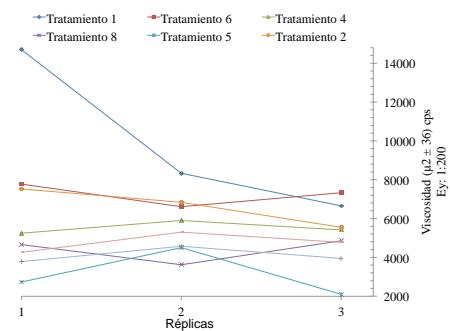


Figura 7: Viscosidades del aducto de amina cicloalifática para cada uno de los tratamientos y sus respectivas réplicas.

Con respecto al aducto de amina cicloalifática,

los valores de viscosidad obtenidos para las diferentes combinaciones posibles, fueron menores a la condiciones de enfriamiento.

Este resultado es válido por lo explicado anteriormente para el aducto de amina alifática sobre el reordenamiento de las moléculas. Con relación a la temperatura inicial, se observa que a menor temperatura existe una mejora en la variable de respuesta. Dicho valor resulta apropiado, debido a que a temperaturas iniciales altas la reactividad de amina aumenta, provocando así una reacción violenta y por ende viscosidades altas.

Cabe destacar que la reactividad entre distintos componentes no se da a las mismas condiciones de temperatura, ya que ésta depende de su estructura molecular lo que concuerda con lo mencionado por Collyer [5] y Rojas [4]. Por último, se observó igualmente una mejora en la viscosidad del aducto con un aumento en la velocidad de dosificación, lo que se justifica con lo explicado anteriormente para el aducto de amina alifática.

Por otro lado en la Figura 7, se puede observar que el tratamiento número cinco presenta las menores viscosidades, sin embargo su divergencia entre los resultados de las réplicas es representativa, recordando que se quiere hallar aquel proceso donde las viscosidades sean las menores y que estas se mantengan constantes en la fabricación lote a lote; de la misma figura se puede observar que el tratamiento número siete presenta viscosidades bajas en comparación con los tratamientos tres, uno, seis, dos, cuatro y ocho, así como también tiene una tendencia constante entre los resultados de sus réplicas. El tratamiento número uno tiene una variación significativa en la viscosidad de la primera réplica con respecto a las otras dos réplicas esto se debe a errores experimentales al momento de la dosificación de la resina sobre la amina durante la realización del ensayo.

Todas estas comparaciones se realizaron tomando en cuenta los valores promedios para cada uno de los tratamientos los cuales están representados en las Figuras 8 y 9.

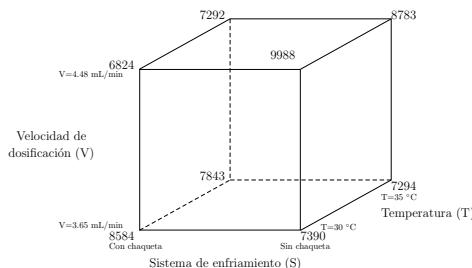


Figura 8: Representación cúbica de la viscosidad promedio del aducto de amina alifática para todos los tratamientos diferentes.

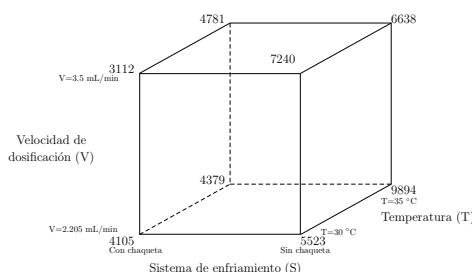


Figura 9: Representación cúbica de la viscosidad promedio del aducto de amina cicloalifática para todos los tratamientos diferentes.

### 3.3. Análisis estadístico para el diseño experimental

El análisis de varianza realizado presentado en las Tablas 9 y 10, mostró una distribución  $F$  para el aducto de amina alifática e igualmente para el aducto de amina cicloalifática de 4,49 para un 95 % de confianza ( $\alpha = 0,05$ ) y de 8,53 para un nivel de confianza igual a 99 % ( $\alpha = 0,01$ ). Según esto, se puede establecer que el sistema de enfriamiento y la interacción entre éste último y la velocidad de dosificación son los factores influyentes en la viscosidad del producto final para el aducto de amina alifática. Con respecto al aducto de amina cicloalifática, de la misma manera el sistema de enfriamiento es un factor influyente en la viscosidad del producto final, como lo es también la temperatura inicial del reactor y la interacción entre los tres factores principales [8, 9].

En la Figura 10 se puede observar la influencia de las variables principales sobre la viscosidad promedio del aducto de amina alifática, donde la que más afecta dicha propiedad es el sistema de enfriamiento provocando una diferencia de

Tabla 9: Aplicación del análisis de varianza en los datos obtenidos a partir de los tratamientos correspondientes al aducto de aminas alifáticas.

Fuentes de variación	$F_0$	$F_{\text{teórico}}\alpha = 0,05$	$F_{\text{teórico}}\alpha = 0,01$	Influencia
S	5.93			*
T	1.61			NS
V	2.24			NS
ST	0.77	4.49	8.53	NS
SV	27.62			**
TV	0.00			NS
STV	3.56			NS

Tabla 10: Aplicación del análisis de varianza en los datos obtenidos a partir de los tratamientos correspondientes al aducto de aminas cicloalifáticas.

Fuentes de variación	$F_0$	$F_{\text{teórico}}\alpha = 0,05$	$F_{\text{teórico}}\alpha = 0,01$	Influencia
S	22.83			**
T	4.47			*
V	0.62			NS
ST	0.46	4.49	8.53	NS
SV	0.12			NS
TV	1.75			NS
STV	5.55			*

casí 2000cP en la viscosidad del mismo, por lo que se comprueba lo demostrado por medio del análisis de varianza ya explicado; de aquí también se puede observar que la temperatura y la velocidad de dosificación tienen una variación sobre la viscosidad de menos de 1000cP, según los cálculos estadísticos, estas variables no influyen significativamente sobre la variable de respuesta.

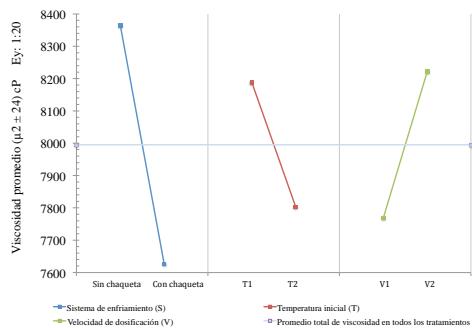


Figura 10: Efectos principales sobre la viscosidad del aducto de amina alifática.

Asimismo, se puede establecer que empleando un sistema de enfriamiento y a velocidades de dosificación bajas las viscosidades son bajas, lo que sucede igualmente a temperaturas iniciales altas, esto concuerda con lo expuesto por Fan-Long [1].

Por otro lado, se sabe que frente a la existencia de diversos factores en un diseño experimental, surge una interacción entre estos que puede o no afectar las propiedades, como si se tratara de una nueva variable de interés; estadísticamente se demostró que la interacción entre el sistema de enfriamiento y la velocidad de dosificación de la resina influye considerablemente sobre la viscosidad del aducto de amina alifática, de igual modo de manera gráfica también se puede observar esta influencia, analizando las Figuras 11, 12 y 13.

En la Figura 11 se observa que las dos rectas no se cruzan entre sí, esto indica según Montgomery [8], que no existe interacción entre las variables de estudio, en este caso la temperatura inicial del reactor y la velocidad de dosificación de la resina; esto ocurre también en la Figura 12, no hay interacción entre el sistema de enfriamiento y la temperatura inicial del reactor. Tomando en cuenta lo anterior y al observar la Figura 13, se puede notar el cruce entre las rectas, este hecho representa una interacción que influye en el proceso identificada como SV, lo que concuerda perfectamente con lo demostrado en el análisis de varianza.

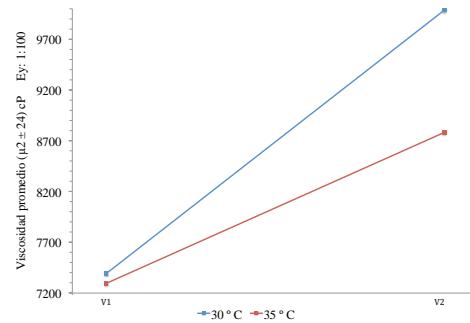


Figura 11: Interacción doble entre (T) y (V) sobre la viscosidad del aducto de amina alifática (sistema de enfriamiento (S) constante).

La influencia de las variables principales sobre la viscosidad promedio del aducto de amina cicloalifática se puede observar en la Figura 14, donde las variables más influyentes son el sistema de enfriamiento y la temperatura inicial del reactor, ya que para niveles diferentes presentan una gran

variación en la viscosidad del aducto, teniendo un poco más de  $3000\text{cP}$  de variación para la primera variable y aproximadamente  $1500\text{cP}$  para la segunda, esto concuerda perfectamente con lo demostrado estadísticamente; por otro lado, la velocidad de dosificación no afecta considerablemente la viscosidad del aducto de aminas cicloalifáticas. En la Figura 14, se puede observar que a temperaturas altas y empleando un sistema de enfriamiento se obtienen las menores viscosidades, lo que es de gran interés para esta investigación.

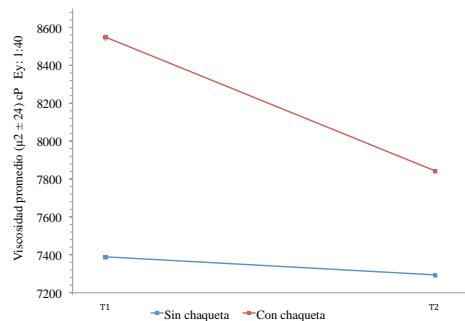


Figura 12: Interacción doble entre (S) y (T) sobre la viscosidad del aducto de amina alifática (velocidad de dosificación de la resina (V) constante). .

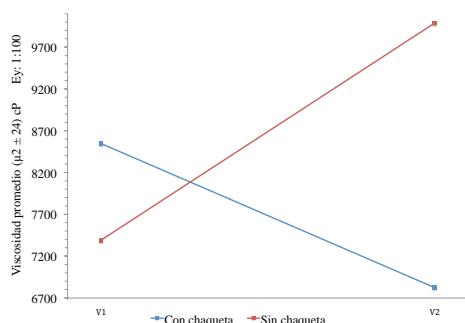


Figura 13: Interacción doble entre (S) y (V) sobre la viscosidad del aducto de amina alifática (temperatura inicial del reactor (T) constante).

Ahora bien, en este sistema no puede faltar la consideración de las interacciones entre los factores, observando la Figura 15 se puede notar

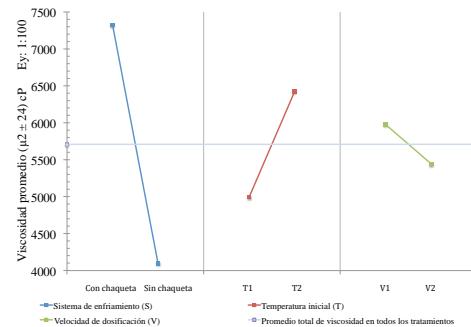


Figura 14: Efectos principales sobre la viscosidad del aducto de amina cicloalifática.

que a menor velocidad de dosificación de la resina, la influencia de la temperatura sobre la variable de respuesta es menor (menor de  $500\text{cP}$ ) que cuando dicha velocidad de dosificación es mayor (más de  $1.600\text{cP}$ ). En contraste, de la Figura 16 se puede observar que a temperaturas bajas hay una menor influencia del uso o no de un sistema de enfriamiento que cuando la temperatura es mayor donde hay una mayor influencia, finalmente de la Figura 17 se puede destacar que hay una menor influencia del empleo de un sistema de enfriamiento o no a velocidades de dosificación bajas que cuando éstas son más altas.

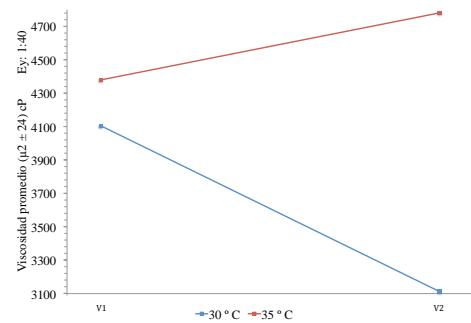


Figura 15: Interacción doble entre (T) y (V) sobre la viscosidad del aducto de amina cicloalifática constante uno de los niveles en el sistema de enfriamiento (S) constante.

Finalmente, la regresión lineal múltiple realizada arrojó la correlación representada por la ecuación (1), entre la viscosidad del producto final

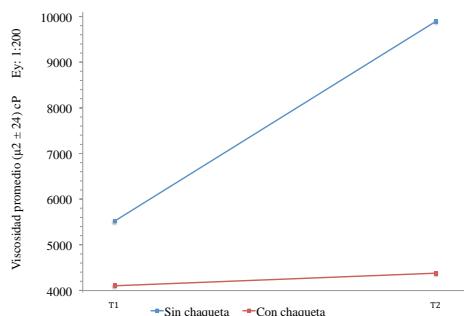


Figura 16: Interacción doble entre (S) y (T) sobre la viscosidad del aducto de amina cicloalifática (velocidad de dosificación de la resina (V) constante).

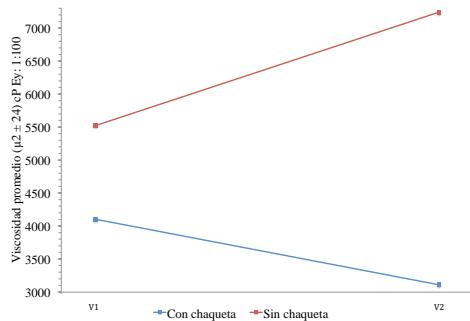


Figura 17: Interacción doble entre (S) y (V) sobre la viscosidad del aducto de amina cicloalifática (temperatura inicial del reactor (T) constante).

y los factores e interacciones más influyentes en la variable de respuesta para el aducto de amina alifática.

$$Y = 7995,37 + 368,48 S + 795,25 SV \quad (1)$$

Y para el aducto de amina cicloalifática representada por la ecuación (2)

$$Y = 5708,96 + 1614,68 S + 714,20 T - 796,05 STV \quad (2)$$

Las Figuras 18 y 19 representan las gráficas de probabilidad normal obtenidas empleando las ecuaciones de regresión lineal presentadas anteriormente, dichas gráficas arrojaron una distribución normal adecuada, es decir, se obtuvo una tendencia lineal con un valor de  $R^2$  mayor a

0,90 para ambos aductos, por lo que se verifica que no existe sospecha de algún problema con la normalidad de los datos utilizados para el análisis estadístico, y se verifica la hipótesis de que las variables influyentes en la viscosidad del producto final son las antes mencionadas, todo esto siguiendo el procedimiento establecido por Montgomery [8] y Pulido [9] para el estudio estadísticos de diseños factoriales.

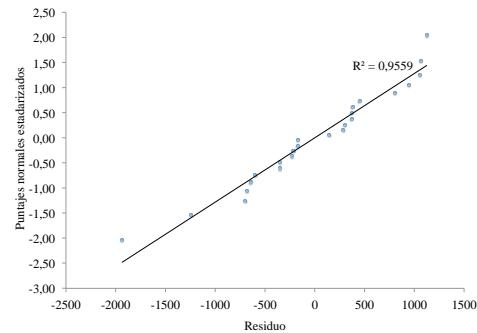


Figura 18: Probabilidad normal de los residuos sobre la viscosidad del aducto de amina alifática.

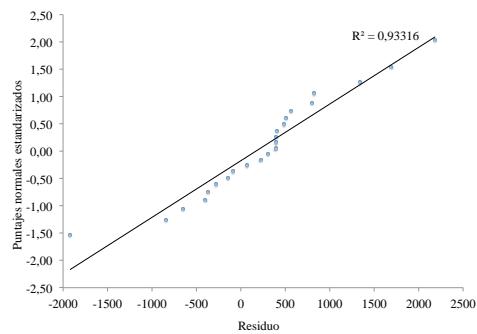


Figura 19: Probabilidad normal de los residuos sobre la viscosidad del aducto de amina cicloalifática.

### 3.4. Condiciones de operación adecuadas para la fabricación de los aductos.

Las mejores condiciones obtenidas se muestran en la Tabla 11. A estas condiciones las características de los aductos de amina alifática y cicloalifática son presentadas en las Tablas 12 y 13 respectivamente. También se obtuvo un rango

de temperaturas durante el proceso de elaboración como se puede ver en la Figura 20 para el aducto de amina alifática, que está entre 60 y 70 °C, de igual manera presentado en la Figura 21 para el aducto de amina cicloalifática oscilando en el mismo rango de temperatura.

Tabla 11: Condiciones obtenidas en la preparación de los aductos.

Variables	Condiciones	
	Aducto de amina alifática	Aducto de amina cicloalifática
Sistema de enfriamiento	Con chaqueta	Con chaqueta
Velocidad de dosificación (mL/min)	Alta, aproximadamente igual a 4,48	Baja, aproximadamente igual a 2,205
Temperatura inicial del reactor (°C)	Alta, aproximadamente igual a 35	Baja, aproximadamente igual a 30

Los productos finales obtenidos a partir de las condiciones establecidas arrojaron características funcionales adecuadas para su aplicación, siendo éstas un curado adecuado, brillosidad y dureza a lo largo de toda la superficie, así como también una superficie no pegajosa.

Estas condiciones conllevan a la adquisición de ciertos equipos para el mejoramiento del proceso, estos equipos pueden ser la de un sistema apropiado para el calentamiento previo de la amina en el reactor, un equipo apropiado para la dosificación de la resina, un reactor encamisado con una capacidad adecuada, y la presencia de un agitador de velocidad rotatoria moderada.

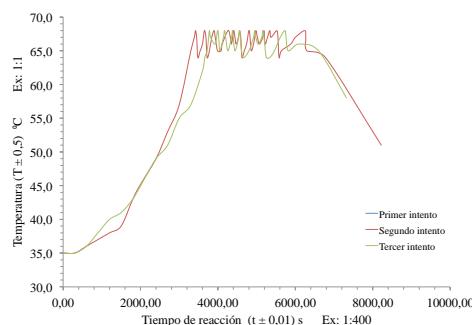


Figura 20: Perfil de temperatura con respecto al tiempo para el aducto de amina alifática a las condiciones seleccionadas.

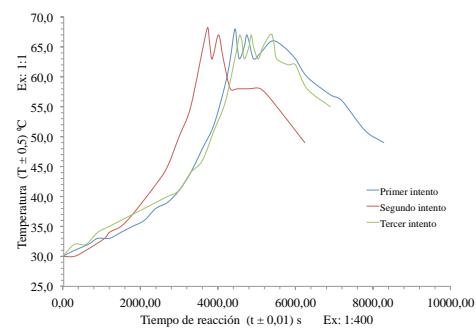


Figura 21: Perfil de temperatura con respecto al tiempo para el aducto de amina cicloalifática a las condiciones seleccionadas.

Tabla 12: Propiedades físicas del aducto con amina alifática a las condiciones seleccionadas

Propiedades físicas	Valor experimental
$(\rho \pm 0,002) \text{ g/mL}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	1,003 (25,0)
$(NVM_1 \pm 43) \%$	83
$(NVM_2 \pm 0,01) \%$	95,38
$(\mu_1 \pm 1) \text{ cP}$ (Aguja, RPM, $(T \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ )	6033 (3, 10, (29,2))
$(\mu_2 \pm 18) \text{ cP}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	7315 (25,0)

$\rho$ : Densidad,  $T$ : Temperatura

$NVM_1$ : Sólidos no volátiles con secado en la estufa.

$NVM_2$ : Sólidos no volátiles con secado en el desecador infrarrojo.

$\mu_1$ : Viscosidad por método de Brookfield.

$\mu_2$ : Viscosidad por método de copa Zahn.

Tabla 13: Propiedades físicas del aducto con amina cicloalifática a las condiciones seleccionadas

Propiedades físicas	Valor experimental
$(\rho \pm 0,002) \text{ g/mL}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	1,042 (25,0)
$(NVM_1 \pm 35) \%$	49
$(NVM_2 \pm 0,01) \%$	47,24
$(\mu_1 \pm 1) \text{ cP}$ (Aguja, RPM, $(T \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ )	2638 (3, 20, (28,8))
$(\mu_2 \pm 11) \text{ cP}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	4279 (25,0)

$\rho$ : Densidad,  $T$ : Temperatura

$NVM_1$ : Sólidos no volátiles con secado en la estufa.

$NVM_2$ : Sólidos no volátiles con secado en el desecador infrarrojo.

$\mu_1$ : Viscosidad por método de Brookfield.

$\mu_2$ : Viscosidad por método de copa Zahn.

#### 4. Conclusiones

Las variables más influyentes en la fabricación de los aductos de amina fueron: la temperatura del medio ambiente, ausencia de un sistema de dosificación y ausencia de un sistema de control para la temperatura de reacción.

Para la fabricación de aductos de amina alifática, se seleccionó como condiciones de operación la dosificación gradual de la resina con velocidad de 4,48 mL/min y temperatura inicial del reactor de aproximadamente 35 °C, y para la fabricación de aductos de amina cicloalifática resultó de una dosificación gradual de la resina con velocidad de 2,205 mL/min y temperatura inicial del reactor de aproximadamente 30 °C.

El sistema de control de temperatura de la reacción para ambos aductos debe manternerse entre (60 y 70) °C.

- [8] Douglas C. Montgomery and George C. Runger. *Applied statistics and probability for engineers*. John Wiley & Sons, 2010.
- [9] Humberto Gutiérrez Pulido y Román de la Vara Salazar. *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw-Hill Interamericana, segunda edición, 2012.
- [10] Marcelo Rufo y F. Matta. A evolução dos agentes de cura para resinas epóxi. *Revista PI-Pisos Industriais, Brasil, Ano*, 1, 2010.

#### Referencias

- [1] Fan-Long Jin, Xiang Li, and Soo-Jin Park. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29:1-11, 2015.
- [2] Pragyan Mohan. A critical review: the modification, properties, and applications of epoxy resins. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(2):107-125, 2013.
- [3] Cinthia Stefani Paredes Lopez y Carlos Edmundo Reyes Cossio. Influencia del uso de adhesivo epoxico colmafix 32 como puente adherente en vigas de concreto armado sujetas a flexion para la recuperacion de su monolitismo. Trabajo Especial de Grado, Universidad Privada Antenor Orrego, Trujillo, Perú, 2016.
- [4] Mallerly Rojas Morales y David Alexander Torres Gómez. Evaluación para la obtención de resina epoxica a partir de aceite de recino a nivel laboratorio. Trabajo Especial de Grado, Programa De Ingeniería Química, Facultad de Ingenierías, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia, 2016.
- [5] Anthony A. Collyer, editor. *Rubber toughened engineering plastics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [6] ASTM D445-15(2015), Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity), 2015.
- [7] Leroy G Wade, Ángel Montaña Pedrero y Consuelo Batalla García. *Química orgánica*. Pearson Prentice Hall España, 2004.

# *Letter to the editor: Procedure for access to the ERS and ENVISAT mission data through the ESA portal and the interactive tool EOLI-SA*

Indira Franchi<sup>a</sup>, Jesús Santander<sup>a</sup>, Alfonso Zozaya<sup>\*b</sup>

<sup>a</sup>Escuela de Ingeniería de Telecomunicaciones, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

<sup>b</sup>Universidad Israel, Quito, Ecuador

---

## **Abstract.-**

The European Space Agency (ESA) has developed several programs based on satellite technologies whose main goal is to know thoroughly of the Earth, its space environment and the Universe. Data from multiple missions, have contributed greatly to the progress of operational, commercial applications and even researchs. This document sets out in detail a series of procedures required for access to ERS and ENVISAT missions data using the EOLI-SA interactive tool and user registration on the ESA portal.

**Keywords:** European Space Agency; access to satellite data; ERS; ENVISAT.

## *Carta al editor: Procedimiento para el acceso a los datos de las misiones ERS y ENVISAT a través del portal de la ESA y la herramienta interactiva EOLI-SA*

## **Resumen.-**

La Agencia Espacial Europea (ESA) ha desarrollado diversos programas basados en tecnologías satelitales cuyo objetivo principal es conocer a fondo la Tierra, su entorno espacial y el Universo. Los datos de las múltiples misiones, han contribuido cuantiosamente al progreso de aplicaciones operacionales, comerciales e incluso investigaciones. En este documento se expone con detalle, una serie de procedimientos requeridos para el acceso a los datos de las misiones ERS y ENVISAT empleando la herramienta interactiva EOLI-SA y el registro de usuarios en el portal de la ESA.

**Palabras clave:** Agencia Espacial Europea; acceso a datos satelitales; ERS; ENVISAT.

Recibido: marzo 2017

Aceptado: julio 2017

## **1. Introducción**

Desde 1991 comienza en la Agencia Espacial Europea (ESA) las observaciones de la Tierra mediante las misiones satelitales en órbita polar ERS-1, ERS-2 y ENVISAT, las cuales han marcado en 26 años continuas mediciones globales de la atmósfera, el océano, la tierra y el hielo.

Los datos generados por estas misiones han aportado invaluable información para las investigaciones de las ciencias de la Tierra y el constante monitoreo de los cambios ambientales y climáticos; además de incrementar el desarrollo tecnológico con aplicaciones operacionales y comerciales.

La ESA tiene a disposición de sus usuarios, colecciones de datos obtenidas de las misiones: Envisat, ERS-1, ERS-2, GOCE, SMOS, CryoSat, éstas y las futuras misiones de Earth Explorer se rigen bajo una política de datos de observación de la Tierra (EO) para su descarga a través del sistema On-The-Fly (OTF), solo disponible para el conjunto

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: azozaya@uisrael.edu.ec (Alfonso Zozaya )

de productos ASAR) o mediante descarga directa utilizando servidores FTP<sup>1</sup>.

Los productos EO conceden el acceso en línea para la visualización de los catálogos de la ESA mediante la herramienta interactiva EOLI-SA, permitiendo a los usuarios registrados realizar pedidos en línea o descarga directa, para observar los productos de datos, ordenarlos y rastrear su estado.

Este artículo quiere brindar a toda la comunidad científica, con proyectos de investigación que involucren misiones satelitales de la ESA, la información pertinente y actualizada para obtener los datos de los satélites ERS-1, ERS-2 y ENVISAT mediante una serie de procedimientos; además de incluir una pequeña guía ilustrativa para el manejo de EOLI-SA.

## 2. Política de datos Earth Observation (EO)

Desde el año 2010 la ESA se ha regido por una política de datos de Observación de la Tierra aplicada a las misiones Envisat, ERS-1, ERS-2, GOCE, SMOS, CryoSat y futuras misiones de Earth Explorer [1].

La política de EO contiene dos tipos de grupos de datos gratuitos, que a saber son:

- **Datos de libre acceso:** con tan solo realizar un registro rápido de usuario en el portal de la ESA se puede acceder al conjunto de datos procesados y difundidos en línea. A continuación se muestra una tabla de los productos disponibles en línea<sup>2</sup>.
- **Datos restringidos:** los productos bajo demanda o adquisiciones específicas no se encuentran disponibles con acceso libre, en este caso el usuario deberá presentar una propuesta de proyecto en donde la ESA evaluará la misma, con el fin de fijar la porción de datos pertinentes para dicha propuesta. Para conocer cuáles productos entran en esta categoría, se debe revisar el siguiente archivo<sup>3</sup>.

<sup>1</sup><https://goo.gl/51mfpD>, 25/02/2017

<sup>2</sup><https://goo.gl/9DZmPS>, 25/02/2017

<sup>3</sup><https://goo.gl/pJqBk3>, 25/02/2017

### 2.1. Registro rápido

Para acceder a los datos gratuitos de libre acceso, es necesario la inscripción en el portal de la Esa Earth Online mediante el siguiente enlace<sup>4</sup>. El procedimiento para realizar el registro es el siguiente:

1. Realizar la inscripción en el portal mediante el botón **Register**.
2. Rellenar los datos solicitados por la interfaz **ESA Earth Observation Users' Single Sing On Registration (EO-SSO)**, una muestra de esto se puede visualizar en la Figura 1.
3. Revisar el correo electrónico proporcionado y verificar que se ha enviado un link para activar el registro.

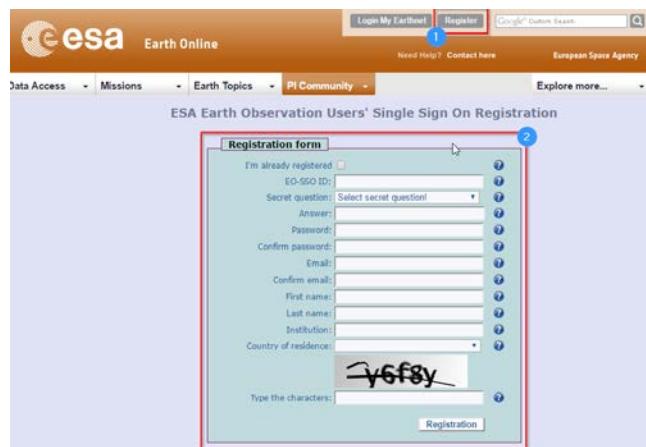


Figura 1: Registro de usuario en la ESA Earth Online.

4. Iniciar sesión en el portal web de la ESA Earth mediante el botón **Login My Earthnet** y dirigirse a la pestaña **Data Access** y luego en **Browse Data Product**.
5. Utilizar el filtro de la pantalla de búsqueda para obtener los productos de interés, en ella se pueden configurar parámetros tales como: tópico del producto, misión, instrumento, topología y nivel de procesamiento. Es importante mencionar que si se desea adquirir el producto mediante el software EOLI-SA, a la fecha, únicamente se encuentran disponibles productos con nivel 1 de procesamiento (en el registro rápido). Una vez adecuados los

<sup>4</sup><https://goo.gl/xt29kH>, 25/02/2017

- campos de búsqueda deberá hacer click en el botón **Go**.
6. Al seleccionar el producto de interés se dirigirá a una nueva pantalla, donde aparecerán ya cargados los datos personales seguido de tres formas que deben llenarse. En la primera debe indicarse el continente donde se quiere realizar el estudio. Luego, en el siguiente formulario se solicita información sobre área de estudio del proyecto, de no estar seguro de la selección correspondiente, puede consultarse la página número 13 de la guía<sup>5</sup> de estilo y contenido proporcionada por la ESA. Finalmente, es necesario exponer un breve resumen del proyecto, incluyendo los objetivos, métodos y derivables. De estar conforme con la información suministrada debe presionarse el botón **Next** para continuar con el proceso.
  7. La siguiente pantalla se puede observar en la Figura 2, en ella aparecerá precargado el producto seleccionado, ésta permite la posibilidad de adicionar más productos, si se desea mantener el proyecto en la modalidad de registro rápido (sin necesidad de esperar 3 días hábiles por la autorización y aprobación del mismo) no seleccione productos nivel 0 ó **Wave-Mode**. Además es posible cargar productos de terceros a la solicitud. De estar conforme con los datos suministrados se debe tildar el checkbox de los términos y condiciones del servicio y presionar el botón **Save**.
  8. Por último, se presentará una pantalla de confirmación, de estar satisfecho con la solicitud debe presionar el botón **Confirm**. Este evento redireccionará a una ventana resumen donde es posible observar los productos admitidos. Para acceder a esta pantalla de nuevo utilice el campo **My Online Data** disponible en el menú **My Earthnet**

Al finalizar el proceso exitosamente de registro rápido es posible acceder a los datos que fueron solicitados mediante el software EOLI-SA y el

### Product Registration - product selection ASAR L1 products (IMP, IMS, APP, APS, WSS)

**ESA Products**

From the dropdown lists select satellite, sensor and product you would like to access and confirm by using the 'Add Product' button. In order to be authorised to access the selected products, you will be requested to accept the Terms and Conditions at the bottom of this page.

ENVISAT	ASAR Medium Resolution
Select product	
<b>Add Product</b>	

**Satellite      Instrument      Product      #      Action**

ENVISAT	ASAR (On-The-Fly)	ASAR L1 products (IMP, IMS, APP, APS, WSS)	<b>Delete</b>
---------	-------------------	--	---------------

**Third Party Mission Products**

From the dropdown lists select satellite, sensor and product you would like to access and confirm by using the 'Add Product' button. In order to be authorised to access the selected products, you will be requested to accept the Terms and Conditions at the bottom of this page. Please note: Third Party Mission Data can be made available only under specific conditions described in the TPM area (here)

Select satellite	Select instrument
Select product	
<b>Add Product</b>	

No product selected so far.

**Terms and Conditions acceptance**

In order for ESA to give access to the dataset accessible via simple registration, the Principal investigator shall have read and accepted the Terms and Conditions for

Terms and Conditions for the use of ESA data  
By checking this box I confirm my acceptance of the Terms and Conditions for the use of ESA data

**Back      Save**

Figura 2: Pantalla para adicionar otros productos a la solicitud.

método de descarga tradicional. A la fecha, luego de finalizar el proceso de solicitud un correo de confirmación es recibido, con los datos del producto y un link.

## 2.2. Propuesta de proyecto

Es necesario presentar una propuesta de proyecto de investigación si el producto a solicitar se encuentran bajo limitaciones de difusión resguardadas por ser datos restringidos o sensibles. El proyecto será revisado por el Gerente de Misión y se enviará una notificación al usuario si la propuesta es aceptada o rechazada [1]. No se aplican tarifas por programación o producción, sin embargo, la ESA puede solicitar al usuario que proporcione una contribución en caso de solicitudes de conjuntos de datos muy grandes. Es importante destacar que se debe estar registrado en la ESA Earthnet para así enviar la propuesta de proyecto. El procedimiento a emplear para realizar la propuesta es la siguiente:

<sup>5</sup><https://goo.gl/7gqofX>, 25/02/2017

1. Ingresar a **My Earthnet** con el usuario y contraseña creados anteriormente.
2. Seleccionar la opción **New Project**, en donde se mostrará la información contenida en la Figura 3.
3. Hacer click en **Cover Page** y llenar los formularios con información referente al proyecto, los autores del proyecto, aportes de la investigación en el ámbito científico y las habilidades y destrezas con las que cuenta el equipo.
4. Una vez completado el proceso de suscripción, hay que escoger los productos a los cuales se va a solicitar el acceso y esperar la respuesta de la ESA al correo de los solicitantes. Cuando sea aprobada, al hacer login en **My Earthnet**, se tendrá acceso a los productos desde la opción **My Online Data**. Según sea el producto que se escoja, éste cuenta con un método para descargarlo.

Figura 3: Formulario requerido en la propuesta de investigación.

### 3. Sistemas de descarga

Actualmente la ESA dispone de dos vías para acceder a los datos una vez que el proyecto ha sido aprobado, la manera tradicional, mediante un servidor FTP, o utilizando el servicio OTF (On-The-Fly)<sup>6</sup>. El primero de ellos consiste en acceder

a la data mediante una conexión FTP, hay que resaltar que está en desuso y la intención de la ESA es sustituirlo enteramente por el servicio OTF, que consiste en un catálogo de productos que pueden ser obtenidos mediante el software EOLI-SA. Debido a la coexistencia de ambos servicios es pertinente describir en detalle el funcionamiento básico de ambos sistemas, a saber:

#### 3.1. Protocolo FTP y descarga directa

Para acceder a los datos es necesario disponer de una cuenta *EarthNet* luego desde **My EarthNet** y en **My Online Data** se selecciona el producto y al abrirlo se mostrará el sistema de archivos en donde se podrá navegar por cada uno de los distintos directorios, observe la Figura 4 en ella se muestra un ejemplo de un producto con método de descarga FTP.

#### Index of /ERS-2\_WindScatt/

Name	Size	Date Modified
[parent directory]		1/23/17, 2:25:00 PM
ASPS_H		1/24/17, 8:57:00 AM
ASPS_N		6/2/16, 12:00:00 AM
ERS2-WS_Readmefile-ENVI-GSOP-EOGD-QD-15-0130_issue_1.0.pdf	714 kB	1/24/17, 10:24:00 AM
UW1		6/2/16, 12:00:00 AM
WS-table_updated.pdf	109 kB	6/2/16, 12:00:00 AM

Figura 4: Disposición del Website para descargas FTP de la ESA.

Este tipo de descarga es poco intuitivo, no por el protocolo de transferencia, sino por el hecho de navegar entre carpetas hasta encontrar la información que es requerida. La ESA dio por entendido el percance y es por esta razón que nace el sistema EOLI-SA.

Además de descargas FTP, la ESA dispone de un portal<sup>7</sup> público donde no es necesario contar con registro de usuario y en el cual están dispuestas de forma semi-ordenada un catálogo de productos (bastante reducido) mediante paquetes para ser descargados de manera directa. En la Figura 5 está enmarcado a grandes rasgos, la disposición general del website. En el recuadro 1, la primera información disponible es el nombre del paquete, seguido por una pequeña descripción del contenido del mismo a la que le acompaña una lista de los países, provincias y regiones

<sup>6</sup><https://goo.gl/5GFYdU>, 25/02/2017

<sup>7</sup><https://goo.gl/WNVuZ8>, 25/02/2017

sobre los cuales fueron adquiridos los datos. Como última información se encuentran los metadatos del paquete, que permite conocer la fecha del conglomerado, y la cantidad de productos disponibles en él.

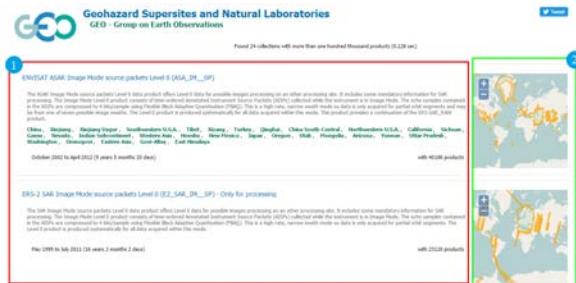


Figura 5: Disposición del Website externo para descargas directas de la ESA.

En el segundo cuadro se encuentra un mapa en el cual es posible identificar las regiones sobre las cuales fueron capturados los datos, la forma entonces para buscar un archivo es encontrar el paquete asociado a la región, para luego ir navegando por los distintos archivos hasta dar con el que es requerido. Una vez que éste es encontrado, es posible realizar la descarga, la pantalla final será la que se muestra en la Figura 6. Al ubicarse en ella, la información con la que se cuenta es el nombre del archivo, los metadatos asociados, un mapa de la región de adquisición y el nombre del paquete al que pertenece.

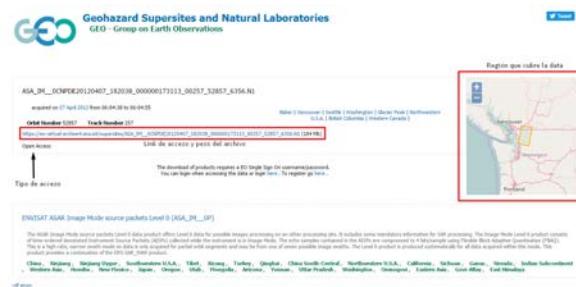


Figura 6: Pantalla de descarga.

### 3.2. Servicio On-The-Fly

Para poder hacer uso de este servicio es necesario tener instalado la herramienta EOLI-SA, la cual gestionará todo el proceso de solicitud y descarga de los datos. Cabe destacar que no es necesario

presentar una propuesta de proyecto para obtener datos L1 (en capítulos posteriores se explican en detalle). La primera pantalla a la que se enfrenta el usuario es la que se muestra en la Figura 7. Los aspectos más importantes del programa EOLI-SA serán anunciados en la siguiente sección, por ahora el interés está en describir el proceso de acceso a los datos.



Figura 7: Pantalla principal del software EOLI-SA.

En la Figura 7 cada etiqueta enumerada representa un paso en orden cronológico que debe ser ejecutado, a saber:

1. Acceder a la cuenta **EarthLink EO** mediante clave y usuario.
2. Seleccionar del catálogo de datos los productos que se desean obtener.
3. Escoger el rango de fechas de la consulta y el tipo de área de selección con la que se enmarcará la región deseada.
4. Navegar a través del mapa para ubicar y seleccionar la región de interés.
5. Hacer click en el botón **Search Catalog**.

Una vez seguidos los pasos previos, un nuevo recuadro debajo de la sección 2 aparecerá con información sobre la consulta realizada. Tal cual es mostrado en la Figura 8. Para proceder a la descarga solo basta con presionar el botón **Get** o hacer doble clic sobre la fila y en la nueva ventana seleccionar la opción **Download Product**.

Finalmente en la sección descargas de EOLI-SA, se puede visualizar el estado de las descargas mediante una barra de progreso, un pantallazo

265 Item(s) in Catalogue (265 out of 509 from last Query) - 5 Item(s) selected						
Action	Display	Mosaic	Id	Mission	Sensor	Product
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_1P 2006-1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_1P 2006-1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	3	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_1P 2006-1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	4	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_1P 2006-1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	5	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_1P 2006-1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	6	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_1P 2006-1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	7	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_1P 2006-1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	8	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_1P 2006-1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	9	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_1P 2006-1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	10	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_1P 2006-1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	11	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_1P 2006-1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	12	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_1P 2006-1

Figura 8: Lista con el contenido de la consulta requerida por el usuario.

1 Item(s) in download - 0 Item(s) selected			
Display	Mosaic	Progress	Download status
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		Completed
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		Completed
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		Downloading ...
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		Downloading ...
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		Completed

Figura 9: Estado de las descargas de productos.

concerniente a ese evento es mostrado en la Figura 9. La ventaja principal de EOLI-SA frente al método FTP es la disposición del catálogo de productos, permitiendo una navegación fluida y la monitorización de las colas de descargas.

#### 4. EOLI-SA

Esta herramienta multiplataforma permite a los usuarios acceder a los catálogos EO de la ESA, para revisar los productos de datos organizados en colecciones, ordenarlos y rastrear su estado.

EOLI-SA permite acceder a la información en línea del producto e imágenes rápidas conectado al servidor [2]. Utilizando el modo fuera de línea, solo se podrá solicitar una copia local de la información sin conectarse a Internet.

Para comenzar a utilizar esta herramienta es necesario realizar el siguiente<sup>8</sup>:

1. Descarga e instalación de EOLI-SA a través del siguiente enlace<sup>9</sup>.
2. Iniciar sesión en el software con su usuario y contraseña creado en el portal de la ESA.

<sup>8</sup>[goo.gl/e1RmdG](http://goo.gl/e1RmdG), 25/02/2017

<sup>9</sup><https://earth.esa.int/web/guest/eoli>, 25/02/2017

3. Seleccionar de las colecciones en línea los datos de interés tales como: misión, sensor y modos.
4. Marcar un área de interés gráficamente en el mapa con el modo **Set Área** considerando que se debe cubrir toda la zona, pero con un tamaño del área lo más pequeño posible.
5. Realizar la búsqueda introduciendo el área y la fecha de inicio y fin que desea localizar. Seleccione luego, **Search Catalog**.
6. Seleccionar uno o más resultados y presione **Append** para visualizar los mismos.
7. Seleccionar los productos que deseé de la lista mostrada y agregarlos a su carrito de la tienda (haciendo click en el ícono).
8. Presionar en el ícono carrito de tienda, seleccionar los productos necesarios y especificar las opciones de su pedido.
9. Una vez posicionada la pantalla en el menú de carrito de compras se desplegará una lista con la opción solicitar, cuando estos son requeridos comenzará la descarga. Este paso solo aplica para los datos del satélite ERS puesto que para el ENVISAT es posible descargar los productos en la pantalla principal, haciendo click en el botón **Get** que está ubicado en la tabla que muestra los productos para la consulta realizada. En la Figura 10 se puede visualizar la disposición del botón mencionado.



Figura 10: Descarga de datos ASAR ENVISAT I.

También es posible descargar el producto haciendo doble click en la fila de interés en la tabla de consulta y seleccionando la opción descargar producto, como se muestra en la Figura 11.

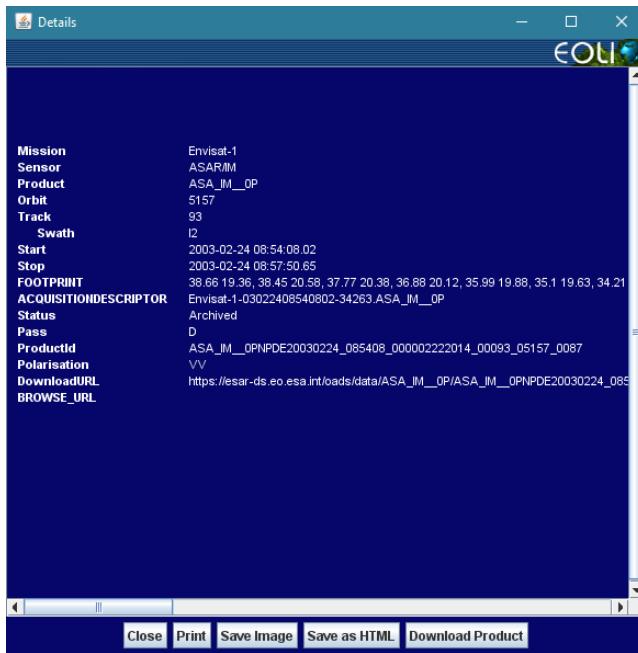


Figura 11: Descarga de datos ASAR ENVISAT II.

## 5. Niveles de procesamiento de los datos disponibles en EOLI-SA

Los datos ASAR que están disponibles a los usuarios para descargar mediante el software EOLI-SA están servidos en 2 niveles de procesamiento, esto se hace así con la intención de ajustarse a los distintos tipos de proyectos de investigación que tienen cabida en el censado remoto de la tierra, a saber son:

- **Nivel 0:** son datos sin procesar (RAW) también conocidos como datos crudos. Usualmente están comprimidos con un ratio de cuantización adaptativo.
- **Nivel 1:** aquí los datos son enfocados mediante el algoritmo Range-Doppler y el usuario final lo que obtiene es una matriz SLC lista para realizar estudios de procesamiento de imágenes sobre ella.

## 6. Productos disponibles en EOLI-SA del catálogo ASAR de datos

Debido a que los satélites tienen distintos instrumentos abordo y varias formas de medición, existe un conjunto de productos asociados a cada

misión satélite, para el conjunto de datos ASAR del ENVISAT se tienen lo siguientes productos disponibles [3] en el software EOLI-SA:

### 6.1. Productos ASAR disponibles nivel 0

- **ASAR Image Mode (On-The-Fly):** este producto de datos consiste en un archivo binario generado a partir de los datos crudos ASAR adquiridos cuando el radar está en modo imagen. A partir de este producto se obtiene una matriz imagen SLC (Single Look Complex) de resolución menor a 30m. Las muestras del eco son comprimidas en un factor de 4 bits/muestra utilizando un bloque de cuantización adaptativo. Se encuentra disponible en el software EOLI-SA bajo el nombre código ASA.IM..OP.

- **ASAR Alternating Polarisation (On-The-Fly):** se proporcionan dos imágenes simultáneas de la misma área en polarizaciones HH y VV, o HH y HV o VV y VH. Tienen la misma geometría de imagen y resolución que el producto ASAR Image Mode y se encuentra disponible en el software EOLI-SA bajo el nombre código ASA.AP..OP donde cada uno representa los distintos tipos de polarización.

- **ASAR Wide Swath Mode y Global Monitoring:** para generarlos se utiliza la técnica ScanSAR, mediante cinco sub-swath se logra un ancho total de 405km con una resolución espacial de 150m y 1000m respectivamente. El nombre código del producto Wide Swath es ASA.WS..OP mientras que Global Monitoring se puede encontrar tal cual su nombre, sin código.

- **ASAR Wave Mode:** son viñetas de 5x5 km espaciadas cada 100km a lo largo del recorrido. La posición de la viñeta se puede seleccionar para alternar entre dos de los siete swaths. Igual que el producto Global Monitoring, se encuentra disponible bajo su nombre.

## 6.2. Productos ASAR disponibles nivel 1

Son los mismos productos nivel 0 pero estos tienen un procesamiento que consiste en realizar el enfoque de la escena para obtener la matriz SLC mediante el algoritmo Range-Doppler. Estos se diferencian por la terminación de su nombre código \_\_1P, no todos los productos nivel 0 se encuentran disponibles en nivel 1.

Es importante hacer mención que si bien el software EOLI-SA cuenta con un amplio catálogo de productos para descargar a través de OTF, no se encuentran integrados todos los productos existentes ni todos los niveles de procesamiento, al menos a la fecha de hoy. Los que no estén disponibles se pueden descargar mediante el método tradicional FTP. Para consultar la información sobre los productos y conocer su método de descarga diríjase a la página web de la Earth ESA<sup>10</sup> en ella se pueden filtrar los productos por misión, nivel, instrumentos, entre otros. tal cuál como se muestra en la Figura 12.

Figura 12: Ventana de búsqueda de productos.

Para la mayor compresión de que tipo de escena es capturada en cada producto se puede consultar la Figura 13.

## 7. Procedimiento para el acceso a los datos restringidos

Con los conocimientos adquiridos anteriormente, es prudente realizar un resumen del procedi-

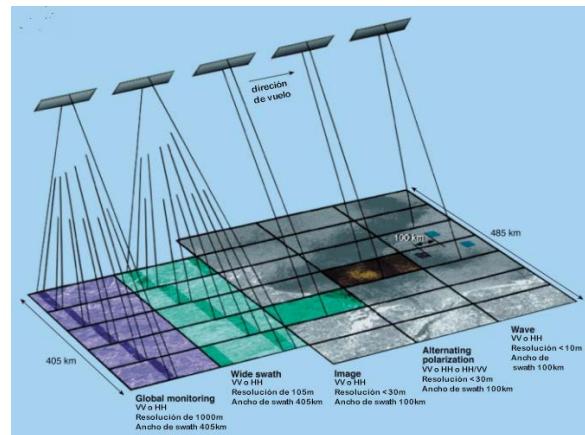


Figura 13: Productos disponibles ASAR. Earth ESA Online.

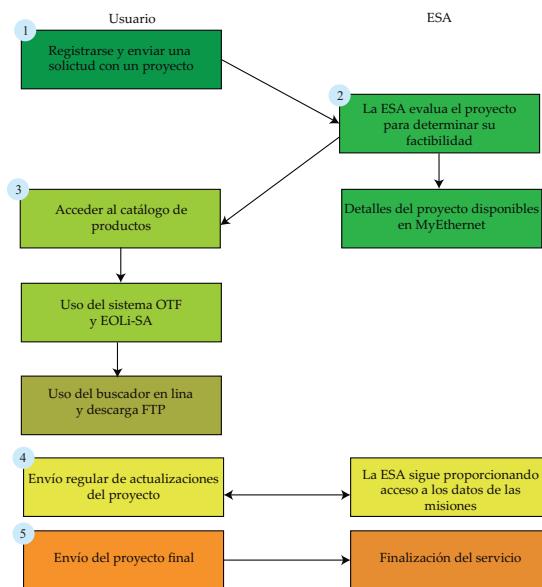


Figura 14: Procedimiento para la solicitud de datos restringidos.

miento que debe emplearse para solicitar el acceso a los datos de interés, en la Figura 14 puede visualizarse un esquema detallando estos pasos:

1. Realizar el proceso de registro en el portal web de la Earth ESA, y subscribir una solicitud para acceso a datos restringidos para un proyecto de investigación.
2. Un representante de la ESA evaluará el proyecto en aras de determinar su factibilidad y aprobar la solicitud, si el proyecto es declinado por falta de información es posible editar los detalles en **My Earthnet**. Una vez que sea aprobado ya no se pueden editar los

<sup>10</sup><https://goo.gl/f2YXHK>, 25/02/2017

- detalles del mismo.
3. Acceder a los productos y descargarlos mediante los dos métodos explicados en capítulos previos.
  4. Es necesario enviar regularmente avances del proyecto que indiquen su estado de desarrollo, de lo contrario la ESA puede suspender el acceso a los datos al considerarlo como un proyecto no activo.
  5. Por último, una vez culminado el proyecto se envía el documento final y la ESA cambia el estado del proyecto a finalizado.

## 8. Aplicaciones

Los sensores empleados para la observación remota de la tierra pueden ser ópticos e infrarrojos y de microondas. Específicamente entre los sensores infrarrojos y ópticos se encuentran: los pasivos; de alta resolución, multi-espectrales e hiper-espectrales y los de tipo activo; como es el caso del Lidar. Así mismo, se encuentran los sensores de microondas: entre ellos se puede destacar los radiómetros; que son de tipo pasivos y entre los activos los altímetros y los SAR.

Los radares de apertura sintética poseen su propia fuente de iluminación lo cual permite su operación tanto en el día como en la noche. Además, la señal de radiofrecuencia de estos sensores sufre de menor atenuación ante la presencia de nubes y lluvia en comparación con la luz visible de los sensores ópticos. Por otro lado, el uso de técnicas avanzadas, como la interferometría y la polarimetría, han ampliado enormemente el campo de aplicación de los SARs. [4].

Aunque una descripción detallada de la enorme cantidad de aplicaciones de las imágenes de radar está fuera del alcance de este documento, pasaremos de seguido a mencionar unas cuantas de ellas.

Entre las aplicaciones de los radares de apertura sintética tenemos: el monitoreo de océanos y hielo, mediciones de las características de la superficie del océano (corrientes, frentes, remolinos, ondas internas), espectros de ondas oceánicas direccionales, topografía del suelo marino, cubierta de nieve, investigaciones de oceanografía, ciencia polar,

glaciología entre otras [3]. Otras aplicaciones significativas y de suma importancia radican en la observación de la deformación de la tierra para detectar a tiempo posibles movimientos telúricos, volcanes, derrumbes, subsidencia y tsunamis. Las imágenes de radar permiten, además, monitorear los desastres naturales y brindar apoyo en esas situaciones de emergencia.

Las imágenes de radar tienen aplicación también en el área forestal. En la India central, se realizó un estudio de los bosques caducifolios a partir de datos ENVISAT ASAR con lo cual se pudo recuperar información de volumen, área basal, altura dominante, biomasa, entre otros [5].

En el lago Poyang de China se realizó un estudio similar con el cual se estimó la biomasa de la vegetación de los humedales utilizando datos del ENVISAT [6].

## 9. Conclusión

La curiosidad y necesidad de estudiar el entorno son cualidades naturales del ser humano. En los últimos años se han incrementado los estudios tecnológicos que abarcan la detección remota, entre estos se destaca el uso del radar sobre los sensores ópticos; particularmente los Radares de Apertura Sintética (SAR), debido a sus numerosas ventajas como son: capturar mayor número de información de una escena y poder emplearse en ausencia de luz y bajo cielos nublados.

La implementación de radares de apertura sintética en los distintos ámbitos de aplicaciones viene siendo una técnica utilizada con mayor frecuencia. Ya sean usados para la topografía, cartografía, monitoreo de la biomasa, uso del suelo, entre muchas otras utilidades mencionadas; los programas de la Agencia Espacial Europea se diseñan con el fin de conocer más a fondo la Tierra, el Sistema Solar y el Universo.

El proceso de registro y suscripción de proyectos en el website de la ESA puede llegar a ser sumamente extenuante en un principio, ya que las guías disponibles contienen información desactualizada que tienden a confundir al usuario. Mediante este artículo fue posible asentar las bases del procedimiento (paso a paso) para el

acceso a los datos de las misiones ERS y ENVISAT haciendo uso de la herramienta interactiva EOLI-SA, profundizar en los distintos niveles de procesamiento de datos, conocer a fondo cómo funcionan los procesos de descarga y por qué se migrará a una sola y las diferentes formas de solicitud de datos.

Cada uno de los elementos presentados en este documento juegan un papel fundamental al momento de realizar la descarga de los datos de interés mediante EOLI-SA, ya que si no se tiene bien definido el funcionamiento actual de todos los requisitos de la ESA o qué tipo de datos se quiere solicitar según la aplicación que requiera desarrollar para sus estudios e investigaciones, realizar los requerimientos de catálogos podría llegar a ser una tarea bastante complicada.

## Referencias

- [1] Symbios Spazio UK. *ENVISAT and ERS missions. Data access guide*, 2011. Consulta: 25/02/2017. <https://goo.gl/ZussrP>.
- [2] ESA. *EOLI-SA 9.6.7. User Guide: interacting with Earth Observation Data*, 2016. Consulta: 25/02/2017. <https://earth.esa.int/documents/10174/1703848/EOLISA-UserGuide.pdf>.
- [3] ESA. *ASAR Product Handbook*. ESA, 2007. Consulta: 25/02/2017. [https://earth.esa.int/pub/ESA\\_DOC/ENVISAT/ASAR/asar.ProductHandbook.2\\_2.pdf](https://earth.esa.int/pub/ESA_DOC/ENVISAT/ASAR/asar.ProductHandbook.2_2.pdf).
- [4] Mirko Panizzo Zénere. Focalización de imágenes sar utilizando el algoritmo omega-k. simulación y validación. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 2013.
- [5] T. R. K. Chand and K. V. S. Badarinath. Analysis of envisat asar data for forest parameter retrieval and forest type classification—a case study over deciduous forests of central india. *International Journal of Remote Sensing*, 28(22):4985–4999, 2007.
- [6] Jingjuan Liao, Guozhuang Shen, and Lei Dong. Biomass estimation of wetland vegetation in poyang lake area using envisat advanced synthetic aperture radar data. *Journal of Applied Remote Sensing*, 7(1):073579–1–073579–14, 2013.

# Development of a computational tool applied to the design of horizontal drilling directed in the installation of pipelines for the transportation of gas

L. González, L. Martino\*

*Centro de investigación en materiales, Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.*

---

## Abstract.-

This research presents the development of a computational tool that allows you to get the engineering design of 2D directionals in the installation of underground pipeline, so that established a procedure that allows generating optimal designs, which consider the analysis of the efforts associated with the implementation of the technique and the properties of the pipeline to adapt to the geometry of installation. As a main result was obtained a computational tool that allows for the design of the geometric profile of a directional combining the main virtues of commercial licenses to the design of directional, in addition is added in the design considerations the calculation of the minimum radius of curvature by natural bending, of the pipeline and the geographical location of the directional by the coordinates of the system Universal Transverse Mercator (UTM) in each one of its progressive. It is recommended to extend the calculation for the cases of design of directional in 3D.

**Keywords:** directionals; horizontal drilling directed; gas transportation.

## Desarrollo de una herramienta computacional aplicada al diseño de perforación horizontal dirigida en la instalación de tuberías para el transporte de gas

## Resumen.-

Esta investigación presenta el desarrollo de una herramienta computacional para el diseño ingenieril de direccionales en 2D en la instalación de tuberías subterráneas, por lo que se estableció un procedimiento que permite generar diseños óptimos, que consideren el análisis de los esfuerzos asociados a la implementación de la técnica y las propiedades de la tubería para adaptarse a la geometría de instalación. Como resultado principal se obtuvo una herramienta computacional que permite obtener el diseño del perfil geométrico de una direccional combinando las principales virtudes de licencias comerciales para el diseño de direccionales, además se agrega en las consideraciones del diseño el cálculo del radio de curvatura mínimo por flexión natural, de la tubería y la ubicación geográfica de la direccional mediante las coordenadas del sistema Universal Transversal de Mercator (UTM) en cada una de sus progresivas. Se recomienda ampliar el cálculo para los casos de diseño de direccionales en 3D.

**Palabras clave:** direccionales; perforación horizontal dirigida; transporte de gas.

Recibido: octubre 2016

Aceptado: agosto 2017

## 1. Introducción

La Perforación horizontal dirigida (PHD) es una técnica de perforación aplicada en la instalación de tuberías que se implementa en los casos donde

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: lmartino.uc@gmail.com (L. Martino )



Tomada de <http://www.construtec.es/aplicaciones/tecnologia-sin-zanja/perforacion-dirigida-horizontal/>

Figura 1: Esquema general de PHD.

las condiciones topográficas y/o la presencia de obstáculos no permiten la instalación de tuberías mediante métodos tradicionales de apertura y llenado de zanjas (Figura 1). Como su nombre lo indica, esta técnica posee la virtud de poder guiar la trayectoria de perforación para esquivar los obstáculos que puedan existir en la zona donde se desea realizar el cruce o la direccional, ya sean naturales, como ríos, zonas pantanosas o áreas de conservación, y/o artificiales, como líneas de ferrocarril, autopistas o zonas urbanas [1].

La PHD aunque bien definida y comúnmente usada con conocimiento empírico del procedimiento constructivo, es escasa la información existente sobre el diseño de direccionales mediante esta técnica tan beneficiosa. La ausencia de información que ha existido respecto a esta técnica, ha ocasionado la mala aplicación de la misma por diseños erróneos. También, esta situación ha generado que las pocas empresas que poseen información sobre la aplicación de la técnica en la instalación de tuberías, demanden grandes sumas de dinero por el diseño y fabricación de direccionales (tuberías instaladas mediante perforación horizontal dirigida). Además, las licencias comerciales de software existentes que sirven de apoyo a algunas partes del diseño, son prácticamente inaccesibles para ciertas empresas de ingeniería de diseño. Es por esta situación, que esta investigación tiene como objetivo principal el desarrollo de una herramienta computacional que permita obtener el diseño ingenieril de direccionales en 2D. Durante el desarrollo de este trabajo, también se estableció un procedimiento de diseño de direccionales que permite generar diseños óptimos, que consideran el análisis de los esfuerzos asociados a la implementación de

la técnica y a las propiedades de la tubería para adaptarse a la geometría de instalación.

La aplicación de la técnica de PHD mediante una herramienta computacional, facilita la implementación de la misma y por tanto el aprovechamiento de sus ventajas inherentes como lo es el tener un impacto ambiental prácticamente nulo y los beneficios en el aspecto social como lo son la posibilidad de realizar cruces de ríos y vías terrestres de comunicación sin afectar las condiciones de flujo y de servicio, respectivamente, y la eliminación del efecto negativo sobre las infraestructuras existentes; brindando mayor seguridad, especialmente en zonas muy pobladas, ya que al estar bajo tierra se reducen considerablemente los riesgos por accidentes o por daños en las tuberías.

## 2. Desarrollo de la investigación

En términos generales, el proceso de PHD comienza con una pequeña perforación, llamada perforación piloto, convenientemente guiada, durante la cual diferentes tipos de brocas son empleadas para aflojar el suelo al mismo tiempo que éste se mezcla con una solución estabilizante, generalmente a base de lodos bentoníticos, que se suministra por bombeo a través del cuerpo de la sarta de perforación, para facilitar el avance de la misma.

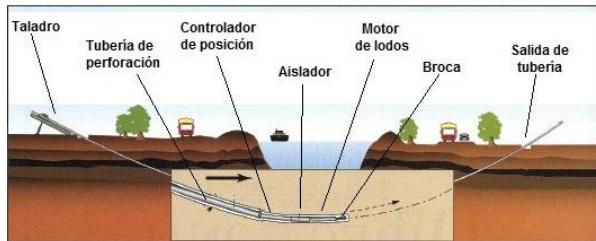
Una vez que se ha completado la perforación inicial, el cabezal de perforación sale a la superficie en el punto de salida y la perforación tiene el diámetro suficiente para albergar a la tubería, la instalación de esta última se realiza mediante un procedimiento de halado a través de la ruta previamente elaborada. Durante esta etapa,

parte del suelo original junto con el fluido son comprimidos hacia las paredes de la perforación y el suelo restante es expulsado fuera de la misma.

Como todo proceso constructivo, la PHD tiene sus etapas de planeación, ejecución y control. A pesar de que cada una de estas etapas tiene sus propias características, que las definen de manera precisa, nunca se debe pensar que éstas son independientes una de la otra. El procedimiento constructivo de la PHD se puede resumir en cuatro etapas generales: la exploración preliminar, la perforación inicial o piloto, el ensanchamiento de la perforación inicial y la instalación de la tubería [2].

La exploración preliminar tiene como objetivo el establecimiento del modelo geotécnico y las condiciones físicas en las que habrá de ejecutarse la PHD y debe abarcar desde la exploración superficial de campo hasta la exploración subterránea.

La perforación inicial o piloto se realiza mediante el empleo de un equipo de perforación que incluye a la maquinaria de perforación y a los accesorios correspondientes (herramientas de ataque, lodos de perforación y equipo complementario), el cual es colocado en el sitio donde se iniciará la perforación o punto de entrada determinado, atendiendo principalmente a la configuración geotécnica del subsuelo y topográfica de la superficie sin descuidar la presencia de instalaciones o estructuras existentes que eventualmente puedan entorpecer o poner en riesgo el proceso de perforación (Figura 2).

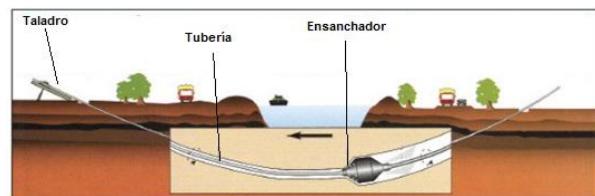


Tomada de <http://chundersol.com/services/perforacion-horizontal-dirigida/>

Figura 2: Esquema representativo de la perforación inicial.

El ensanchamiento de la perforación inicial se realiza una vez alcanzado el punto de salida, la cabeza de perforación se remueve de la sarta y en su lugar se coloca un ensanchador, cuya función

es agrandar el diámetro de la perforación inicial, que será halado por la máquina de perforación (Figura 3).



Tomada de <http://chundersol.com/services/perforacion-horizontal-dirigida/>

Figura 3: Esquema representativo del proceso de ensanchamiento de la perforación inicial.

Cuando la perforación tiene el diámetro adecuado para contener a la tubería, ésta es halada por la maquinaria de perforación (Figura 4). La tubería normalmente está protegida con una película anticorrosiva y se prueba hidrostáticamente, cuando es necesario, para garantizar su adecuado comportamiento. Durante este proceso, la tubería es sometida a una serie de cargas y esfuerzos los cuales es necesario estimar previamente en la etapa de diseño, para no rebasar los correspondientes a los estados de falla de la misma. Estas acciones a considerar son tres: tensión, flexión y presión externa.



Tomada de <http://chundersol.com/services/perforacion-horizontal-dirigida/>

Figura 4: Esquema representativo del proceso de instalación de la tubería en la perforación previamente ensanchada.

El análisis de esfuerzos que debe efectuarse para la instalación de una tubería con la técnica de PHD es diferente del análisis correspondiente para la instalación de una tubería con el método tradicional de apertura de zanjas y relleno, debido a que las magnitudes de las fuerzas mencionadas son relativamente elevadas.

## 2.1. Deducciones que sustentan el procedimiento de diseño de direccionales

Basados en las reglas para tuberías [3] se dedujeron las siguientes ecuaciones necesarias en el diseño de direccionales.

*Deducción de la ecuación del radio mínimo de curvatura.* El radio de curvatura depende de la deflexión en el elemento [3], por tal razón para su determinación se parte de la condición de una viga en voladizo (Figura 5) para obtener la ecuación de la deflexión máxima.

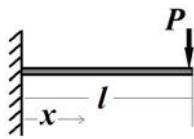


Figura 5: Viga en voladizo con carga puntual.

Según Popov [4] para una viga en voladizo la pendiente en el extremo y la deflexión máxima se calculan respectivamente utilizando las ecuaciones (1) y (2).

$$\theta = \frac{-PL^2}{2EI} \quad (1)$$

$$\gamma_{max} = \frac{P.L^3}{3.EI} \quad (2)$$

Donde:  $\theta$  es la pendiente (rad),  $P$  la carga en el extremo ( $N$ ),  $L$  la longitud de la viga (mm),  $E$  es el módulo de elasticidad ( $N/mm^2$ ) e  $I$  es el momento de inercia ( $mm^4$ ). Según Shigley [5] el esfuerzo admisible ( $\sigma_y$ ) es:

$$\sigma_y = \frac{My}{I} \quad (3)$$

Donde:  $y$  es la distancia desde el eje neutro (mm) y  $M$  es el momento flector ( $N m$ ) en el extremo empotrado causado por la carga  $P$ . Para el caso en estudio, la viga es una tubería cilíndrica de radio  $R$ . Sustituyendo  $M$  por  $PL$  y  $y$  por  $R$  en la ecuación (3) se tiene:

$$\sigma_y = \frac{PLR}{I} \quad (4)$$

Despejando  $PL$  de la ecuación (4) se tiene:

$$PL = \frac{I\sigma_y}{R} \quad (5)$$

Reemplazando  $PL$  de la ecuación (5) en la ecuación (2) se tiene que la deflexión máxima es:

$$\gamma_{max} = \frac{\sigma_y L^2}{3ER} \quad (6)$$

El radio de curvatura ( $\rho$ ) [3] se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}{\frac{d^2y}{dx^2}} \quad (7)$$

Derivando la ecuación (6) de deflexión máxima respecto a la longitud dos veces, se tiene:

$$\frac{dy}{dL} = \frac{2\sigma_y L}{3ER} \quad (8)$$

$$y \frac{d^2y}{dL^2} = \frac{2\sigma_y}{3ER} \quad (9)$$

Sustituyendo las ecuaciones (8) y (9) en la ecuación (7), se obtiene:

$$\rho = \frac{\left[1 + \left(\frac{2\sigma_y L}{3ER}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}{\frac{2\sigma_y}{3ER}} = \frac{\left[1 + \left(\frac{2\sigma_y L}{3ER}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}} 3ER}{2\sigma_y} \quad (10)$$

Tomando límite en la ecuación (10) se tiene:

$$\rho = \lim_{L \rightarrow 0} \left( \frac{\left[1 + \left(\frac{2\sigma_y L}{3ER}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}} 3ER}{2\sigma_y} \right) = \frac{3ER}{2\sigma_y} \quad (11)$$

Y sustituyendo  $R = D/2$  en la ecuación (11), se tiene que el radio de curvatura mínimo ( $R_{cm}$ ) es:

$$R_{cm} = \frac{3ED}{4\sigma_y} \quad (12)$$

*Deducción de las ecuaciones para el cálculo de las dimensiones de los tramos de la direccional.* Ya que el análisis desarrollado para los tramos recto y curvo de la entrada, los cuales conforman la “curva de entrada” de la direccional, es semejante al aplicado para el tramo recto y el tramo curvo

de la salida, se presenta únicamente el análisis realizado para la curva de entrada.

Partiendo del modelo de un cuadrante de una circunferencia [6] se realizan las deducciones geométricas para el desarrollo del diseño, la Figura 6 muestra todas las dimensiones que serán utilizadas en el análisis. De un análisis gráfico inicial se pueden establecer las primeras relaciones para las dimensiones horizontales y verticales.

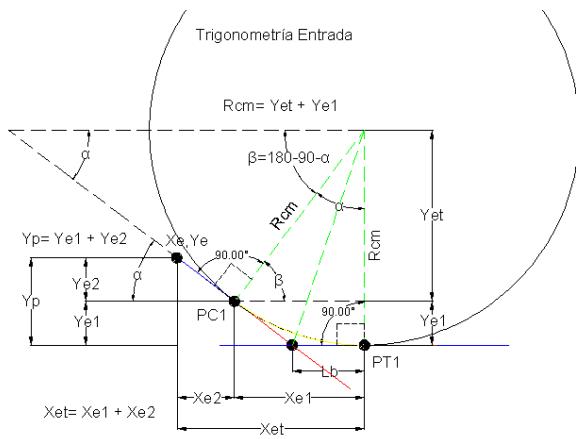


Figura 6: Modelo inicial para la deducción de las dimensiones de la curva de entrada.

En la Figura 7 se aprecian, todas las variables dimensionales en la curva de entrada, así como los tres puntos que definen a la misma, los cuales son: el punto de entrada de coordenadas ( $X_e$ ,  $Y_e$ ), el punto  $PC1$  que representa el punto de inicio del tramo curvo y el punto  $PT1$  que representa el fin de este tramo.

En base al modelo establecido (Figura 7), se obtiene un esquema para la obtención de las proyecciones del tramo curvo (Figura 8) y las proyecciones del tramo recto (Figura 9) aplicando identidades trigonométricas, se definen todas las ecuaciones que permiten obtener los valores de las dimensiones establecidas.

*Proyección horizontal y vertical del tramo curvo.*  
De la Figura 8 se obtienen las ecuaciones para determinar la longitud del arco.

$$Xe1 = Rcm \sin(\alpha) \quad (13)$$

$$Ye1 = Rcm(1 - \cos(\alpha)) \quad (14)$$

$B_{e1}$  es la longitud del arco del tramo curvo, éste se calcula como el perímetro de una sección

de circunferencia, es decir,  $B_{e1}$  se obtendrá al multiplicar el radio de curvatura del tramo, por el ángulo de entrada de la direccional en radianes;  $B_{e2}$  es la longitud del tramo recto de la entrada.

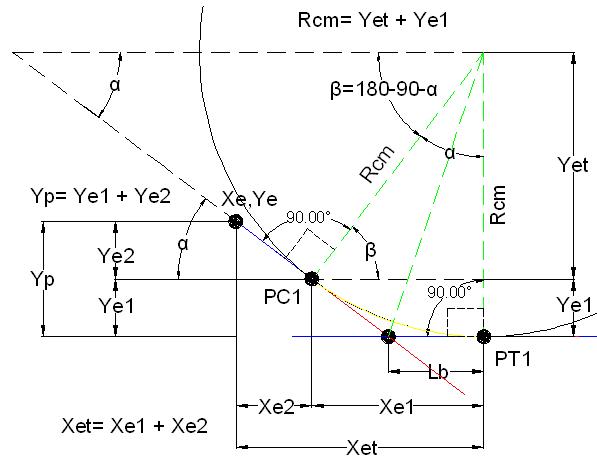


Figura 7: Acercamiento del cuadrante modelo para la deducción de las dimensiones de la curva de entrada.

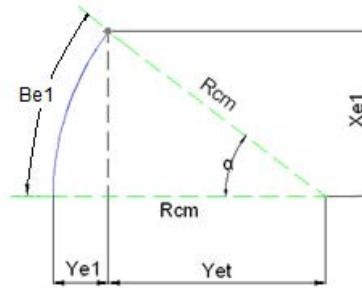


Figura 8: Esquema para la obtención de las proyecciones del tramo curvo.

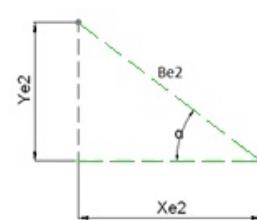


Figura 9: Esquema para la obtención de las proyecciones del tramo recto.

*Proyecciones del tramo recto.* De la Figura 10, se sabe que la profundidad se obtiene de la suma de  $Ye_1$  y  $Ye_2$ , por lo tanto como la profundidad es

conocida y la ecuación de  $Ye_1$  ya se dedujo, se tiene:

$$Xe2 = \frac{Ye2}{\tan(\alpha)} \quad (15)$$

$$Be2 = \frac{Xe2}{\cos(\alpha)} \quad (16)$$

$$Ye2 = Y_p - Ye1 \quad (17)$$

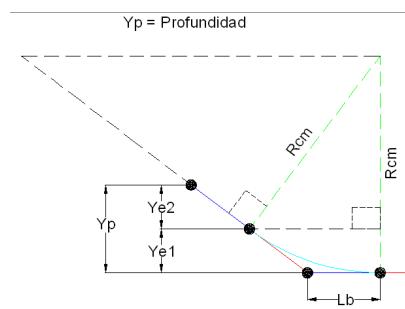


Figura 10: Modelo simplificado para deducción de la profundidad de la direccional.

*Deducción de ecuación para el cálculo del factor de corrección por proyección de tramo curvo.* En la Figura 11 se muestra el modelo para la deducción del factor de corrección, que permite elaborar el esquema para la deducción de la distancia  $Rctte$  (Figura 12).

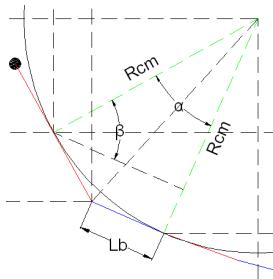


Figura 11: Modelo para la obtención del factor de corrección.

Las proyecciones de  $Rctte$ , son las que generan los factores de corrección que se usan para corregir el cálculo del avance horizontal y vertical de la direccional, en la zona curva.

Aplicando identidades trigonométricas se obtiene que,

$$Rctte = Rcm \left( \frac{1}{\cos(\alpha)} - 1 \right) \quad (18)$$

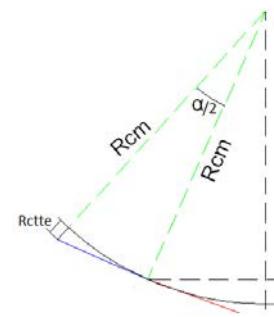


Figura 12: Esquema para la deducción de  $Rctte$ .

Una vez establecidas las ecuaciones a ser utilizadas se procede a redactar el procedimiento de diseño de direccionales.

## 2.2. Procedimiento para el diseño de direccionales mediante la técnica de perforación horizontal dirigida

Para diseñar las direccionales deben cumplir con las etapas que se describen a continuación.

*Especificación de requerimientos de diseño o de datos iniciales.* Se deben establecer los siguientes parámetros: información del levantamiento topográfico de la zona, cota y coordenadas UTM del punto de entrada, ubicación del obstáculo con mayor profundidad, longitud y diámetro nominal de la tubería, longitud de la barra a utilizar para la perforación, ángulo de entrada, esfuerzo de fluencia y módulo de Young del material de la tubería, y factor de diseño de acuerdo a la zona. Luego se procede a calcular el radio mínimo de curvatura, el ángulo de flexión máxima, la profundidad máxima de entrada y el ángulo de entrada máximo [7].

*Cálculo de las condiciones de borde en base a los requerimientos establecidos.* En esta fase se procede a calcular las dimensiones de todos los tramos de la direccional, estos cálculos se pueden revisar en el trabajo realizado por González [7].

*Cálculo de esfuerzos.* Entre estos parámetros se encuentran las cargas de halado y los esfuerzos de instalación (halado, flexión, compresión circunferencial) y de operación (flexión, circunferencial, térmico y combinados) de cada tramo curvo o recto, y las modificaciones recomendables en caso de falla [7].

*Elaboración de reportes.* Se reportan para el tramo recto de entrada la longitud de las secciones, las progresivas longitudinales, la progresiva longitudinal relativa y la absoluta, la proyección horizontal y vertical de la longitud de cada sección, las progresivas horizontales, la profundidad de cada sección, y las cotas de la tubería. En el caso del tramo curvo de entrada se reporta el ángulo de inclinación y la longitud de cada sección, las progresivas longitudinales, la progresiva longitudinal relativa y la absoluta, la proyección horizontal de la longitud de cada sección, el factor de corrección por proyección horizontal de tramo curvo, las progresivas horizontales, la proyección vertical de la longitud de cada sección y su factor de corrección, la profundidad de cada sección y las cotas de las tuberías.

Para el tramo recto horizontal se reportan la longitud de las secciones, las progresivas horizontales, la profundidad y la cota, la progresiva longitudinal relativa y la absoluta. En el caso del tramo curvo de salida se reporta el ángulo de deflexión máxima de una sección, el ángulo de inclinación de cada sección, la longitud de las secciones, las progresivas longitudinales, la progresiva longitudinal relativa y la absoluta, la proyección horizontal de la longitud de cada sección, el factor de corrección por proyección horizontal de tramo curvo, las progresivas horizontales, la proyección vertical de la longitud de cada sección, el factor de corrección por proyección vertical de tramo curvo, la profundidad de cada sección y cota de la tubería; y para el tramo recto de la salida se tienen longitud de las secciones, las progresivas longitudinales, la progresiva longitudinal relativa y la absoluta, la proyección horizontal y vertical de la longitud de cada sección, las progresivas horizontales, la profundidad de cada sección y cotas de la tubería. Además del azimuth y la ubicación geográfica de la direccional (coordenadas UTM) [7].

*Presentación de los resultados.* Esta fase abarca la elaboración del reporte de todos los cálculos realizados para el diseño del perfil y planta de la direccional. Los reportes que se generan del diseño de la direccional son: tubería y condiciones

de borde, análisis de carga y esfuerzos por tramo, paso a paso del diseño del perfil geométrico de la direccional, diseño de la perforación y planos con la vista frontal y de planta del perfil geométrico de la direccional [7].

### 2.3. Desarrollo de herramienta computacional basada en el procedimiento establecido para el diseño de direccionales

Como primer paso para el desarrollo de la herramienta, establecido el procedimiento de diseño de direccionales, fue la creación mediante el uso de hojas de cálculo de la base de datos que requiere la herramienta para su correcto funcionamiento. La información almacenada en la base de datos creada incluye:

- Espesores, diámetros nominales y diámetros externos, según la norma API 5L [8].
- Esfuerzo de fluencia de los materiales comúnmente usados en la fabricación de tuberías según la norma API 5L [8].
- Formatos de presentación de reportes del diseño de direccionales.

Las hojas de datos y el pseudocódigo de la herramienta pueden ser leídos en González [7].

### 2.4. Validación de la herramienta diseñada

La validación de la herramienta desarrollada, para la cual se usó información de un proyecto de diseño de direccionales de la empresa PDVSA Gas, se compuso de tres etapas, las cuales se describen a continuación, hay que destacar que no se pueden mostrar detalles por ser información confidencial de la empresa en cuestión. Estas etapas son:

*Primera etapa.* Abarca la validación de los cálculos de la tubería y de las condiciones de borde de una direccional. En ésta se realizó un procedimiento de cálculos analíticos y se usó una hoja de cálculo, que es procedimiento comúnmente usado para el diseño de direccionales. Los valores obtenidos de la manera descrita, se compararon con los obtenidos mediante el uso de la herramienta diseñada, al ingresar las mismas condiciones de trabajo.

*Segunda etapa.* Comprende la validación de los cálculos de cargas y esfuerzos de instalación de una tubería mediante la técnica PHD y los esfuerzos de operación a los que estará sometida luego de ser instalada por la mencionada técnica. Para estos cálculos, los resultados obtenidos mediante la herramienta diseñada, se compararon con los obtenidos con la herramienta especializada en el cálculo de esfuerzos en tuberías HDD-Toolboxes de Technical Toolboxes Inc, la misma está disponible en línea.

*Tercera etapa.* Es la última etapa de validación del reporte “paso a paso” del perfil geométrico de la tubería y del diseño “paso a paso” de la ruta de perforación que debe seguir la máquina de perforación. Para esta validación se usó un procedimiento gráfico, basado en la medición directa de un plano en digital de una direccional. Las magnitudes obtenidas de la medición del plano se compararon con las generadas por la herramienta, mediante el reporte del diseño “paso a paso” del perfil geométrico de la direccional. Los resultados de la validación de todas las etapas se encuentran en González [7].

*Ejemplo de cálculo correspondiente a la segunda etapa.* Para esta etapa de validación se usó la herramienta de diseño “HDD-Toolboxes” de Technical Toolboxes Inc., para obtener los valores de referencia, los cuales se compararon con los obtenidos con la herramienta diseñada, de acuerdo al procedimiento establecido [7], las condiciones de trabajo para el cálculo de los esfuerzos son:

Diámetro nominal de la tubería (in): 6.
Diámetro externo de la tubería (in): 6,625.
Norma y especificación de la tubería: API 5L
Grado del material: X65
Longitud total de la direccional (ft): 620,01
Longitud de tramo recto de la entrada (ft): 77,85
Longitud de tramo curvo de la entrada (ft): 157,39
Longitud de tramo recto horizontal (ft): 118,11
Longitud de tramo curvo de la salida (ft): 118,04
Longitud de tramo recto de la salida (ft): 148,63
Esfuerzo de fluencia del material (Psi): 65000
Densidad del agua (lb/ft <sup>3</sup> ): 62,428
Densidad del fluido de perforación (lb/gal):
Relación de Poisson del Acero: 0,3
Módulo de elasticidad (Psi): 29000000
Coeficiente de fricción del suelo: 0,3
Coeficiente de arrastre del lodo (Lbf/in <sup>2</sup> ): 0,05
Espesor de la tubería (in): 0,28
Presión de diseño (Lbf/in <sup>2</sup> ): 1000

Las unidades de los datos están en sistema inglés ya que la herramienta comercial así trabaja. Se utilizaron ambas herramientas y los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 13, 14, 15 y 16.

Project SIMULACION LUIS		Date 6/1/2015	
Location			
Installation Stress Analysis - Steel Pipe			
Point: "B"	This Project	Allowable PASS/FAIL	
Tensile Stress [psi]	167	58,500 Pass	
Bending Stress [psi]	0	48,802 Pass	
External Hoop Stress [psi]	152	158,159 Pass	
Unity Check: Tensile & Bending Stress	0.00	1.00 Pass	
Unity Check: Tensile,Bending & Hoop Stress	0.00	1.00 Pass	
Point: "C"	This Project	Allowable PASS/FAIL	
Tensile Stress [psi]	482	58,500 Pass	
Bending Stress [psi]	0	48,802 Pass	
External Hoop Stress [psi]	17,302	25,159 Pass	
Unity Check: Tensile & Bending Stress	0.38	1.00 Pass	
Unity Check: Tensile,Bending & Hoop Stress	0.13	1.00 Pass	
Point: "D"	This Project	Allowable PASS/FAIL	
Tensile Stress [psi]	810	58,500 Pass	
Bending Stress [psi]	0	48,802 Pass	
External Hoop Stress [psi]	387	25,159 Pass	
Unity Check: Tensile & Bending Stress	0.21	1.00 Pass	
Unity Check: Tensile,Bending & Hoop Stress	0.00	1.00 Pass	
Point: "E"	This Project	Allowable PASS/FAIL	
Tensile Stress [psi]	1,181	58,500 Pass	
Bending Stress [psi]	17,302	48,802 Pass	
External Hoop Stress [psi]	277	25,159 Pass	
Unity Check: Tensile & Bending Stress	0.39	1.00 Pass	
Unity Check: Tensile,Bending & Hoop Stress	0.14	1.00 Pass	
Notes:			
Reference: "Installation of Pipelines by Horizontal Directional Drilling", PRCI Report PR-227-9424			
Prepared By Daniel Gamboa	Approved By	Revision: 10.0.0	

Figura 13: Reporte de esfuerzos de instalación generado por el programa HDD-Toolboxes.

Project SIMULACION LUIS		Date 6/1/2015	
Location			
Pull Force - Steel Pipe			
PIPE AND PROFILE DATA:			
Pipe Outside Diameter [in]	6.625	Pipe Weight in Air [lbs/ft] 18.97	
Pipe Wall Thickness [in]	0.28	Pipe Exterior Volume [ft <sup>3</sup> /ft] 0.24	
Specified Minimum Yield Strength [psi]	65000	Pipe Interior Volume [ft <sup>3</sup> /ft] 0.20	
Young's Modulus for Steel [ksi]	30,000	Weight of Water [lbs/ft] 12.52	
Poisson's Ratio for Steel	0.30	Displaced Mud Weight [lbs/ft] 21.50	
Mud Weight [lbs/ft <sup>3</sup> ]	88.8	Effective Weight of Pipe [lbs/ft] 10.00	
Soil Friction Coefficient	0.30		
Fluid Drag Coefficient [psi]	0.05	Total Pull Force [lbs] 8,786	
Water Density [lbs/ft <sup>3</sup> ]	62.40		
Pipe Filled with Water:			
Straight Section "A - B" Downslope:			
Measured Length [ft]	77.85		
Angle of Inclination [°]	19.49		
Curved Section "B - C" Downslope:			
Measured Length [ft]	157.38		
Half of the Angle of Inclination [°]	9.75		
Radius of Curvature [ft]	462.59		
Straight Section "C - D":			
Measured Length [ft]	118.11		
Curved Section "D - E" Upslope:			
Measured Length [ft]	118		
Half of the Angle of Inclination [°]	7.32		
Radius of Curvature [ft]	462.59		
Straight Section "E - F" Upslope:			
Measured Length [ft]	122.63		
Angle of Inclination [°]	14.62		
Notes:			
Reference: "Installation of Pipelines by Horizontal Directional Drilling", PRCI Report PR-227-9424			
Prepared By Daniel Gamboa	Approved By	Revision: 10.0.0	

Figura 14: Reporte de cargas de instalación generado por el HDD-Toolboxes.

Las Tablas 1 y 2 muestran respectivamente los valores de esfuerzos y carga de halado obtenidos por la herramienta Technical Toolboxes Inc. y la desarrollada en esta investigación solo para el

**FORMATO N° 2 (A)****Reporte de Cargas de Instalación y Esfuerzos de Operación de la Tubería**

Datos Iniciales		
Diametro externo (in)	6.625	
Espesor de Tubería (in)	0,28	
Esfuerzo de Fluencia Mínimo	65000	
Modulo de Young	29000000	
Radio de Poisson	0,3	
Peso del Lodo	21,4873	
Coeficiente de fricción del Suelo	0,3	
Coeficiente de arrastre del lodo	0,05	
Densidad del agua	624,280	
Uso de control de Flotación	SI	

Tramo recto de la entrada		Tramo recto de la salida	
longitud del tramo	23,7283	longitud del tramo	148,631
Ángulo de inclinación	19,4932	Ángulo de inclinación	14,6199
Tramo curvo de la entrada		Tramo curvo de la salida	
longitud del tramo	47,97552	longitud del tramo	35,97829
Cambio de inclinación	19,4932	Cambio de inclinación	14,6199
Radio de Curvatura	141	Radio de Curvatura	141
Tramo Recto Horizontal			
Longitud del tramo	118,11		

Resultados del Cálculo		Carga Total de Alado	9478,967
Peso de la Tubería	18,97626		
Volumen externo de la tubería	0,239386		
Volumen interno de la tubería	0,200627		
Peso de agua	12,52475		
Peso del lodo desplazado	21,4873		
Peso efectivo de la Tubería	10,01369		

Esfuerzos de Operación		
	Aplicado	%
Esfuerzo de Flexión Longitudinal	17304,892	26,62
Presión Circunferencial Externa	8056,828	12,40
Esfuerzo por Expansión Térmica	3770	5,8
Esfuerzo neto de Compresión Longitudinal	13018,064	20,03
Esfuerzo cortante Máximo	5913,414	9,08

Figura 15: Reporte de cargas de instalación y esfuerzos de operación generado por la herramienta diseñada.

**FORMATO N° 2 (B)**  
**Reporte de Esfuerzos de Instalación de la Tubería**

Tramo Recto de la Entrada		Aplicado	Admisible	OK/FALLA
Esfuerzo de tracción	167,07	58500,00	OK	
Esfuerzo de Flexión	0	48602,01	OK	
Esfuerzo Circunferencial Externo	191,57	24970,24	OK	
Esfuerzo combinado de Flexión y Tracción	0,0029	1,00	OK	
Esfuerzo combinado de Flexión, Tracción y Presión	0,0001	1,00	OK	

Tramo Curvo de la Entrada		Aplicado	Admisible	OK/FALLA
Esfuerzo de tracción	507,5	58500,00	OK	
Esfuerzo de Flexión	17304,88	48602,01	OK	
Esfuerzo Circunferencial Externo	387,1	24970,24	OK	
Esfuerzo combinado de Flexión y Tracción	0,3647	1,00	OK	
Esfuerzo combinado de Flexión, Tracción y Presión	0,1201	1,00	OK	

Tramo recto Horizontal		Aplicado	Admisible	OK/FALLA
Esfuerzo de tracción	835	58500	OK	
Esfuerzo de Flexión	0	48602,0089	OK	
Esfuerzo Circunferencial Externo	387	24970,2379	OK	
Esfuerzo combinado de Flexión y Tracción	0,0143	1	OK	
Esfuerzo combinado de Flexión, Tracción y Presión	0,0009	1	OK	

Tramo Curvo de la Salida		Aplicado	Admisible	OK/FALLA
Esfuerzo de tracción	1.221	58500	OK	
Esfuerzo de Flexión	17.305	48602,0089	OK	
Esfuerzo Circunferencial Externo	277	24970,2379	OK	
Esfuerzo combinado de Flexión y Tracción	0,3769	1	OK	
Esfuerzo combinado de Flexión, Tracción y Presión	0,1288	1	OK	

Tramo recto de la Salida		Aplicado	Admisible	OK/FALLA
Esfuerzo de tracción	1.698	58500	OK	
Esfuerzo de Flexión	0	48602,0089	OK	
Esfuerzo Circunferencial Externo	0	24970,2379	OK	
Esfuerzo combinado de Flexión y Tracción	0,029	1	OK	
Esfuerzo combinado de Flexión, Tracción y Presión	0,0011	1	OK	

Figura 16: Reporte de esfuerzos de instalación generado por la herramienta diseñada.

tramo curvo de entrada, esto porque los cálculos son similares para el resto de los tramos.

La diferencia puede deberse a la precisión de los cálculos en ambos programas. Las mayores diferencias entre ambas herramientas fueron en

Tabla 1: Valores de los esfuerzos obtenidos con la herramienta HDD-Toolboxes y la herramienta desarrollada para el tramo curvo de la entrada.

Magnitud	HDD-Toolboxes (Psi)	Herramienta Desarrollada (Psi)	Diferencia (%)
Esfuerzo de tracción aplicado	482,00	507,50	5,29
Esfuerzo de tracción admisible	58.500,00	58.500,00	0,00
Esfuerzo de flexión aplicado	17.902,00	17.304,88	- 3,34
Esfuerzo de flexión admisible	48.802,00	48.602,01	- 0,41
Esfuerzo circunferencial externo aplicado	387,00	387,10	0,03
Esfuerzo circunferencial externo admisible	25.159,00	24.970,24	- 0,75
Esfuerzo combinado de F y T aplicado	0,38	0,36	- 5,26
Esfuerzo combinado de F y T admisible	1,00	1,00	0,00
Esfuerzo combinado de F, T y C aplicado	0,13	0,12	- 7,69
Esfuerzo combinado de F, T y C admisible	1,00	1,00	0,00

F: flexión  
T: tracción  
C: circunferencial

Tabla 2: Valores de la carga de halado obtenida con la herramienta HDD-Toolboxes y la herramienta desarrollada para el tramo curvo de la entrada.

Magnitud	HDD-Toolboxes (lb)	Herramienta Desarrollada (lb)	Diferencia (%)
Carga de halado requerida para instalación	8786	9478	7,87

la carga de halado (7,87 %) y en el esfuerzo combinado de flexión, tracción y circunferencial (-7,69 %), para el resto de los valores los porcentajes son aceptables. Es de hacer notar que la herramienta desarrollada se probó con datos de proyectos anteriores realizados para la empresa en la que se desarrolló este proyecto, obteniéndose resultados similares al de los proyectos.

En la herramienta desarrollada se verifica que los esfuerzos aplicados sean menores que los admisibles indicando al usuario cuando ocurra el caso contrario, esto para cambiar el valor de los datos ingresados necesarios para que los esfuerzos

aplicados sean menores que los admisibles y realizar los ajustes en el diseño de la perforación.

### 3. Características de la interfaz

La herramienta presentada posee una interfaz gráfica sencilla, en base a imágenes ilustrativas, ingreso de información a través de cajas de texto y listas desplegables. En la qué, para ejecutar cada acción se debe hacer clic sobre el botón correspondiente, respetando el orden de diseño de direccionales [7].

Al presionar el ícono del programa aparece la pantalla inicial, en donde hay que presionar el botón de inicio del programa (Figura 17).



Figura 17: Ventana inicial de la herramienta desarrollada.

Luego aparece la segunda ventana (Figura 18) con las pestañas correspondientes al diseño, las cuales se deben seguir en orden para lograr el resultado esperado. La primera solicita se seleccionen los datos de topografía o del cuerpo de agua, luego de esto aparece la imagen de la topografía ingresada (Figura 19) en la misma ventana.

En la segunda pestaña (Figura 20) se introducen y seleccionan datos de la tubería para obtener el espesor de tubería necesario usando la ecuación de Barlow (ecuación (19)) [9], presentando en la misma los datos y resultados obtenidos.

$$t = \frac{P_d D_{ext}}{2S_y F_d E_j T} \quad (19)$$

Donde:  $t$  es el espesor de la tubería (mm),  $P_d$  es la presión de diseño (MPa),  $D_{ext}$  es el diámetro nominal de la tubería (mm),  $S_y$  es el esfuerzo de fluencia (MPa),  $F_d$  es el factor de diseño,  $E_j$  es el factor de junta longitudinal y  $T$  es el factor de temperatura, los factores son adimensionales y se



Figura 18: Ventana inicial correspondiente al paso “Datos de la topografía”.



Figura 19: Imagen de un levantamiento topográfico con cuerpos de agua, generado por la herramienta.

seleccionan según sean las condiciones de diseño, luego se presiona el botón guardar para almacenar la información de la ventana.



Figura 20: Ventana correspondiente al cálculo de espesor de la tubería.

En la tercera pestaña se ingresan los parámetros

iniciales para diseñar el perfil geométrico de la direccional. Con ayuda de la imagen ilustrativa de los parámetros del diseño se deben ingresar los valores de la cota de entrada, coordenadas UTM de la entrada y cualquier otro punto en la dirección establecida para la misma, cota del obstáculo mas bajo, longitud de la tubería, profundidad máxima, ajuste horizontal, ángulo de entrada y salida, luego se presiona el botón calcular obteniendo como resultado las condiciones de borde para diseñar el perfil geométrico de la direccional, en esta ventana se puede ingresar un nuevo radio de curvatura y recalcular las condiciones de borde de ser necesario, la Figura 21 muestra los parámetros ingresados y calculados en esta ventana.

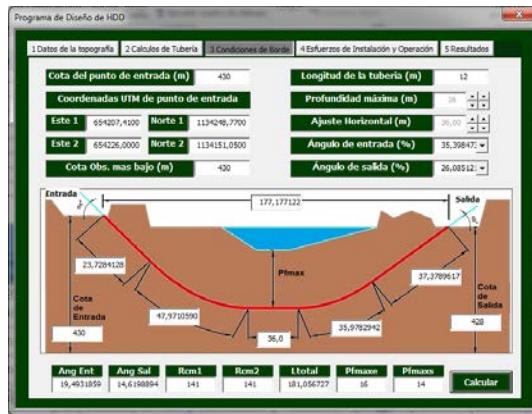


Figura 21: Ventana correspondiente al cálculo de condiciones de borde.

La siguiente pestaña presenta al usuario, la pantalla en la cual se encuentran todos los parámetros iniciales para el cálculo de cargas y esfuerzos de la direccional. Los valores mostrados son los más comunes para el diseño de direccionales, pero si el usuario lo desea, puede borrarlos e ingresar los que mejor se adapten al diseño a realizar, luego selecciona si va a realizar la instalación de la tubería por flotación o no, y presionar calcular para obtener los resultados de los esfuerzos presentes en el diseño planteado (Figura 22), si se presiona el botón unidades se pueden presentar los resultados en el sistema de unidades diferente al seleccionado anteriormente.

Luego se presenta la pestaña “Resultados” la cual a su vez se divide en dos pestañas internas “Reportes” y “Geometría del cruce”. La pestaña



Figura 22: Ventana correspondiente al paso de cálculo de “Esfuerzos de Instalación y Operación”.

“Reportes” tiene a su vez seis pestañas, en las cinco primeras se presentan los parámetros de cada tramo de la tubería de la direccional (curvo, horizontal y recto), en la Figura 23 se observa un ejemplo de estas pestañas, y del lado derecho de la ventana se resalta el color del fondo de los resultados de color amarillo cuando el esfuerzo aplicado sea menor al admisible y de color rojo cuando supere el esfuerzo admisible, en este caso se harán los ajustes necesarios para que dichos esfuerzos no superen al admisible. En los tramos curvos se ofrece información sobre el radio de curvatura del tramo y la fuerza normal que produce fricción en los mismos. En la última pestaña se presenta el reporte de los esfuerzos de operación de la tubería (Figura 24).

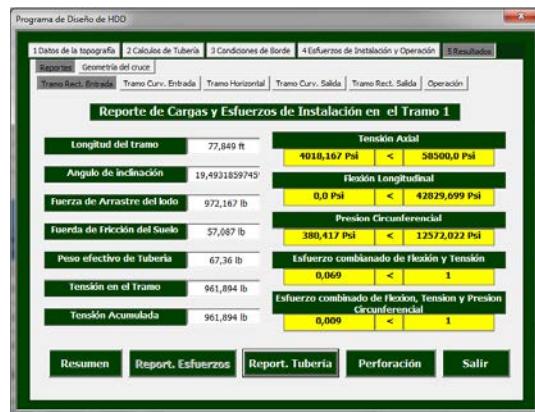


Figura 23: Ventana de reporte de cargas y esfuerzos de instalación en el tramo recto de la entrada.

Para culminar con el nivel de “Reportes”, se encuentran en la parte inferior de cada subpestana,

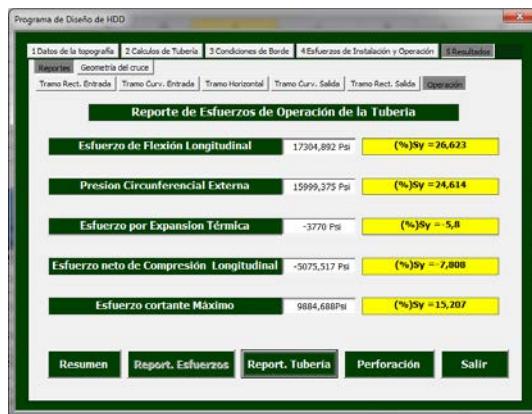


Figura 24: Ventana de reporte de esfuerzos de operación de la tubería.

cinco botones, cuatro de ellos para la generación de los respectivos reportes del diseño (Resumen, Reporte Esfuerzos, Reporte Tubería y Perforación) y el botón de “Salir” que cierra la aplicación. Al hacer clic en cualquiera de los cuatro primeros botones mencionados, aparecerá una ventana de mensaje como el de la Figura 25, indicando el tipo de reporte que se va a generar, el cual se creará al hacer clic en el botón “Aceptar” de la misma.

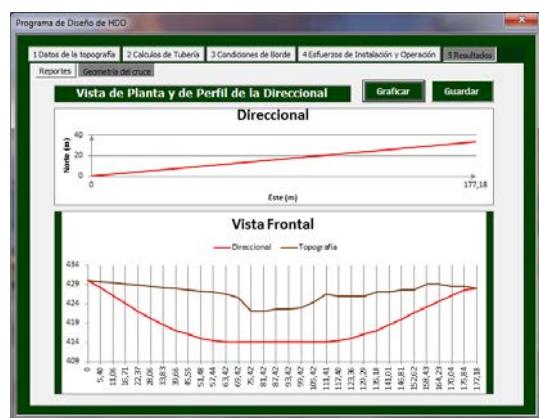


Figura 25: Ventana con el mensaje que se muestra para la generación de reportes.

El botón “Resumen” genera el reporte de la tubería y de las condiciones de borde. Éste tiene como propósito servir de insumo para la elaboración del análisis de factibilidad de la direccional. El botón “Reporte Esfuerzos” genera el reporte del análisis de cargas y esfuerzos por tramo que se le realiza a la direccional. Este reporte constituye la parte principal de los cálculos de ingeniería que sustentan el diseño de

la direccional. El botón “Reporte Tubería” genera el reporte del paso a paso del diseño del perfil geométrico de la direccional, el cual se utiliza para elaborar los planos de la direccional. El botón “Perforación” genera el reporte del diseño de la perforación, el cual sirve de guía para programar la trayectoria de la barra de la máquina de perforación.

En la pestaña “Geometría del cruce” el usuario solo debe hacer clic en el botón “Graficar” para obtener las vistas de perfil y planta de la geometría de la direccional, como se muestra en la Figura 26.



una direccional, además, genera el análisis de cargas y esfuerzos tanto de instalación por tramo como de operación de la tubería lo cual es el sustento del diseño ingenieril de la direccional y le permite al constructor, seleccionar con mayor precisión la máquina de perforación de acuerdo a la capacidad de alado necesaria para la instalación de la tubería. La misma combina las principales virtudes de licencias comerciales para el diseño de direccionales, que permite graficar de forma dinámica el perfil geométrico de una direccional, además agrega en las consideraciones del diseño el cálculo del radio de curvatura mínimo por flexión natural, de la tubería y la ubicación geográfica de la direccional mediante las coordenadas UTM en cada una de sus progresivas.

Entre las recomendaciones planteadas se tienen la adaptación de los cálculos para diseño de direccionales en tres dimensiones (3D) y desarrollar la herramienta utilizando software libre.

## Agradecimiento

Se hace reconocimiento al Ing. Deibis Castillo y a su equipo de trabajo de la Gerencia de Ingeniería Operacional, PDVSA Gas, sede La Quizanda, Valencia, Venezuela, por el apoyo prestado en el desarrollo de esta investigación.

## Referencias

- [1] Paul D. Watson. *Installation of pipelines by horizontal directional drilling an engineering design guide*. Tech Report, Pipeline Research Council International, Inc., 1995.
- [2] Juan Carlos Castro Castro y Fernando Shein-tiá Gua-darrama Robles. *Perforación horizontal direccional ejemplo de aplicación: cruzamiento subfluvial*. Trabajo Especial de Grado, Instituto Tecnológico de la Construcción A.C., México, 2007.
- [3] E. W. McAllister. *Pipeline Rules of Thumb Handbook- Quick and Accurate Solutions to Your Everyday Pipeline Engineering Problems*. Gulf Professional Publishing, 7<sup>th</sup> edition, 2009.
- [4] Egor Popov. *Mecánica de sólidos*. Pearson Educación, México, 2000.
- [5] Joseph Edward Shigley y Charles R. Mischke. *Diseño en ingeniería mecánica*. McGraw-Hill, 2001.
- [6] PEMEX Exploración y Producción. *Cruces direccionales para ductos de recolección y transporte P.3.0710.01*. Reporte Técnico, PEMEX, México, Diciembre 2007.
- [7] L. González. *Desarrollo de una herramienta computacional aplicada al diseño de perforación horizontal dirigida en la instalación de tuberías para el transporte de gas*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2015.
- [8] API 5L. *Specification for line pipe*, 2015.
- [9] Código ASME B31.8. *Tuberías de transporte y distribución de gas*, 2014.

# Simulation of extraction processes of $\beta$ -natural carotene, astaxanthin, biodiesel and glycerol from *Dunaliella saline*

Henry Enrique López, Lourdes Zumalacárregui de Cárdenas, Osney Pérez Ones\*

Grupo de Análisis de Procesos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría (Cujae). Calle 114 No. 11901 e/ Ciclovía y Rotonda, Mariana, La Habana, Cuba CP19390

---

## Abstract.-

Simulation of the extraction processes for  $\beta$ -natural carotene, astaxanthin, biodiesel and glycerol, starting from marine microalgae (*Dunaliella saline*), is presented. Analysis of some variables behavior at different operation conditions, as well as the scale-up design is the main purpose of this paper. Values for the simulation were determined at laboratory data, because actual information at industrial scale is not available. Economic evaluation of the simulated system was done; the simultaneous extraction of  $\beta$ -natural carotene, astaxanthin, biodiesel and glycerol, by means of the proposed technological is feasible economically. Other seven cases studies were analyzed: extraction of  $\beta$ -natural carotene, astaxanthin and biodiesel, extraction of  $\beta$ -natural carotene and astaxanthin, extraction of  $\beta$ -natural carotene, astaxanthin and glycerol, extraction of  $\beta$ -natural carotene and biodiesel, extraction of  $\beta$ -natural carotene, biodiesel and glycerol, extraction of astaxanthin, biodiesel and glycerol and extraction of astaxanthin and biodiesel. The best alternative was  $\beta$ -natural carotene, astaxanthin and biodiesel extraction.

**Keywords:** extraction;  $\beta$ -carotene; astaxanthin; *Dunaliella saline*; biodiesel.

## Simulación de los procesos de extracción de $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol a partir de *Dunaliella salina*

### Resumen.-

Se presenta la simulación de los procesos de extracción de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol a partir de una especie de microalga marina (*Dunaliella salina*), con la finalidad de facilitar el análisis del comportamiento de diferentes variables bajo distintas condiciones de operación, así como el diseño a otra escala. Los datos para la simulación fueron determinados partiendo de resultados de laboratorio, por no disponer de información a escala industrial al no existir la instalación. Se realizó la evaluación económica de la simulación del sistema planteado; se concluyó que la extracción simultánea de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol, mediante los esquemas tecnológicos propuestos, es factible económicamente; se analizaron otros siete casos de estudios: la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina y biodiesel, la extracción de  $\beta$ -caroteno natural y astaxantina, la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina y glicerol, la extracción de  $\beta$ -caroteno natural y biodiesel, la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel y glicerol, la extracción de astaxantina, biodiesel y glicerol, la extracción de astaxantina y biodiesel, seleccionándose como la mejor variante la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel y astaxantina.

**Palabras clave:** extracción;  $\beta$ -caroteno; astaxantina; *Dunaliella saline*; biodiesel.

Recibido: diciembre 2016

Aceptado: julio 2017

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: osney@quimica.cujae.edu.cu (Osney Pérez Ones )

## 1. Introducción

El hombre siempre se ha visto en la necesidad de iniciar nuevas líneas de investigación que lo conduzcan a dar soluciones a situaciones que se le presentan. En las últimas cuatro décadas, las microalgas han adquirido un creciente interés en diversos campos de la economía, especialmente en la industria de alimentos saludables, concentrados para animales, productos farmacéuticos y cosméticos [1, 2].

Sin embargo, el cultivo a gran escala de las microalgas no es tan eficiente comparado con el de los microorganismos heterotróficos. No obstante, el cultivo industrial de las microalgas apenas se encuentra en pleno desarrollo, estado que motiva el estudio de procesos biotecnológicos innovativos que incrementen la eficiencia productiva de los microorganismos fototróficos [3].

Las microalgas son microorganismos capaces de almacenar y producir determinadas cantidades de sustancias bioactivas muy novedosas empleadas en la industria y en la ciencia de la salud. *Dunaliella salina*, es una especie predominante en ambientes hipersalinos y una de las eurihalinas más extremófilas que se conoce. Bajo condiciones de estrés salino y alta irradiación, produce grandes cantidades de  $\beta$ -caroteno (14 % de su masa seca), que le permite proteger la clorofila y el ADN del núcleo; biodiesel (6-25 % de su masa seca), astaxantina (1,5-3 % de su masa seca) y glicerol [4]. Estudios han demostrado que la producción de carotenoides en esta especie de alga puede optimizarse variando las condiciones de cultivo (aumento de la salinidad, intensidad luminosa y temperatura). Como consecuencia, el aprovechamiento de esta microalga cambiará, ya sea con la finalidad de producir todos o algunos de los siguientes productos:  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol [5].

Otros estudios realizados comprueban que las microalgas pueden jugar un papel importante en la transformación de la materia orgánica de las aguas residuales en biomasa y en el agua tratada que puede utilizarse para el riego [6].

El crecimiento en los últimos años de las emisiones de gases de efecto invernadero ha

sido la preocupación y el motivo de numerosas investigaciones relacionadas con la producción de combustibles a partir de biomasas, debido a que los biocombustibles obtenidos de ellas no incrementan el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), por el consumo que tienen de este componente durante su crecimiento, siendo el balance neto igual a cero [7].

El  $\beta$ -caroteno es el precursor de la vitamina A y se le utiliza como suplemento alimenticio vitamínico. La producción de  $\beta$ -caroteno mediante *Dunaliella salina* es un medio natural de obtenerlo; su calidad es superior a la alcanzada por un método químico. Entre las diferentes propiedades de este pigmento se encuentra su carácter antioxidante. Además, se le ha asociado a la prevención o retraso de enfermedades crónicas: cáncer, arteriosclerosis, artritis, cataratas, entre otras, y se usa frecuentemente en la industria farmacéutica como colorante y nutriente [8].

En el campo de la tecnología farmacéutica, el glicerol es un disolvente de extraordinario valor, capaz de formar disoluciones concentradas imposibles de obtener con otros componentes. Algunas de estas disoluciones se emplean como medicamentos en su forma original, en tanto otras se usan para preparar diluciones acuosas o alcohólicas de baja solubilidad en estos disolventes. Entre las formas farmacéuticas que contienen glicerol en su composición se pueden citar: geles, lociones, supositorios y diferentes mezclas [9].

La astaxantina es un carotenoide que se clasifica como una xantófila y se considera un pigmento liposoluble coloreado. A diferencia de algunos carotenoides, no se convierte a vitamina A (retinol) en el cuerpo humano. En la actualidad se utiliza como pigmentante en la industria del salmón, como fotoprotector dérmico en la industria cosmética y en la industria farmacéutica y nutracéutica se utiliza por su gran capacidad antioxidante [10, 11, 12].

El biodiesel es un biocarburante líquido, definido como ésteres monoalquílicos derivados de aceites vegetales y grasas animales. Se puede obtener a partir de la transesterificación o la esterificación de ácidos grasos, debido a su bajo costo y sus ventajas físicas y químicas. Actualmente se considera una opción de energía sostenible, que,

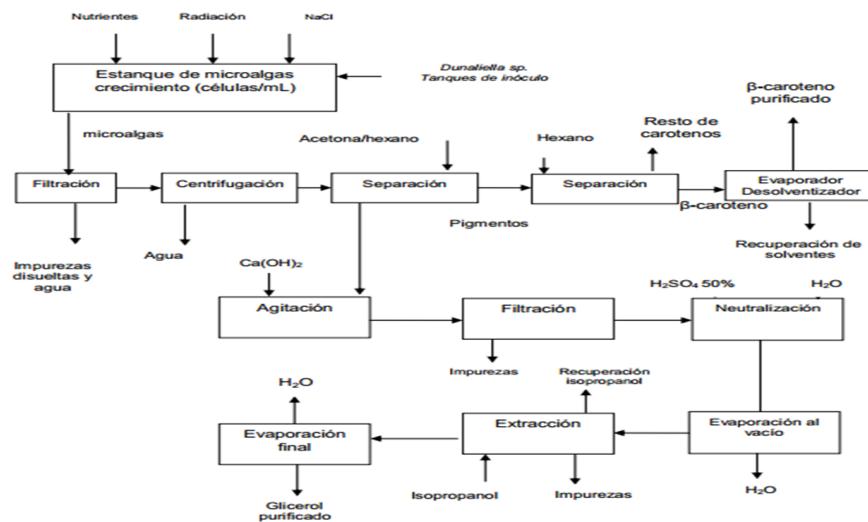


Figura 1: Esquema propuesto del proceso tecnológico para la extracción de  $\beta$ -caroteno natural y de glicerol a partir de una cepa *Dunaliella salina*.

de contar con ella, se reduciría el agotamiento de los recursos no renovables. Puede mezclarse con el gasóleo para su uso en motores e incluso sustituirlo totalmente si se adaptan estos motores convenientemente. Además, posee propiedades lubricantes que reducen el desgaste del motor y es un material seguro para su transporte [13, 14].

## 2. Desarrollo de la investigación

### 2.1. Descripción del proceso tecnológico

El flujo tecnológico a procesar de biomasa húmeda es de 2 694,74 kg para una cantidad de producto final de 78,68 kg de  $\beta$ -caroteno, 98,68 kg de biodiesel, 15,36 kg de astaxantina y 255,39 kg de glicerol. La simulación se realizó a partir de obtener un crecimiento máximo de la biomasa, a los 21 días para un ciclo, por lo que para 13 ciclos se consumirían 270 días. Esto permite alcanzar al año aproximadamente una tonelada de  $\beta$ -caroteno lo que constituía el objetivo primario de la investigación. Además, se tomó en cuenta el porcentaje que representa cada uno de los productos con relación a la biomasa seca y al porcentaje de lípidos extraídos. La fase de cultivo de la microalga no se consideró en la simulación. Se partió de tres esquemas de flujo tecnológico propuestos por Acacio [7] y Cobo [15].

El sistema propuesto para la extracción de  $\beta$ -caroteno natural y glicerol, así como para

la extracción de biodiesel y la extracción de astaxantina se muestran en Figura 1, Figura 2 y Figura 3 respectivamente.

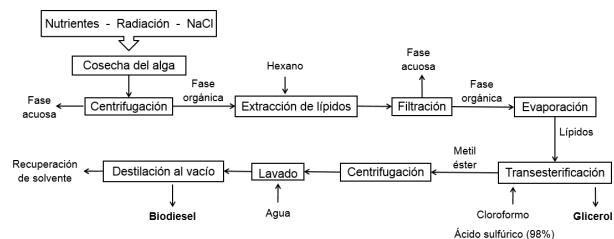


Figura 2: Esquema propuesto del proceso tecnológico para la extracción de biodiesel a partir de una cepa *Dunaliella salina*.

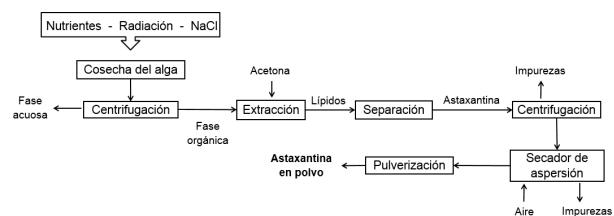


Figura 3: Esquema propuesto del proceso tecnológico para la extracción de astaxantina a partir de una cepa *Dunaliella salina*.

En los tres esquemas propuestos, el proceso se inicia con el cultivo de la especie y una vez obtenida la biomasa húmeda se filtra con el fin de eliminar la mayor cantidad de agua; luego se divide en tres líneas diferentes y se pasa a una

etapa de separación donde ocurre la extracción de los carotenoides (pigmentos y lípidos).

Para la obtención del  $\beta$ -caroteno natural se emplean como solventes el hexano y la acetona [16]. Posteriormente se realiza una extracción donde se obtiene el  $\beta$ -caroteno y por último se lleva a cabo una evaporación con el objetivo de extraer el agua de la fase acuosa y obtener el pigmento seco (Figura 1).

La obtención del biodiesel se realiza a través de la reacción de transesterificación con catálisis ácida, empleando como catalizador ácido sulfúrico al 98 % y como solvente de los ésteres monoalquílicos el cloroformo. Luego se realiza una centrifugación, se lava y finalmente se lleva a cabo una destilación al vacío con el objetivo de extraer restos de solvente y el contenido de agua, obteniendo de esta manera el biodiesel purificado [17, 15] (Figura 2).

La astaxantina se obtiene a partir de la fase orgánica (Figura 3) empleando como solvente la acetona, luego se centrifuga y con posterioridad se realiza un secado por aspersión para eliminar todo el contenido de impurezas y de agua, y obtener por último la astaxantina pulverizada [15].

La obtención de glicerol viene dada por dos partes. La primera comienza con un acondicionamiento de la mezcla (fase resultante de la extracción de carotenoides), para esto se agrega hidróxido de calcio y se enfriá desde 100°C a 50°C. Se realiza la filtración, eliminando la mayor cantidad de impurezas y luego el líquido viscoso pasa al neutralizador, donde se añade ácido sulfúrico al 50 % alcanzando la mezcla un pH entre 6-7. Se lleva a cabo una evaporación al vacío donde se concentra la mezcla y luego se procede a la extracción de glicerol empleando el isopropanol como solvente. La segunda es el resultado de la reacción de transesterificación con catálisis ácida, de la que se obtiene glicerol como producto. Por último, el glicerol producido por ambas partes se lleva a un evaporador para eliminar el contenido de agua y algunas impurezas que puedan quedar y obtenerlo en su forma purificada [18].

## 2.2. Simulación del proceso de obtención de $\beta$ -caroteno natural, biodiesel, astaxantina y glicerol a partir de una cepa de *Dunaliella salina*

Para la simulación del proceso de obtención de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel, astaxantina y glicerol a partir de una cepa de *Dunaliella salina* se empleó el programa SuperPro Designer 9.0. La simulación se realizó en modo discontinuo, donde a cada módulo seleccionado se le fijó un tiempo de carga y descarga y la cantidad de ciclos por lote, además del tiempo de proceso. También se introdujeron valores de capacidad, potencia, materias primas, costos, entre otros.

El esquema del proceso tecnológico se conformó seleccionando las operaciones que se requerían, así como los módulos correspondientes a estas. Luego de seleccionados todos los componentes que intervienen en el proceso, se introdujeron los datos de las corrientes de entrada de las materias primas. Todas las corrientes se encuentran a 25°C y 101,3 kPa. En la Tabla 1 se reporta la masa correspondiente a cada corriente.

Tabla 1: Datos de las corrientes de entrada.

Corriente	Cantidad (kg)
Biomasa húmeda	2 694,74
Biomasa seca	1 536,00
Hidróxido de calcio	106,70
Acetona	296,63
Hexano	310,17
Isopropanol	404,21
Ácido sulfúrico (50 %)	285,00
Cloroformo	585,84
Ácido sulfúrico (98 %)	146,86

## 3. Análisis y discusión de resultados

### 3.1. Resultados obtenidos a partir de la simulación

El esquema del proceso tecnológico obtenido en la simulación se presenta en la Figura 4.

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en la simulación para un ciclo y el porcentaje de error respecto a los valores experimentales.

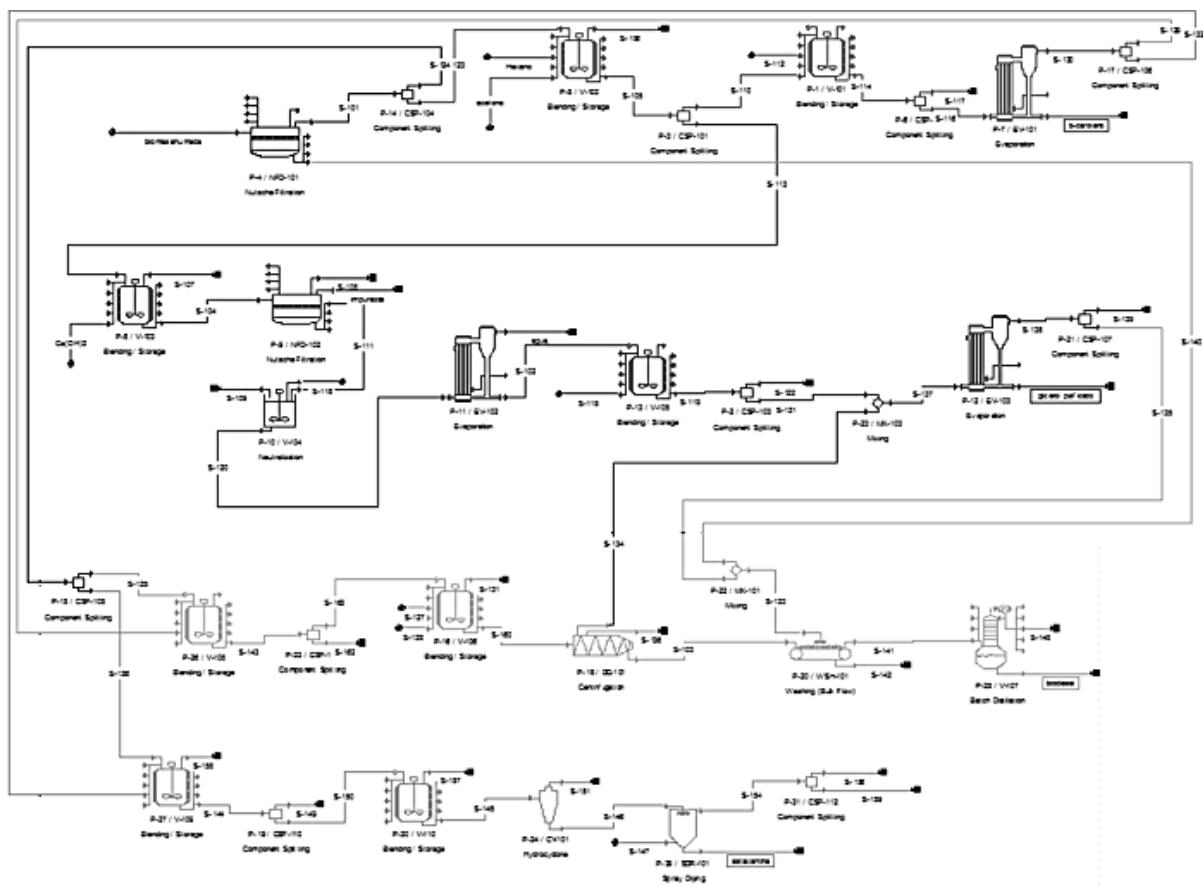


Figura 4: Esquema de la simulación para la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel, astaxantina y glicerol a partir de una ceba *Dunaliella salina*.

Comparando los valores de la Tabla 2 (experimentales y simulados), se puede decir que la simulación realizada se corresponde con las investigaciones desarrolladas con un error relativo permisible menor que el 6 % para cada uno de los elementos mostrados.

En la Figura 5, correspondiente al diagrama de Gannt, se muestra la secuencia de cada proceso, así como las operaciones involucradas en cada uno de ellos con los tiempos de carga, arranque y proceso, alcanzando un total de 17,98 h/ciclo y logrando garantizar la integridad de los tiempos debido a que se realizan procesos y operaciones de forma simultánea, contribuyendo a un ahorro de consumo energético y disminución del costo de producción asociado al proceso general.

Se realizó un gráfico (Figura 6) para analizar los tiempos de parada, espera y trabajo de los equipos empleados en el proceso de extracción, siendo el filtro (empleado en la obtención de la biomasa

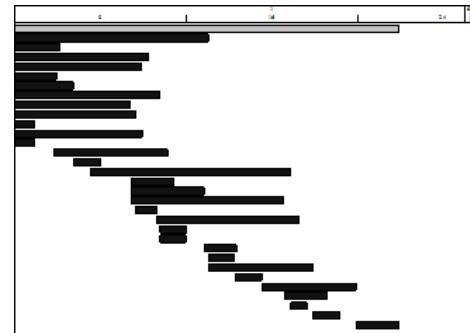


Figura 5: Diagrama de Gannt.

algal seca) y los evaporadores los que presenta la mayor fracción de tiempo ocupada, coincidiendo con los equipos que mayor costo de adquisición presentan y los mezcladores y separadores de flujo la mayor fracción de tiempo desocupada.

Se identificó como cuello de botella el proceso realizado en el evaporador (EV-102), asociado a la extracción de glicerol a partir de la fase

Tabla 2: Resultados de la simulación para un ciclo de producción y porcentaje de error respecto a los valores experimentales.

Elementos	Experimental (kg)	Simulación (kg)	Error relativo (%)
Pigmentos totales en la línea de obtención de $\beta$ caroteno	183,24	174,08	5,20
Lípidos totales en la línea de obtención de astaxantina	105,22	101,55	3,50
Lípidos totales en la línea de obtención de biodiesel	110,24	107,64	2,40
Pigmentos totales en la línea de obtención de glicerol	355,71	337,90	5,27
Producción de biodiesel	100,34	98,68	1,68
Producción de astaxantina	14,80	15,23	2,90
Producción de $\beta$ caroteno	77,80	78,68	1,13
Producción de glicerol	250,32	255,40	2,03

resultante de la obtención de pigmentos totales para la extracción de  $\beta$ -caroteno natural. En este proceso se emplea un tiempo de 9,33 h para concentrar la mezcla antes de realizar la separación de los pigmentos restantes con isopropanol y se inicia a las 3,58 h de comenzar la etapa de filtrado de la biomasa húmeda, para un tiempo final de 12,92 h. El tiempo que se requiere para esta operación es relativamente alto, lo que afecta de manera negativa el proceso general, influyendo directamente en el consumo energético y los costos de producción.

En la Figura 6 se identifica de forma abreviada el equipamiento utilizado. Así, NFD representa la filtración, MX representa la mezcla de corrientes (unión), EV representa la operación de un evaporador, V representa la operación de mezclado en un tanque y CSP representa la separación (divisor) de corrientes. El número que acompaña a cada equipo se corresponde con el de la Figura 4.

Un análisis medioambiental de los desechos acuosos y orgánicos que se generan en los procesos y las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, demuestran la necesidad de recuperar los solventes asociados a cada una de las

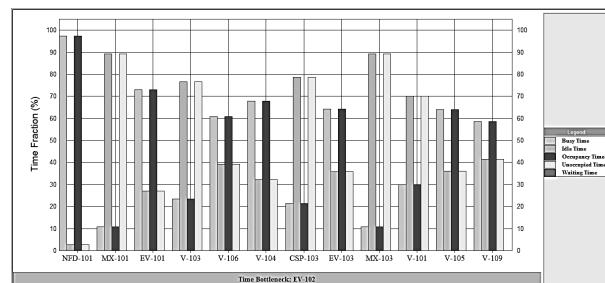


Figura 6: Gráfica de fracciones de tiempo del equipamiento.

extracciones realizadas en los procesos (hexano, isopropanol, cloroformo y acetona), debido a que la reutilización de estos podría disminuir los daños desde el punto de vista medioambiental y los costos del proceso.

El índice total de desechos por materia prima es de 0,85, con un índice de desechos acuosos y orgánicos de 0,40 y 0,44 respectivamente y 0,01 para las emisiones. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos de este análisis.

Tabla 3: Total de desechos acuosos, orgánicos y las emisiones de gases contaminantes.

Componente	kg/ciclo	kg/año	%
Acetona	2,010	1 702	0,04
Hidróxido de calcio	0,001	1	0,00
Caroteno	95,386	80 792	2,10
Sulfato de calcio	196,062,	166 064	4,32
Cloroformo	365,453	309 539	8,05
Glicerina	53,420	45 247	1,18
Hexano	310,170	262 714	6,83
Isopropanol	942,000	797 874	20,76
Pigmentos	23,652,	20 033	0,52
Ácido sulfúrico	145,175	122 963	3,20
Restos	1 049,114	888 599	23,12
Oxígeno	1,103	934	0,02
Nitrógeno	3,634	3 078	0,08
Agua	1 351,183	1 144 426	29,77
Total	4 538,332	3 843 967	100

### 3.2. Análisis económico

Para el cálculo del costo de inversión se tuvo en cuenta el costo de adquisición del equipamiento tecnológico, considerando los parámetros característicos de los equipos y utilizando los indicadores que aparecen incorporados en SuperPro Designer 9.0 y que se adecuan a los reportados por Peters [19]. Los egresos se calcularon a

partir del balance de materiales considerando las materias primas requeridas ( $H_2SO_4$ , isopropanol,  $Ca(OH)_2$ , hexano, acetona, cloroformo) y los servicios auxiliares (agua, electricidad) y los ingresos se calcularon a partir de la posibilidad de vender el  $\beta$ -caroteno natural, la astaxantina, el biodiesel y el glicerol obtenido. Se utilizó una tasa de interés del 12 %, una tasa impositiva del 30 %, todo esto para un tiempo de vida económica de 5 años.

Caso base: obtención de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel, astaxantina y glicerol.

En la Tabla 4 se muestra el costo de adquisición del equipamiento tecnológico (CAET) para la obtención de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel, astaxantina y glicerol.

Las Tablas 5, 6 y 7 muestran los egresos, ingresos e indicadores económicos para el caso base.

Tabla 4: Costos del equipamiento tecnológico.

Módulos	Cant	Capacidad	Costo unitario (\$/unidad)	Costo (\$)
Filtro Nutche	2	14,34 m <sup>2</sup>	340 000	680 000
		2 m <sup>3</sup>	217 000	868 000
Tanque de mezclado	8	1 m <sup>3</sup>	209 000	627 000
		10 m <sup>3</sup>	276 000	276 000
		25,06 m <sup>2</sup>	182 000	182 000
Evaporador kettle	3	66,33 m <sup>2</sup>	296 000	296 000
		111,00m <sup>2</sup>	420 000	420 000
Destilador al vacío	1	500 L	548 000	548 000
Centrífuga	1	1 100 L/h	288 000	288 000
Hidrociclón	1	6 L/h	3 000	3 000
Lavadora	1	1 000 kg/h	-	-
Secador spray	1	1 L	111 000	111 000
Separador de componentes	10	600-1 600 kg/h	-	-
Mezclador de componentes	2	1 100-1 700 kg/h	-	-
Total			2 925 000	4 334 000

Como se aprecia los indicadores económicos son favorables de donde es posible la producción combinada de estos cuatro productos.

Para conocer si esta resultaba la mejor variante desde el punto de vista económico se analizaron siete casos de estudio a partir el caso base.

*Caso de estudio 1.* Obtención de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina y biodiesel.

Tabla 5: Egresos asociados a la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol.

Materiales	Costo unitario (\$/unidad)	Cantidad anual	Costo anual (\$/año)	%
Biomasa	0,26	1 300 994	338 258	3,2
Cloroformo	1,01	496 208	501 169	4,8
Agua	0,19	981 451	186 476	1,8
Hexano	4,46	262 714	1 171 704	11,2
Acetona	3,10	251 246	778 861	7,5
Ácido sulfúrico (50 %)	7,92	241 395	1 911 848	18,3
Ácido sulfúrico (98 %)	7,92	124 390	985 172	9,4
Isopropanol	5,60	797 874	4 468 094	42,8
Hidróxido de calcio	1,18	90 375	106 642	1,0
Aire	-	1 701	-	-
Total			10 448 224	100
Electricidad	83 352,50 \$/año	833 525 kW-h/año		

Tabla 6: Ingresos por ventas asociados a la extracción  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol.

Elemento	Cantidad (kg/año)	Precio unitario (\$/kg)	Venta (\$/año)
$\beta$ -caroteno	66 639	750	49 979 173
Astaxantina	13 011	900	11 709 527
Biodiesel	83 583	10	835 832
Glicerol	216 320	1	216 320
Total			62 740 851

Tabla 7: Indicadores económicos asociados a la extracción de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina, biodiesel y glicerol.

Indicador	Valor
Costo de inversión	42 776 000 \$
Valor actual neto (VAN con 12 % de tasa de interés)	109 349 000 \$
Tasa interna de rendimiento (TIR)	45,39 %
Plazo de recuperación del capital (PRC)	1,41 años
Retorno sobre la inversión (RSI)	71,01 %

*Caso de estudio 2.* Obtención de  $\beta$ -caroteno natural y astaxantina.

*Caso de estudio 3.* Obtención de  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina y glicerol.

*Caso de estudio 4.* Obtención de  $\beta$ -caroteno natural y biodiesel.

*Caso de estudio 5.* Obtención de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel y glicerol.

*Caso de estudio 6.* Obtención de astaxantina y biodiesel.

*Caso de estudio 7.* Obtención de astaxantina, biodiesel y glicerol.

Para cada caso de estudio (CE) y siguiendo el procedimiento presentado para el caso base, se obtuvieron los resultados de la Tabla 8.

Tabla 8: Indicadores económicos de cada alternativa y del caso base.

	CE-1	CE-2	CE-3
CAET \$	2 750 000	1 480 000	3 064 000
Egresos \$	4 138 729	2 604 415	9 034 916
Ingresos \$	64 222 364	63 436 000	61 709 992
Inversión \$	28 274 000	18 026 000	32 535 000
VAN \$	161 923 000	182 956 000	129 205 000
TIR %	73,2	103,2	58,83
PRC años	0,75	0,45	1,01
RSI %	134,12	221,94	99,07
	CE-4	CE-5	CE-6
CAET \$	2 218 000	3 797 000	1 837 000
Egresos \$	4 129 788	10 522 875	4 828 593
Ingresos \$	51 194 869	51 031 324	12 886 024
Inversión \$	22 730 000	37 264 000	21 618 000
VAN \$	129 929 000	78 362 000	-5 891 000
TIR %	73,2	40,55	-
PRC años	0,75	1,61	-
RSI %	133,81	61,97	-
	CE-7	Caso base	
CAET \$	3 914 000	4 334 000	
Egresos \$	10 736 106	10 531 579	
Ingresos \$	12 761 679	62 740 851	
Inversión \$	37 650 000	42 776 000	
VAN \$	-72 986 000	109 349 000	
TIR %	-	45,39	
PRC años	-	1,41	
(RSI %)		71,01	

CE-*n*: caso de estudio *n*.

Los resultados de la Tabla 8 permiten seleccionar cuál de las alternativas propuestas es la más conveniente a emplear, ya que no todas son económicamente ventajosas. Si se toman en cuenta los indicadores del VAN y la inversión, el segundo caso de estudio sería la mejor alternativa, sin embargo, esta presenta una TIR muy elevada, por la gran diferencia que existe entre ganancia e inversión y el corto plazo de recuperación del

capital. Por tanto, la alternativa seleccionada es la de producir  $\beta$ -caroteno natural, astaxantina y biodiesel (CE-1) con un valor de TIR mayor que la tasa de interés, para un PRC menor en comparación con las otras alternativas.

Se puede observar cómo las alternativas que tienen glicerol como producto final (caso base y casos de estudio 3 y 5) aunque factibles, tiene los mayores PRC y menores RSI, lo que está asociado al bajo porcentaje de extracción asociado al procedimiento propuesto en la literatura para la obtención del glicerol.

### 3.3. Análisis de sensibilidad

Con el objetivo de profundizar en el análisis económico de la alternativa de mayor factibilidad se realizó un análisis de sensibilidad. Como variable independiente se seleccionó el porcentaje de extracción de  $\beta$ -caroteno natural (40 %, 45 % y 50 %), astaxantina (5 %, 10 % y 15 %) y biodiesel (25 %, 30 % y 35 %) y como variables dependientes el VAN y los ingresos totales. En la Figura 7 se muestra la relación que existe entre las variables dependientes y las independientes.

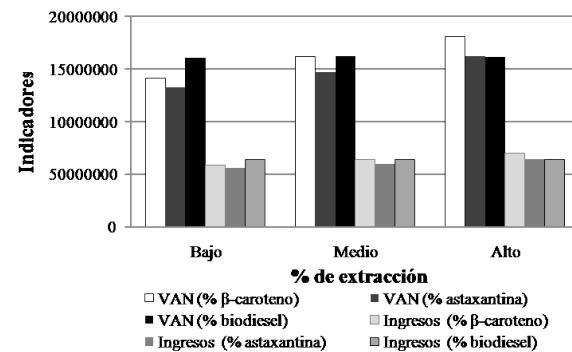


Figura 7: Gráfico del análisis de sensibilidad.

Se observa que las dos variables dependientes son directamente proporcionales a las variaciones de los porcentajes de extracción en el caso del  $\beta$ -caroteno natural y de la astaxantina, ambas presentan un comportamiento lineal, siendo el indicador del VAN el que presenta una mayor sensibilidad a estos cambios debido a que tiene mayor pendiente. Sin embargo, para el caso del biodiesel, cambios en el porcentaje de extracción

no influyen ni en el valor del VAN ni en los ingresos.

Para el caso de estudio seleccionado, la posibilidad de obtener solamente  $\beta$ -caroteno natural y biodiesel, manteniéndose parada la línea de obtención de astaxantina, resulta económicamente ventajosa, con una ganancia que equivale a 52 194 869 \$ para un costo de inversión de 28 274 000 \$.

#### 4. Conclusiones

De la simulación de los procesos de extracción de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel, astaxantina y glicerol a partir de la microalga *Dunaliella salina* se obtuvo como resultado: 78,68 kg/ciclo de  $\beta$ -caroteno natural, con un error relativo de 1,13 %, 97,86 kg/ciclo de biodiesel con un error relativo de 2,50 %, 15,23 kg/ciclo de astaxantina con un error relativo de 2,90 % y 255,40 kg/ciclo de glicerol con un error relativo de 2,03 % con respecto a los valores hallados de forma experimental.

De las alternativas económicas evaluadas se seleccionó como la más rentable aquella en la que se produce  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel y astaxantina.

El análisis económico de la alternativa de  $\beta$ -caroteno natural, biodiesel y astaxantina tiene como indicadores: un VAN de 161 923 000 \$, una TIR de 73,20 %, un RSI de 134,12 %, para 0,75 años de PRC.

El análisis de sensibilidad arroja que el porcentaje de extracción de  $\beta$ -caroteno natural y de astaxantina influyen en el VAN y en los ingresos, pero mayormente en el VAN. Sin embargo, cambios en el porcentaje de extracción de biodiesel no influyen ni en el valor del VAN ni en los ingresos.

#### Referencias

- [1] Indira Priyadarshani and Biswajit Rath. Commercial and industrial applications of micro algae – a review. *Journal of Algal Biomass Utilization*, 3(4):89–100, 2012.
- [2] Virginie Mimouni, Lionel Ullmann, Virginie Pasquet, Marie Mathieu, Laurent Picot, Gael Bougaran, Jean-Paul Cadoret, Annick Morant-Manceau, and Benoit Schoefs. The potential of microalgae for the production of bioactive molecules of pharmaceutical interest. *Current pharmaceutical biotechnology*, 13(15):2733–2750, 2012.
- [3] Niels-Henrik Norsker, Maria J Barbosa, Marian H Vermuë, and René H Wijffels. Microalgal production—a close look at the economics. *Biotechnology advances*, 29(1):24–27, 2011.
- [4] Ami Ben-Amotz, Jürgen E.W. Polle, and D.V. Subba Rao, editors. *The alga Dunaliella : biodiversity, physiology, genomics and biotechnology*. CRC Press, 2009.
- [5] Miguel Guevara, César Lodeiros, Olga Gómez, Nathalie Lemus, Paulino Núñez, Lolymar Romero, Aléikar Vásquez y Néstor Rosales. Carotenogénesis de cinco cepas del alga dunaliella sp.(chlorophyceae) aisladas de lagunas hipersalinas de Venezuela. *Revista de biología tropical*, 53(3-4):331–337, 2005.
- [6] Juan Jacobo Jaramillo Obando. Evaluacion tecnoeconómica de la produccion de biocombustibles a partir de microalgas. Tesis de Maestría, Maestría en Ingeniería-Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia, 2011.
- [7] Noel Acacio Chirino. Desarrollo de un procedimiento para la extracción de  $\beta$ -caroteno y glicerol a partir de dunaliella sp. en la salina las cumaraguas. Tesis de Maestría, Facultad De Química, Universidad de Camagüey Ignacio Agramonte Loynaz, Cuba, 2014.
- [8] F. Rodríguez. Aplicaciones del  $\beta$ -caroteno y el glicerol en la industria. In *IV Congreso Iberoamericano Virtual de Acuicultura (CIVA)*, España, 2006.
- [9] J. G. Naim. *Solutions, emulsions, suspensions and extractives. Remington's pharmaceutical sciences*. Editorial Científico-Técnica, La Habana, 1991.
- [10] Martin Guerin, Mark E Huntley, and Miguel Olaizola. Haematococcus astaxanthin: applications for human health and nutrition. *Trends in Biotechnology*, 21(5):210 – 216, 2003.
- [11] Yousry M. A. Naguib. Antioxidant activities of astaxanthin and related carotenoids. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(4):1150–1154, 2000.
- [12] Raúl Ignacio Aravena Contreras. Extracción de astaxantina de haematococcus pluvialis usando  $CO_2$  supercrítico. Tesis de Maestría, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile, 2011.
- [13] A Garibay-Hernández, R Vázquez-Duhalt, M d Sánchez Saavedra, L Serrano Carreón, and A Martínez Jiménez. Biodiesel a partir de microalgas. *BioTecnología*, 13(3):38–61, 2009.
- [14] A. Robles-Medina, P. A. González-Moreno, L. Esteban-Cerdán, and E. Molina-Grima. Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. *Biotechnology Advances*, 27(4):398 – 408, 2009.
- [15] J. Cobo. Viabilidad de la implementación de sistemas de producción de aceites con microalgas marinas. Trabajo Especial de Grado, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, Cuba, 2012.

- [16] Noel J. Acacio-Chirino, Lourdes M Zumalacárregui-de Cárdenas, Johemar C Almera-Medina, Dilia M Barreno-Medina, Rosa A Betancourt-Betancourt, Rafmery L Colina-Luchón, and José A Araujo-Blanco. Desarrollo de un procedimiento para la extracción de  $\beta$ -caroteno y glicerol a partir de la microalga *dunaliella* sp. en la salina las cumaraguas. *Revista Cubana de Química*, 25(2):214–228, 2013.
- [17] Marcelo G. Montes D’Oca, Carolina V. Viégas, Juliana S. Lemões, Eriksen K. Miyasaki, Joaquín A. Morón-Villarreyes, Ednei G. Primel, and Paulo C. Abreu. Production of fames from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of the chlorella pyrenoidosa. *Biomass and Bioenergy*, 35(4):1533 – 1538, 2011. Socioeconomic Dimensions of US Bioenergy.
- [18] Lisethy Hernández Nazario, María Magdalena Quintana Cabrales y Humberto Joaquín Morris Quevedo. Obtención de glicerol a partir de la microalga *dunaliella* salina. *Revista Cubana de Farmacia*, 34(2):134–137, 2000.
- [19] Max Peters, Klaus D. Timmerhaus, and Ronald E. West. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill, New York, 5th edition, 2003.

# Evaluation of the influence of barium chloride on the concentration of caustic soda in the bottle washing process for beer and malt packaging

Cristina De Sousa\*, Adriana Tovar, Norbelis Castillo, Angelina Correia

*Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo.*

---

## Abstract.-

The objective of this research is to evaluate the influence of barium chloride ( $\text{BaCl}_2$ ) on the determination of concentration of caustic soda ( $\text{NaOH}$ ) used as a washing solution of returnable bottles for beer and malt packaging; for which a cause-effect diagram was made, identifying as influential variables: the temperature of the  $\text{NaOH}$  titrated aliquot, the concentration of carbonate ions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) and the incorporation of  $\text{BaCl}_2$  to precipitate those ions. Through statistical software, Minitab 16, experimental designs (DOE) of factorial type  $2^k$  ( $2^2$  and  $2^3$ ) and variance analysis (ANOVA) were executed, which showed the influence of  $\text{BaCl}_2$  in the determination of  $\text{NaOH}$  concentrations. Finally, the possibility of replacing  $\text{BaCl}_2$  by  $\text{CaCl}_2$  was studied, but this did not present an acceptable behavior, only generating as a proposal: the reduction of  $\text{BaCl}_2$  consumption and as an additional achievement in research, the option of changing the indicator used in the complete titration by methyl orange in order to reduce the costs associated with its purchase.

**Keywords:** carbonate; barium chloride; precipitation; caustic soda; titration.

## Evaluación de la influencia del cloruro de bario en la concentración de la soda cáustica en el proceso de lavado de botellas para el envasado de cerveza y malta

### Resumen.-

El objetivo de la investigación consiste en evaluar la influencia del cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) en la determinación de la concentración de la soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ) utilizada como solución de lavado de botellas retornables para el envasado de cerveza y malta; para lo cual se realizó un diagrama de causa y efecto identificándose como variables influyentes: la temperatura de la alícuota de  $\text{NaOH}$  titulada, la concentración de iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y la incorporación del  $\text{BaCl}_2$  para precipitar dichos iones. Mediante el software estadístico, Minitab 16, se ejecutaron diseños de experimentos (DOE) de tipo factorial  $2^k$  ( $2^2$  y  $2^3$ ) y análisis de varianzas (ANOVA), que evidenciaron la influencia del  $\text{BaCl}_2$  en la determinación de las concentraciones de  $\text{NaOH}$ . Finalmente, se trabajó la posibilidad de sustituir el  $\text{BaCl}_2$  por  $\text{CaCl}_2$ , pero este último no presentó un comportamiento aceptable, generándose como propuesta: la reducción del consumo del  $\text{BaCl}_2$  y como logro adicional en la investigación, la opción de cambiar el indicador utilizado en la titulación por naranja de metilo a fin de disminuir los costos asociados a la compra del actual indicador.

**Palabras clave:** carbonato; cloruro de bario; precipitación; soda cáustica; titulación.

Recibido: junio 2017

Aceptado: agosto 2017

### 1. Introducción

Las industrias procesadoras de bebidas carbonatadas envasadas en botellas de vidrio retornables requieren de un funcionamiento óptimo de

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: cdesousa@uc.edu.ve (Cristina De Sousa)

las máquinas lavadoras de dichas botellas para garantizarle al consumidor calidad del producto adquirido. Es así como se establecen variables de control que permiten verificar el correcto funcionamiento de estos equipos, donde destaca la concentración de la soda cáustica (NaOH) en los tanques de lavado.

Las botellas que retornan a la planta se reciben en camiones, ordenadas en paletas con gavetas, y se trasladan en montacargas al depaletizador. En la desembaladora se separan las botellas de las gavetas y se colocan vía a la lavadora correspondiente por medio de bandas transportadoras. Seguidamente, las botellas circulan por varias etapas de limpieza dentro de la lavadora: pre-lavado, lavado y post-lavado; al salir, son examinadas por un inspector electrónico de botellas vacías que verifica que se encuentren totalmente limpias, sin objetos internos, líquido residual o suciedad extrema, para su posterior llenado.

Cada lavadora de botellas posee de diez a doce tanques para las etapas de limpieza. En la etapa de pre-lavado, las botellas se pre-remojan y se pre-rocián con agua recirculada del post-lavado, ocasionando el desprendimiento del etiquetado de aquellas no pirograbadas, retirando residuos del rotulado y otras suciedades. En el lavado, las botellas atraviesan cinco tanques (interconectados por rebose y a varias temperaturas) con soda cáustica mediante ciclos de inmersión y de inyección a presión de la misma, para quitar completamente los restos de suciedad y de etiquetas. Por último, en la etapa de post-lavado las botellas son enjuagadas con agua caliente y suave para liberarlas de restos de solución alcalina.

La soda cáustica almacenada en los tanques de lavado es soda cáustica recuperada, la cual tiene un período útil de sesenta (60) días en las lavadoras de botellas pirograbadas y de treinta (30) días en las de botellas con etiquetas; conforme transcurre este periodo, aumenta su turbidez y se satura con suciedad, de tal forma que debe ser nuevamente recuperada mediante tratamientos físicos y químicos. La principal especie contaminante es el carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), este proviene de la reacción de la soda cáustica con el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) del ambiente [1]. La concentración

de la soda cáustica en los tanques de lavado es una variable de control, pues debido a que esta tiene un poder atacante sobre el vidrio no es recomendable utilizar concentraciones altas, el ataque ha de ser solo superficial, de modo que se retiren las impurezas de las botellas; además, para el agua en el post-lavado es más fácil retirar soda cáustica de concentración baja y poder asegurar que el producto a almacenar no contendrá trazas perjudiciales de ella. Con este propósito, la concentración de NaOH en los tanques se ubica en un rango comprendido entre 0,5 y 2,6 %p/p [2].

La concentración de la soda caustica se determina mediante una titulación con ácido clorhídrico (HCl) y fenolftaleína como indicador, el cual cambia su color de rosado intenso a incoloro cuando el ácido neutraliza la base [1]. El cloruro de bario ( $BaCl_2$ ) también forma parte en esta titulación y tiene por objeto precipitar los carbonatos como carbonato de bario ( $BaCO_3$ ), aunque durante la misma, surge un inconveniente al utilizarlo, pues cuando las lavadoras están operando con botellas pirograbadas la influencia que tiene la presencia del reactivo no es apreciable en la concentración obtenida; no obstante, según observaciones del personal encargado, la adición de  $BaCl_2$  en la soda cáustica proveniente de lavadoras de botellas con etiquetas, suele provocar notorias diferencias de resultados en la titulación. En ocasiones las titulaciones se efectúan sin este, tanto por las restricciones legales en la adquisición de productos químicos como a lo costoso que es el reactivo y la influencia poco considerable que posee su adición en la obtención de la concentración. En vista de la situación con respecto a la adición de  $BaCl_2$  para las titulaciones de soda cáustica en el proceso de lavado, surge la necesidad de evaluar la influencia de este reactivo en el resultado de la concentración obtenida, determinar la importancia de su utilización y la posibilidad de modificar, sustituir o anular su incorporación. Demostrar que se puede prescindir o disminuir el uso del  $BaCl_2$  permite el ahorro de dinero en la compra del reactivo y una mejora en el método de estimación de la concentración de la soda cáustica.

## 2. metodología

### 2.1. Diagnóstico del lavado de botellas retornables

Para realizar el diagnóstico del lavado de botellas retornables, se realizó la observación del proceso, obteniéndose la información de la forma en que se desarrolla el mismo. Luego se seleccionaron los trenes, y se centró la investigación según los criterios: tipo de producto que procesa (botellas con etiqueta y botellas pirograbadas) y tipo de lavadora (marca). Posteriormente se determinó la concentración de la soda caustica utilizada en el lavado de las botellas, para lo cual se tomó una alícuota de 10 mL, se agregó 3ml de BaCl<sub>2</sub> (20 %p/p), para precipitar los carbonatos presentes, y usando fenolftaleína como indicador, obteniéndose la concentración de NaOH según la ecuación (1):

$$\%p/p_{\text{NaOH}} = ZV_{\text{HCl}} \quad (1)$$

dónde la ecuación (2) según [3]:

$$Z = \frac{PM_{\text{NaOH}}N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}10} \quad (2)$$

Dónde: PM<sub>NaOH</sub> (g/mol) = 40, N<sub>HCl</sub> = 2,5 eq/L, V<sub>NaOH</sub> (mL) = 10 y 10 = factor de conversión de 1 L a 100 mL, por lo tanto Z=1

Finalmente se observaron e identificaron las variables que podían afectar la titulación, realizándose un diagrama de causa-efecto, el cual consiste en una representación gráfica sencilla en la que puede verse de manera relacional las causas y efectos del problema a analizar [4], siendo las categorías propuestas: mano de obra, maquinaria, materiales, método, medición y medio ambiente.

### 2.2. Efecto de la incorporación de cloruro de bario en la titulación de la soda caustica

Se utilizó el diseño factorial completo 2<sup>k</sup> como estrategia experimental [4, 5]. Del desarrollo del paso anterior se obtuvieron los factores más influyentes en el proceso y sus respectivos niveles, los cuales se muestran en la Tabla 1, resultando el diseño de experimentos de tipo 2<sup>3</sup>. Este DOE se realizó a dos concentraciones de NaOH

- alta: valores > 2,6 %p/p y
- baja: valores < 2 %p/p

siendo el intervalo (2-2,6) %p/p, la especificación establecida por la Gerencia de Calidad para que operen las lavadoras de botellas.

El software estadístico Minitab 16 (licencia autorizada para la empresa) se encargó de realizar las combinaciones posibles entre los factores y los niveles en estudio para obtener las corridas a ejecutar, las cuales fueron 16, correspondientes a dos repeticiones por cada uno de los ocho tratamientos. Como se trata de 16 corridas, se dispuso de 16 alícuotas de 10 mL de soda cáustica en recipientes identificados y se procedió a la aleatorización de las mismas y de los tratamientos mediante el sorteo de papeles rotulados con la identificación de los 16 recipientes y los 16 tratamientos. Para este DOE, las hipótesis estadísticas que se plantearon fueron: H<sub>0</sub>: el factor no es significativo en el modelo y H<sub>a</sub>: el factor es significativo en el modelo [6].

Tabla 1: Factores y niveles del diseño factorial en el efecto de la incorporación de BaCl<sub>2</sub> en la titulación del NaOH.

Factores	Niveles	Tipo de variable
(1)	Bajo: Desincorporación del BaCl <sub>2</sub> Alto: Incorporación del BaCl <sub>2</sub>	Cualitativa
(2)	Bajo: Concentraciones < 0,6 %p/p Alto: Concentraciones > 0,6 %p/p	Cuantitativa
(3)	Bajo: T = 22°C Alto: T = 80 °C	Cuantitativa

- (1) Adición del BaCl<sub>2</sub>  
(2) Concentración de Carbonato  
(3) Temperatura

El procedimiento utilizado por la empresa para determinar la concentración de la soda cáustica es el que utiliza entre sus reactivos el BaCl<sub>2</sub>, como este paso de la metodología busca determinar el efecto de esta sustancia en la titulación, de alguna manera se debe tener una solución de soda cáustica a la que se le conozca con certeza la concentración que posee sin tener que utilizar BaCl<sub>2</sub>, a fin de desarrollar el diseño de experimentos con una solución patrón para verificar los resultados que se obtengan basándose en este valor conocido

y realizar todos los análisis y discusiones correspondientes. Esta solución patrón fue soda cáustica extraída de las lavadoras de botella en estudio, y su concentración real de iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) e iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) se conoció utilizando la metodología de determinación de carbonato en hidróxido de sodio, también llamada titulación por medio del método de los dos indicadores. La concentración de  $\text{NaOH}$  presente en la solución de soda cáustica se calculó según la ecuación (3).

$$\%_{\text{NaOH}} = (2f - m)0,4 \quad (3)$$

Dónde:  $f$  y  $m$  son los mililitros de  $\text{HCl}$  consumidos en las dos titulaciones realizadas; y la concentración de carbonatos presente en la solución de soda caustica, se calculó según la ecuación (4):

$$\%_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (2f - m)0,53 \quad (4)$$

La alcalinidad  $f$ , es una medida de cantidades titulables de hidróxido y la mitad del carbonato, determinado por el consumo de  $\text{HCl}$  hasta el cambio de color (de rosado a incoloro) del indicador fenolftaleína. La alcalinidad  $m$  es una medida de cantidades titulables de hidróxido y carbonato, determinado por el consumo total de  $\text{HCl}$  hasta el cambio de color del indicador mixto [3].

Al conocer por medio de la metodología anterior la concentración real que poseía la solución de soda cáustica seleccionada para el diseño de experimentos, se determinó la concentración de las muestras utilizando la metodología de titulación volumétrica que fue mencionada en 2.1 (calculada según ecuación (1)), tomando en cuenta el tratamiento asignado por Minitab, con el propósito de verificar el efecto que tiene la incorporación de  $\text{BaCl}_2$  en la titulación.

### 2.3. Determinación de la cantidad y concentración de cloruro de bario para precipitar los carbonatos presentes en la soda cáustica

Haciendo uso de la constante del producto de solubilidad (Kps) [7] y las reacciones químicas involucradas [1, 8], se pudo conocer la concentración y la cantidad mínima de  $\text{BaCl}_2$  que debe agregarse a la alícuota de la solución alcalina

antes de ser titulada, con el fin de precipitar los carbonatos presentes en la soda cáustica. Se empleó como herramienta metodológica el diseño de experimentos de tipo factorial  $2^2$ , y se seleccionaron los parámetros intrínsecos del método (número de diseños de experimentos, factores, niveles, tratamientos, réplicas, variables dependientes e independientes, aleatorización de los tratamientos y muestras) [9, 10]. La Tabla 2, muestra los factores y niveles de este DOE.

Tabla 2: Factores y niveles del diseño factorial  $2^2$ .

Factores	Niveles
Concentración $\text{BaCl}_2$	Bajo = 5 %p/v Alto = 30 %p/v
Volumen $\text{BaCl}_2$	Bajo = 1 mL Alto = 5 mL

Al realizar los diseños de experimentos, se obtienen los gráficos “optimizadores de la respuesta” que indican cantidades recomendadas de  $\text{BaCl}_2$  que se deben adicionar, donde se suministró el valor deseado de la variable dependiente y se obtuvo un gráfico que señala el valor más adecuado que debe tener la variable independiente para lograr la respuesta buscada. Teniendo las cantidades más adecuadas de las variables independientes que intervienen en el sistema, se realizó una validación de estos resultados, por medio del análisis de varianza (ANOVA) [11], el cual es ejecutado por Minitab 16. Se definió como factor implicado el método de titulación aplicado, dichos métodos utilizados en el análisis fueron:

- la titulación usando los dos indicadores para determinar la concentración real de la solución
- las titulaciones tal como se realizan originalmente en la empresa, con fenolftaleína como indicador y adicionando  $\text{BaCl}_2$
- las titulaciones con fenolftaleína como indicador e incorporando las cantidades recomendadas y optimizadas del  $\text{BaCl}_2$

Luego de confirmar que los resultados optimizados eran válidos, se aplicó el procedimiento para emplear la herramienta metodológica de diseño de experimentos de tipo factorial 2<sup>2</sup>, utilizando ahora las nuevas cantidades de cloruro de bario en la titulación de soda cáustica proveniente de las dos marcas de lavadoras de botellas existentes en la planta.

#### 2.4. Influencia del etiquetado de las botellas en el aumento de carbonatos en la soda cáustica

Para comprobar la influencia del etiquetado en el aumento de los carbonatos, se llevaron a cabo las valoraciones de soda cáustica durante un periodo aproximado de 50 días para el tren 10 (lavadora Krones con etiquetas), mientras que para el tren 15 (lavadora Krones sin etiquetas) el estudio se efectuó en 100 días. A pesar de que el periodo de operación de la soda cáustica para el tren 10 es de 30 días, la recuperación fue llevada a cabo después del día 51, de igual forma para el tren 15, el número de días de operación establecido es de 60 días, sin embargo la recuperación se efectuó en el día 105. Por cada tanque se ejecutaron 3 valoraciones: la primera aplicando el método de los dos indicadores, la segunda hasta el viraje de la fenolftaleína en presencia de BaCl<sub>2</sub> y la tercera hasta el viraje de la fenolftaleína pero en ausencia de BaCl<sub>2</sub>.

De los datos relevantes de las lavadoras (paso 2.1, diagnostico), se extrajo la cantidad de botellas por minuto y el tipo de producto que procesa la lavadora de los trenes 10 y 15. Para las que operan con etiquetas, se relaciona el número de botellas procesadas con las etiquetas retiradas y se tiene un estimado de la cantidad de residuos que ingresan en la lavadora, de acuerdo a la ecuación (5) [12].

$$E_t = V_a P_e \quad (5)$$

Dónde:

$E_t$  : Flujo de residuos de etiquetas (g/min),

$V_a$  : Velocidad actual de la máquina en botellas por minutos (botellas/min) y

$P_e$  : Peso de la etiqueta en la botella (g/botella).

#### 2.5. Estimación de la relación costo-beneficio en la modificación de la cantidad, sustitución o eliminación del cloruro de bario utilizado en las valoraciones

Cuando se obtuvo la nueva cantidad de BaCl<sub>2</sub> propuesta y la cantidad utilizada actualmente, se calculó el presupuesto mensual que se invierte y el que se invertiría con el uso del reactivo en la titulación, tomando en cuenta los elementos que intervienen en el costo generado. Para ello se hace uso de las ecuaciones mostradas a continuación:

$$V_{mensual} = V_{titulación} Fc_1$$

Dónde:

$V_{mensual}$ : Volumen mensual gastado (mL),

$V_{titulación}$ : Volumen usado en cada titulación (mL)

$Fc_1$ : Factor de conversión para transformar el volumen utilizado en cada valoración al volumen mensual.

$$Fc_1 = \left[ 1 \left( \frac{titulacion}{tanque} \right) 5 \left( \frac{tanque}{lavadora} \right) 11 \left( \frac{lavadora}{turno} \right) \right. \\ \left. 2 \left( \frac{turnos}{dia} \right) 5 \left( \frac{dia}{semana} \right) 4 \left( \frac{semana}{mes} \right) \right]$$

La masa de reactivo requerida mensual se determina utilizando la ecuación (6).

$$P_{mensual} = V_{mensual} C_{propuesta} \quad (6)$$

Dónde:  $P_{mensual}$ : cantidad mensual gastado del reactivo en las titulaciones (g/mes)

$C_{actualpropuesta}$ : concentración de reactivo utilizada (%p/v)

El costo mensual se calcula utilizando la ecuación (7).

$$C_{mensual} = P_{mensual} Precio \quad (7)$$

Dónde:

$C_{mensual}$ : costo de la cantidad mensualmente gastada del reactivo (Bs/mes)

$Precio$ : costo del compuesto (Bs/g)

Debido a los inconvenientes para la adquisición del BaCl<sub>2</sub>, se propuso la idea de sustituir esta sustancia en el método de titulación por uno o varios compuestos similares que igualmente logren precipitar los carbonatos presentes en la

soda cáustica. Para lo cual se realizó una matriz de selección [4], tomando en cuenta los siguientes criterios de evaluación:

- Kps pequeño, para garantizar que la sal sea menos soluble;
- peso molecular alto, mientras más alto sea el peso del compuesto o del catión se obtendrá un precipitado con mejores propiedades;
- Costo, variable de suma importancia, ya que si un compuesto posee un costo muy elevado no es recomendable su compra;
- Disponibilidad, el compuesto elegido debería ser de fácil acceso para la compra y tener un mercado estable.

Por medio del análisis de los resultados de la matriz de selección se evaluó la existencia de un compuesto que pueda servir como sustituto del  $\text{BaCl}_2$  y de la igual forma se determinó el presupuesto mensual que se invertiría con el uso del compuesto sustituto. Una vez realizada dicha evaluación, se estableció como punto de interés el costo mensual que conduciría la posible modificación o sustitución del  $\text{BaCl}_2$  utilizado en las valoraciones.

## 2.6. Redefinición de la metodología para la determinación de la concentración de la soda cáustica

Una vez seleccionado el compuesto sustituto del  $\text{BaCl}_2$  en el método de titulación, se comprobó su comportamiento en la determinación de la concentración de soluciones de soda cáustica. Para esto se usó nuevamente la herramienta estadística: análisis de varianza ANOVA por medio del software estadístico Minitab, tomando en cuenta que el volumen y la concentración a utilizar de este compuesto es el mismo que se recomendó para el  $\text{BaCl}_2$  y partiendo de igual forma del valor teórico necesario para precipitar dichos iones. Se creó un ANOVA para comparar el comportamiento del compuesto sustituto con el del  $\text{BaCl}_2$ , donde se definió como único factor: el método de titulación empleado, siendo los tratamientos:

1. Método de los dos indicadores: fenolftaleína e indicador mixto, con el cual se obtiene el valor real de la solución,
2. Método propuesto, utilizando 1 mL de  $\text{BaCl}_2$  al 15 %p/v de concentración y
3. Método utilizando 1 mL de  $\text{CaCl}_2$  al 15 %p/v de concentración.

Por tratarse de 3 tratamientos a 5 repeticiones para cada uno se deben hacer 15 corridas para el experimento.

Se plantearon las siguientes hipótesis para los ANOVA ejecutados:

- Ho: los métodos son iguales entre sí, ofrecen el mismo resultado,
- Ha: existen diferencias entre los métodos, se pueden obtener valores diferentes de la medición.

Se prepararon las 15 muestras para desarrollar este ANOVA, cuyas alícuotas de soda cáustica presentaron una concentración de 2,0 %p/p.

Las valoraciones de la soda cáustica con el compuesto sustituto, se realizaron de acuerdo a las condiciones establecidas por el ANOVA, a fin de determinar la concentración de la soda, recordando que los ensayos se harán con las cantidades propuestas en el paso 2.3 de la metodología. Según lo observado en las titulaciones con el compuesto sustituto y las titulaciones con el  $\text{BaCl}_2$ , se evaluaron las características experimentales más relevantes de ambos reactivos, tales como: forma del precipitado, exactitud y precisión de los resultados e interferencia en el viraje del indicador.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Diagnóstico del lavado de botellas retornables

Para seleccionar los trenes de trabajo fue esencial su cuantificación, además de la determinación de los criterios que permitieran la selección evaluando las características de cada línea o tren. Para el caso en estudio y según las observaciones realizadas, se determinó que en la planta se procesan dos tipos de productos en botellas

retornables: una presentación sin etiquetado que posee una imagen pirograbada de la marca y otra presentación lisa a la cual se le coloca una etiqueta luego de la pasteurización. Los criterios a evaluar fueron el tipo de lavadora y el tipo de producto que procesa, se toma un caso representativo de cada combinación de criterios, tal como se observa en la Tabla 3. Se pueden estudiar todos los casos a excepción del caso 2, ya que no existe en planta. Para el caso 1, el tren escogido es el 10 por ser la única línea que procesa este producto. Para los casos 3 y 4, la selección se realizó de forma aleatoria entre las lavadoras que reunían las mismas características, resultando elegidos los trenes 15 y 6 respectivamente.

Tabla 3: Casos a evaluar según los criterios para la selección de los trenes en estudio.

Caso	Tipo de producto Vs tipo de lavadora
1	Botella con etiqueta Lavadora Krones
2	Botella con etiqueta Lavadora Barry-Wehmiller
3	Botella pirograbada Lavadora Krones
4	Botella pirograbada Lavadora Barry-Wehmiller

Las variables de control que permiten verificar el correcto funcionamiento de las lavadoras de botellas son: temperatura, concentración y nivel de la soda cáustica en los tanques, la operatividad de los inyectores de prelavado, lavado y enjuague de botellas y la alcalinidad en las botellas limpias. Si la concentración de la soda cáustica no se encuentra dentro de parámetros, podría afectar la inocuidad de la bebida envasada. Cuando la concentración de la soda cáustica ha disminuido en los tanques de las lavadoras, se adiciona solución en el primer tanque de lavado cáustico por el que pasan las botellas. La soda adicionada proveniente de los servicios industriales a una concentración de 50 %p/p, se diluye en este tanque y por medio de su rebose se aumenta la concentración en el resto de los tanques interconectados. El ingreso de la solución de soda cáustica se detiene cuando la conductividad comienza a aumentar en el panel de control de la lavadora hasta un nivel entre 90 y 110 mS.

A fin de organizar las distintas variables que puedan afectar la medición de la concentración

de la soda cáustica, se utiliza un diagrama causa-efecto, tal como se muestra en la Figura 1, el cual clasifica las posibles variables de influencia dentro de los siguientes ítems: método, materiales, medición, mano de obra, maquinaria, y medio ambiente. Considerando el diagrama causa efecto (Figura 1), se realizó una lista de las variables involucradas en el método de titulación de la soda cáustica, ordenadas según su importancia y acompañadas de su justificación. Dicha lista se resume en la Tabla 4.

Tabla 4: Resumen de los factores que influyen en el método de titulación de la soda cáustica.

Factores	Justificación
Incorporación de $\text{BaCl}_2$ en la titulación	Su adición interfiere en la precipitación de carbonatos presentes en la soda cáustica
Concentración de iones carbonato presentes en la soda cáustica	El carbonato representa una impureza de la soda cáustica, su determinación es importante para conocer con exactitud la concentración de la solución
Temperatura de la soda cáustica al momento de la titulación	La temperatura de la titulación influye en la precipitación del carbonato de bario, a mayor temperatura mayor es la solubilidad del precipitado
Procedencia de la soda cáustica, número de días de operación	La cantidad de carbonatos en la soda cáustica puede ser mayor mientras la soda tenga más días de uso
Falta de filtración del precipitado de carbonato de bario	La presencia del precipitado dentro del recipiente puede generar interferencias a la hora de realizar la titulación
Precisión de los instrumentos utilizados, curado de material volumétrico y pureza de los reactivos ( $\text{HCl}$ y $\text{BaCl}_2$ )	La precisión de los instrumentos, el curado de los mismos y la pureza de los reactivos utilizados pueden influir en los resultados de la titulación haciéndolos poco confiables, aunque pocas veces ocurran
Destreza del operador o analista que realiza la titulación. Rapidez, fatiga o distracción durante el experimento	La pericia y atención del personal encargado de realizar los análisis es un punto de igual forma clave dentro del procedimiento

Por lo tanto, la variación del %p/p de soda cáustica en función de la incorporación del  $\text{BaCl}_2$  en la titulación, la temperatura de las muestras de  $\text{NaOH}$ , la cantidad de carbonato y el número de días de operación, fueron las variables estudiadas en el desarrollo de la investigación.

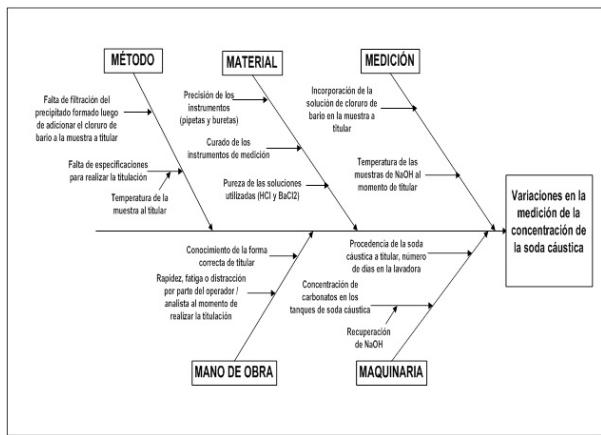


Figura 1: Diagrama causa efecto aplicado a la medición de la concentración de la soda cáustica.

### 3.2. Efecto de la incorporación de cloruro de bario en la titulación de la soda cáustica

Al ejecutar el primer diseño de experimento no era conocida la cantidad de diseños que debían realizarse, a medida que se obtuvieron resultados y sus respectivos análisis, se dio paso a la creación de nuevos diseños con las variaciones necesarias para cubrir todo tipo de incertidumbres surgidas del sistema y su comportamiento. Se pudo conocer finalmente que se trataba de dos diseños de experimentos necesarios para verificar el efecto y el comportamiento del  $\text{BaCl}_2$  en las titulaciones de la soda cáustica. El diseño planteado presenta la forma  $2^3$  (por tratarse de 3 factores) y origina 8 tratamientos que le corresponden 3 repeticiones a cada uno. En la práctica solo se realizaron 2 repeticiones a fin de reducir el consumo excesivo de reactivos, sabiendo que estadísticamente es aceptado. Por tal motivo se mantuvo la misma cantidad de muestras a analizar (16 alícuotas) para este DOE.

Según el análisis de varianza, el valor del coeficiente de determinación  $R^2$  es de 96,91 %, indicando la capacidad que tiene el modelo utilizado para explicar la variabilidad de la respuesta, pudiendo decir que todos los análisis que se generen a partir de los resultados provenientes de este diseño de experimento están estadísticamente sustentados. Concluyéndose que el factor temperatura de la soda cáustica al momento de la titulación, no es influyente en la determinación de la concentración de la soda cáustica, mientras que

ocurre lo contrario con los otros dos factores.

Se hace uso del Diagrama de Pareto [4] como herramienta para analizar los resultados. En la Figura 2, se observa la significancia que posee la incorporación de  $\text{BaCl}_2$  en la titulación y la concentración de iones carbonato en la solución de  $\text{NaOH}$ . Por medio de los dos diseños de experimentos ejecutados pudo verificarse en primer lugar que el factor correspondiente a la temperatura que presente la alícuota de  $\text{NaOH}$  al ser titulada no es significativo y no interfiere en el resultado, y en segundo lugar que el efecto que tiene el  $\text{BaCl}_2$  al determinar la concentración de la soda cáustica, luego de observar su comportamiento, conlleva a decidir que debe seguirse incorporando en las titulaciones, pues como es imposible predecir el estado y composición de la soda cáustica antes de titularla, la solución más convincente antes de incurrir en un error es que se agregue  $\text{BaCl}_2$  siempre que se tenga que titular.

Sabiendo que es necesaria la adición de  $\text{BaCl}_2$  a la alícuota de soda cáustica que se vaya a titular, resulta una incógnita que la cantidad que se agrega (3 mL) y la concentración a la que se prepara dicha solución (20 %p/v) sean las más beneficiosas, por tal motivo es importante determinar la cantidad y concentración del cloruro de bario que se necesita para precipitar todo el carbonato presente en la soda cáustica.

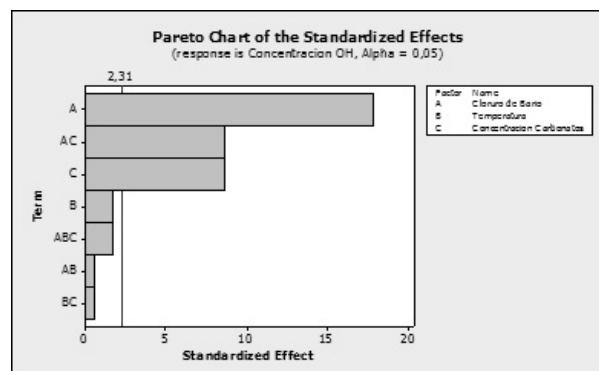


Figura 2: Diagrama de Pareto del primer DOE (1,7 %p/p  $\text{NaOH}$ ).

### 3.3. Determinación de la cantidad y concentración necesaria de cloruro de bario para precipitar los carbonatos presentes en la soda cáustica

La concentración teórica de  $\text{BaCl}_2$  necesaria para comenzar a precipitar los carbonatos presentes en la soda cáustica fue de ser  $9 \times 10^{-7} \text{ %p/v}$ , la cual es muy pequeña y a nivel práctico e industrial no resulta conveniente preparar una solución con esta característica, además, el método de Winkler [8] menciona que el ion hidróxido se puede valorar satisfactoriamente precipitando estos iones por adición de exceso de  $\text{BaCl}_2$ . Esto conlleva a inferir que la concentración que actualmente se utiliza en la metodología de titulación de la empresa es alta en comparación con el resultado obtenido y crea la expectativa de poder modificar dicho valor y posiblemente disminuir la cantidad utilizada del reactivo, generando así un beneficio para la organización.

Los factores volumen y concentración de  $\text{BaCl}_2$  son significativos ya que ambos presentan valores de  $P$  menores a 0,05 lo cual indica el rechazo de la hipótesis nula y la aceptación de la hipótesis alterna. El modelo aplicado explica estos resultados en un 75,16 %, el cual es un buen valor y está dentro del rango aceptable; aunque el coeficiente de determinación depende de varios factores, en términos generales se puede decir que una buena  $R^2$  se mueve entre el 0,75 y 0,8 como mínimo [6]. Luego de saber que ambos factores son significativos en el método de determinación de concentración de soda cáustica, se genera el Diagrama de Pareto mostrado en la Figura 3, en el cual se confirma el resultado obtenido ya que ambos factores superan la línea de referencia.

Mediante la aplicación de la optimización de respuesta presentada en la Figura 4, se pudo conocer que para obtener la concentración verdadera de soda cáustica la cual corresponde a 1,7 %p/p, se necesita agregar 1 mL de  $\text{BaCl}_2$  preparado a una concentración de 14,09 %p/v. Este último valor se redondea a 15 %p/v para efectos prácticos de cálculo y preparación. Se realizó el DOE con soda cáustica de concentración 2,1 %p/p, utilizando los mismos factores pero cambiando sus niveles, el Diagrama de Pareto en la Figura 5 indica que los

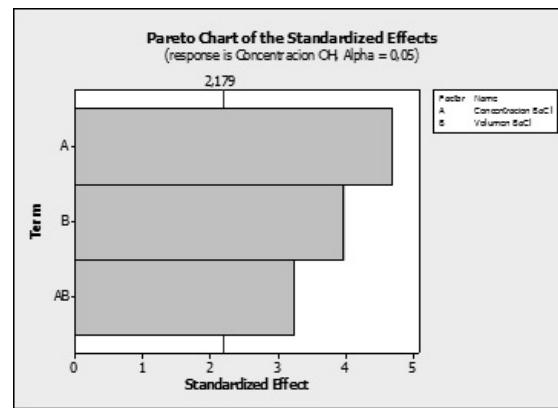


Figura 3: Diagrama de Pareto del primer diseño utilizando  $\text{BaCl}_2$  (1,7 %p/p NaOH).

factores son significativos al igual que el diseño anterior. Sin embargo, este modelo si explica los resultados en un alto porcentaje (91,02 %).

Analizando los resultados de los dos diseños realizados se concluye que son equivalentes los arreglos propuestos por ambos: para el primero es 1 mL al 15 %p/v de  $\text{BaCl}_2$  y para el segundo es 0,5 mL al 30 %p/v, matemáticamente puede comprobarse que se trata de las mismas proporciones y es indiferente su aplicación en la práctica. Además, pudo observarse que ambos arreglos brindan valores cercanos o iguales al real. Para validar los resultados fue más conveniente utilizar el arreglo 1 mL al 15 %p/v de  $\text{BaCl}_2$ , pues es necesario comprobar que los resultados que se obtendrán no serán afectados por aplicar esta modificación en el método de titulación. Se realizaron cuatro análisis de varianza (ANOVA) o experimentos de un factor para presenciar los efectos variando la concentración de soda cáustica en el rango alto y bajo y la concentración de carbonato de la misma manera, es decir, se obtuvieron cuatro ANOVA porque son todas las combinaciones posibles entre estos dos elementos. El único factor para los ANOVA se estableció como el método de medición y los tres tratamientos o niveles que se fijaron fueron:

- Método de los dos indicadores: fenolftaleína e indicador mixto, con el cual se obtiene el valor real de la solución.
- Método actual: utilizando 3 mL de  $\text{BaCl}_2$  al

20 %p/v de concentración.

- Método propuesto: utilizando 1 mL de BaCl<sub>2</sub> al 15 %p/v de concentración.

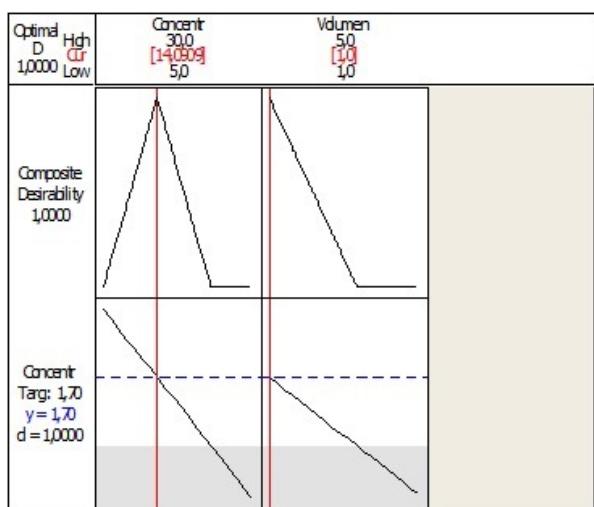


Figura 4: Optimización de respuesta para el primer DOE utilizando BaCl<sub>2</sub>.

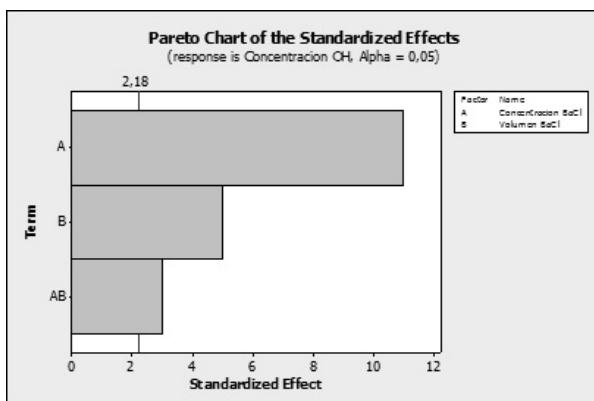


Figura 5: Diagrama de Pareto del segundo diseño utilizando BaCl<sub>2</sub> (2,1 %p/p NaOH).

La prueba de comparaciones múltiples señala que aplicar el método propuesto (MP) equivalente al arreglo de 1 mL de BaCl<sub>2</sub> a 15 %p/p resulta significativamente equivalente que aplicar el método actual (MA) con el arreglo 3 mL de BaCl<sub>2</sub> a 20 %p/p o el método de los dos indicadores (valor real: VR), pues a cualquier combinación de concentración de NaOH (a:alta o b:baja) y concentración de iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (a:alta o b:baja), el método propuesto se encuentra en el mismo grupo con los dos métodos mencionados (en el grupo

A es igual al tratamiento “MA NaOHbCO3a” el cual es diferente a los del grupo B y en el grupo B resulta igual al tratamiento “VR NaOHaCO3b” que es diferente a los del grupo A). Finalmente se puede decir que el arreglo más adecuado y recomendado para titular la soda cáustica es 1 mL de BaCl<sub>2</sub> a 15 %p/p ya que fue validado y sustentado por los experimentos realizados.

Cabe destacar que los resultados aplican para todas las lavadoras con tecnología Krones, pues esta es la que presenta la de la línea 10 que fue la utilizada para realizar los experimentos. Como existen líneas con lavadoras de tecnología Barry-Wehmiller (trenes: 5, 6, 8 y 9), se ejecutaron diseños de experimentos similares a los anteriores para comprobar si la propuesta de modificación en la metodología de titulación también es conveniente para soda cáustica que provenga de estos equipos. Los resultados de la lavadora Barry-Wehmiller son los correspondientes a la del tren 6 después de haber realizado aleatoriamente su selección.

Al aplicar la prueba de comparaciones múltiples puede observarse que utilizar el método de titulación propuesto en soda cáustica proveniente de lavadoras con tecnología Krones genera resultados que solo se desviaran en un 0,1 %p/p del valor real que presenta la concentración de la solución, para soda cáustica con cualquier combinación que se tenga de iones OH<sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (concentraciones altas y/o bajas). Para el caso de las lavadoras con tecnología Barry-Wehmiller, es ideal aplicar el método de titulación propuesto solo cuando la concentración de iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sea baja en la soda cáustica, pues cuando estos iones se encuentran en concentración alta, la medición arroja valores desviados en un 0,3 %p/p del valor real. Esta diferencia entre los equipos puede deberse a que las lavadoras con tecnología Barry-Wehmiller son más antiguas a las de Krones y la solución de lavado posiblemente presente características que provoquen estas variaciones. En la Tabla 5, se muestran los resultados obtenidos de los DOE aplicados, utilizando el arreglo de BaCl<sub>2</sub> propuesto en la titulación de NaOH proveniente de los dos tipos de lavadoras de botellas.

Se concluye que el método propuesto sí se pue-

Tabla 5: Resultados obtenidos al aplicar en las titulaciones la cantidad de  $\text{BaCl}_2$  recomendada.

Lavadora	$C_{\text{OH}^-}$	$C_{\text{CO}_3^{2-}}$	Resultado
Krones	Alta	Alta	Ideal
		Baja	Ideal
	Baja	Alta	Ideal
		Baja	Ideal
Barry Wehmiller	Alta	Alta	-
		Baja	Ideal
	Baja	Alta	-
		Baja	Ideal

$C_{\text{OH}^-}$ : concentración  $\text{OH}^-$

$C_{\text{CO}_3^{2-}}$ : concentración  $\text{CO}_3^{2-}$

de utilizar en todo momento independientemente de las concentraciones de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en la solución y del tipo de lavadora de donde provenga la soda cáustica, pues el único impedimento de utilizar el método propuesto es cuando se tienen concentraciones altas de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  en lavadoras Barry-Wehmiller, pero está altamente garantizado que la probabilidad de encontrar  $\text{NaOH}$  con esta condición en cualquier lavadora es muy baja, para que este caso ocurriese tendría que pasar mucho tiempo sin recuperar los tanques de las lavadoras. La experiencia dice que este caso sucede muy poco porque los encargados en la planta de planificar y ejecutar la actividad de recuperación de los tanques lo hacen regularmente ya que es su responsabilidad mantener bajo especificación la concentración de iones carbonato (no debe superarse el límite de 0,6 %p/p de carbonato en la solución de lavado).

### 3.4. Influencia del etiquetado de las botellas en el aumento de carbonatos en la soda cáustica

Las botellas etiquetadas generan una cantidad de residuos de papel una vez que la etiqueta se despega y el “foil” de aluminio es disuelto por acción del primer enjuague con agua recirculada dentro de la lavadora. Es importante destacar que estos residuos de papel son retirados de la lavadora en el primer tanque ya que están en el sobrenadante. No obstante, la tinta, algunos residuos remanentes y parte del aluminio de las etiquetas contaminan la soda cáustica cuando entran en contacto con dicha solución. El aluminio

disuelto es captado gracias a la acción secuestrante de cationes que posee el gluconato de sodio del aditivo añadido a la soda cáustica, Stabilon WT, impidiendo que se formen futuras incrustaciones en las lavadoras.

En la Figura 6, se muestran las gráficas de las valoraciones de la soda cáustica, que ejemplifica la variación del %p/p de  $\text{NaOH}$  y %p/p del  $\text{CO}_3^{2-}$  para el tanque N° 5 de las lavadoras de los trenes 10 y 15 en función del número de días de operación de la soda cáustica. Para el caso del %p/p de  $\text{NaOH}$  se muestran las tendencias que siguen los resultados correspondientes a las titulaciones hasta el viraje del indicador mixto, las titulaciones hasta el viraje de la fenolftaleína en presencia de  $\text{BaCl}_2$  y la titulaciones hasta el viraje de la fenolftaleína pero sin presencia de  $\text{BaCl}_2$ .

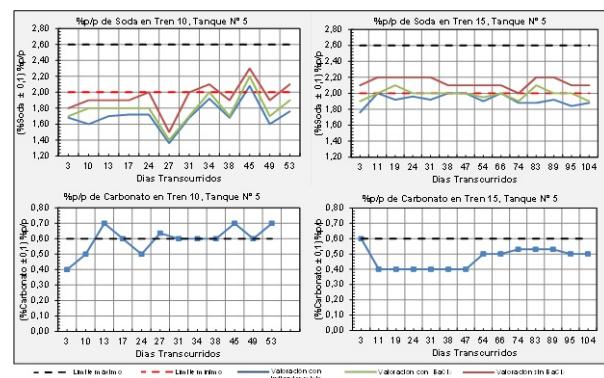


Figura 6: Variación de la concentración de  $\text{NaOH}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en el tanques 5 de los trenes 10 y 15.

Los valores promedio de las concentraciones de carbonato del tren 10 son mayores a los del tren 15, validando la hipótesis acerca de que la cantidad de carbonato era mayor en las lavadoras con etiquetas. Esto se puede corroborar observando que las gráficas del tren 15 poseen menores concentraciones de carbonato a pesar de que la realización del periodo de titulaciones para esta lavadora fue más prolongada. En las gráficas de los dos trenes también se observa que al transcurrir los días no precisamente incrementa la concentración de los carbonatos, pues hay valores dispersos que no siguen una tendencia ascendente para afirmar que hay un incremento de %p/p del  $\text{CO}_3^{2-}$  en función del tiempo. Entonces, se puede afirmar que hay diferencia entre la concentración de los

Tabla 6: Matriz de selección final de compuestos vs criterios.

Criterio	FP %	Compuesto sustituto					
		Cloruro de calcio		Cloruro de magnesio		Cloruro de estroncio	
		Puntaje	Total	Puntaje	Total	Puntaje	Total
Kps	6,7	17	113,9	5	33,5	10	670
Peso molecular	23,3		396,1		116,5		233
Costo	35		595		175		350
Disponibilidad	35		595		175		350
Total	100	-	1700	-	500	-	1603

FP: Porcentaje del factor de ponderación

carbonatos de una lavadora que procesa botellas etiquetadas y una lavadora que procesa botellas pirograbadas, mas no se puede aseverar que los carbonatos aumenten en función de los días de operación que posean las lavadoras. En el tren 10 se retiran  $(10,08 \pm 0,06)$  kg/h de residuos de etiquetas, sin embargo el remanente que no puede ser retirado se acumula en la soda cáustica contaminándola, estos residuos compuestos por restos del papel aluminizado y adhesivo de las etiquetas son los causantes del aumento de carbonato en los tanques de esta lavadora, a diferencia del tren 15.

El rango de concentración que ha de tener la soda cáustica está entre 2,0 y 2,6 %p/p para los primeros cuatro tanques de las lavadoras, en el último ha de estar entre 1,5 y 2,1 % p/p. Estos valores son parámetros de calidad definidos y puntos críticos de control. Sin embargo, en las gráficas se puede ver que las concentraciones de soda cáustica están por debajo 2,0 %p/p en el caso de los primeros cuatro tanques de los trenes estudiados. Lamentablemente este es uno de los grandes problemas que presenta la planta, las inyecciones de soda cáustica nueva para mantener la concentración dentro de rango no son efectuadas periódicamente y no está establecida la frecuencia de las mismas, por lo general se realizan una vez por turno y esto no es suficiente para mantener dentro de especificación la concentración de los tanques. Además, la gran variabilidad de sucio que porta el vacío que retorna es también un factor influyente para que esto ocurra.

Analizando las tendencias de las gráficas, el tren 15 que procesa botellas pirograbadas mostró mayores concentraciones de soda cáustica y menores concentraciones de carbonato, caso contrario

sucedío con el tren 10 que procesa botellas con etiquetas y presentó menores concentraciones de soda cáustica pero mayores de carbonato. Queda demostrado que el etiquetado influye sobre las concentraciones de carbonatos haciéndolas mayores y ocasionando que las concentraciones de soda cáustica sean más bajas, esto debido a que el  $\text{CO}_3^{2-}$  es una impureza de la solución lavadora.

### 3.5. *Estimación de la relación costo-beneficio que tendría para la empresa la modificación en la cantidad, sustitución o eliminación del cloruro de bario utilizado en las valoraciones*

Tomando en consideración la frecuencia de las titulaciones por turno, la cantidad de lavadoras, entre otros aspectos, se realizó el cálculo para este valor, determinando que tiene un costo de  $(1425,60 \pm 0,02)$  Bs/mes. De la misma forma se realizó el cálculo con la cantidad propuesta de solo 1 mL a una concentración de 15 %p/v, esta modificación señala que el costo mensual ahora sería de  $(356,40 \pm 0,02)$  Bs, permitiendo un ahorro de  $(1069,20 \pm 0,04)$  Bs/mes. Añadido a esto, se propone una posible sustitución de cloruro de bario por otra especie que de igual forma precipite el carbonato. Se ha escogido al anión cloruro para acompañar a los cationes, este halógeno se incorpora dentro de la titulación cuando se añade ácido clorhídrico y no genera ninguna interacción manteniéndose inerte, asimismo posee una tendencia de unirse fácilmente a otros elementos para crear sales comunes. Los metales alcalinotérreos como el magnesio (Mg), calcio (Ca) y estroncio (Sr) reaccionan con facilidad con halógenos para formar sales iónicas y de la misma manera forman fácilmente sales con el carbonato [7]. El método de

Winkler de determinación de mezclas de carbonato e hidróxidos recomienda que se utilice exceso de ion bario dentro de la titulación e inclusive declara que no es necesaria la filtración del precipitado, entonces como el bario es un metal alcalinotérreo de preferencia se seleccionaron a aquellos elementos de la misma clasificación, es decir, calcio (Ca), magnesio (Mg) y estroncio (Sr), [8].

En la Tabla 6, se muestra la matriz de selección final [4], indicándose la totalización de los puntos generados de cada compuesto por cada criterio de selección, resultando que el cloruro de calcio es el compuesto más indicado, principalmente debido a los altos puntajes obtenidos para al costo y la disponibilidad, ya que estos son los criterios de mayor puntuación. Cabe destacar que esta matriz se obtuvo de dos matrices anteriores, la de ponderación de los criterios de selección y ponderación de los compuestos.

La Tabla 7, muestra el presupuesto mensual que se invertiría con el uso del reactivo sustituto utilizando los valores propuestos de concentración y volumen de BaCl<sub>2</sub>. Comparando la cantidad utilizada actualmente y la cantidad propuesta de cloruro de bario, el ahorro económico sería de (1069,20±0,04) Bs/mes. Ahora bien, comparando los resultados para el CaCl<sub>2</sub>, desde el punto de vista económico su uso resultaría preferible ya que el ahorro sería de (1224,30±0,04) Bs/mes. Es por esto que se realizaron las pruebas experimentales para la verificación del comportamiento del cloruro de calcio dentro de la titulación como posible sustituto del cloruro de bario.

Tabla 7: Tabla comparativa entre el BaCl<sub>2</sub> y su compuesto sustituto.

Cantidad	Volumen (mL)	Concentración (% p/v)	Gastos Mensuales (Bs.)
BaCl <sub>2</sub> actual	3	20	1425,60 ±0,02
BaCl <sub>2</sub> propuesta	1	15	356,40 ±0,02
CaCl <sub>2</sub> propuesta	1	15	201,30 ±0,02

### 3.6. Redefinición de la metodología para la determinación de la concentración de la soda caustica

El método de titulación no resulta significativo ya que el valor de P (0,077) es mayor a 0,05 y conlleva a aceptar la hipótesis nula, esto quiere decir que estadísticamente los tres métodos ofrecen el mismo resultado; pero puede notarse que es muy cercano a 0,05, no es superior con una gran brecha como ocurrió con las experimentaciones anteriores. Esto conlleva a dudar si se estaría incurriendo en un Error de Tipo II, el cual se comete en las pruebas de hipótesis cuando se acepta la hipótesis nula siendo falsa [11]. Los intervalos de confianza del ANOVA indicaron que existe más similitud entre el valor real de la concentración de NaOH y el valor obtenido utilizando BaCl<sub>2</sub>; por otra parte utilizando CaCl<sub>2</sub> nunca se obtuvo el valor real (2,0 %p/p), caso totalmente contrario al del BaCl<sub>2</sub>.

Tabla 8: Comparación entre el cloruro de bario y el cloruro de calcio.

Punto a examinar:	BaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
Forma del precipitado	-El precipitado es BaCO <sub>3</sub> -Es de color blanco -Las partículas de sólido se aglomeran y se compactan -Se sitúa rápidamente en el fondo del recipiente	-El precipitado es CaCO <sub>3</sub> -Es de color blanco -Se forma en pequeñas partículas de sólido -Se suspenden en el volumen de la solución cáustica
Exactitud y precisión de los resultados	Se obtiene el valor real de la concentración de soda cáustica.	La concentración de NaOH que se obtiene, se desvía 0,1 %p/p del valor real.
Interferencia en el viraje del indicador	Como el precipitado se posiciona en el fondo del recipiente, no interfiere en la observación del cambio de color del indicador.	Debido a la presencia de sólidos suspendidos en la solución, resulta difícil de visualizar el punto final de la titulación.

La Tabla 8, compara ambos reactivos en la titulación, mostrando las discrepancias existentes entre ambas sustancias, las cuales sin lugar a duda, anexando lo mencionado anteriormente, conllevan convenientemente a recomendar como reactivo precipitante de iones carbonato en la titulación de NaOH al cloruro de bario, pues además de indicar

Tabla 9: Modificaciones propuestas a la metodología para estimar concentraciones de soda cáustica y carbonato.

Modificación	Justificación
Utilizar 1 mL de $\text{BaCl}_2$ al 15 % p/v para precipitar los iones carbonato presentes en las soluciones de $\text{NaOH}$ .	Se comprobó que este arreglo es equivalente al utilizado (3 mL de $\text{BaCl}_2$ al 20 % p/v) y proporciona aproximadamente un ahorro mensual para la planta de 75 % y reducción de la contaminación a las aguas.
Utilizar el indicador naranja de metilo en la metodología de determinación de concentración de iones carbonato.	El indicador naranja de metilo resulta más rentable que el indicador mixto en términos económicos (98 % de ahorro) y no modifica la medición (son equivalentes).

el verdadero valor de concentración es visualmente menos complejo alcanzar el punto final y por tanto implica mayor rapidez para continuar con otras actividades de la jornada de trabajo.

La Tabla 9, muestra las modificaciones que se proponen para la metodología utilizada por la empresa para la determinación de la concentración de la soda cáustica. Pero no sin antes mencionar que entre los logros adicionales del estudio pudo comprobarse que el uso del indicador mixto en el método de los dos indicadores puede ser fácilmente sustituido por el indicador naranja de metilo. Esta demostración de equivalencias se obtuvo al desarrollar el paso 2.4 de la metodología, donde se titularon todas las muestras con ambos indicadores y se obtuvieron los mismos resultados. Por otro lado, en la Figura 7, se representan para los tanques 2, de los trenes 10 y 15 algunos valores de los volúmenes leídos del indicador mixto y el indicador naranja de metilo observándose la equivalencia de los indicadores para las mismas titulaciones correspondientes a un día de operación. También cabe mencionar los beneficios económicos de utilizar el indicador naranja de metilo, pues se genera un ahorro del 98 % aproximadamente, ya que el presupuesto para la compra del indicador mixto es de 9580 Bs/L mientras que para el naranja de metilo es de 153,42 Bs/L.

#### 4. Conclusiones

Los factores que influyen mayoritariamente en la determinación de la concentración de la soda cáustica son: la incorporación de  $\text{BaCl}_2$  en la titulación y la concentración de iones carbonato presente en la solución alcalina.

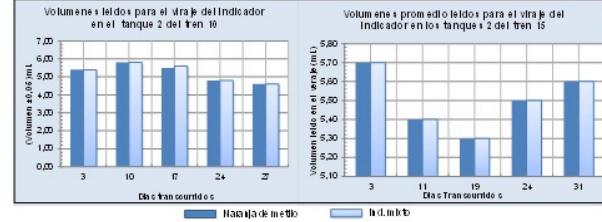


Figura 7: Volúmenes leídos para el viraje de indicador mixto y naranja de metilo.

El volumen y concentración propuestos de la solución de  $\text{BaCl}_2$  que deben ser añadidos en la titulación de soda cáustica fue: 1 mL al 15 %p/v y es aplicable para cualquier solución de soda cáustica sin importar la concentración de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  que presente, ni el tipo de lavadora de donde provenga.

El método propuesto (1 mL al 15 %p/v de  $\text{BaCl}_2$ ) y el método actual (3 mL al 20 %p/v de  $\text{BaCl}_2$ ) arrojan valores estadísticamente equivalentes.

La cantidad de carbonato en la soda cáustica no es proporcional al aumento de días de operación de la misma.

El etiquetado influye tanto en la concentración de la soda cáustica como en la de carbonato.

Se demostró que en el tren 10 (lavadora Krones con etiquetas) hay significativamente mayor cantidad de carbonato que en el tren 15 (lavadora Krones sin etiquetas), de igual forma se comprobó que en el tren 10 también se encuentran menores concentraciones de  $\text{NaOH}$  en comparación al tren 15.

Se dedujo que los resultados más cercanos a los valores reales (determinados hasta el viraje del indicador mixto) son los obtenidos con el uso de cloruro de bario para ambos casos evaluados

(lavadoras con y sin etiquetas).

El gasto mensual que genera la cantidad usada actualmente de cloruro de bario (3 mL al 20 %p/v) es de  $(1425,60 \pm 0,02)$  Bs/mes, mientras que el gasto que generaría si se utilizara 1 mL al 15 %p/v es de  $(356,40 \pm 0,02)$  Bs/mes, generando un ahorro de  $(1069,20 \pm 0,04)$  Bs/mes y además permitiendo que el stock de reactivo perdure por más tiempo.

El compuesto propuesto como sustituto del cloruro de bario resultó ser el cloruro de calcio.

El gasto que generaría el uso de 1 mL cloruro de calcio al 15 %p/p es de  $(201,30 \pm 0,02)$  Bs/mes y el ahorro respecto a la cantidad usada actualmente de cloruro de bario es de 86 %; sin embargo, estadísticamente la sustitución del  $\text{BaCl}_2$  por  $\text{CaCl}_2$  en la titulación de  $\text{NaOH}$  es aceptable más no es experimentalmente recomendable.

Como un logro adicional de esta investigación, se comprobó que en la titulación mediante el método de los dos indicadores, el indicador mixto puede ser sustituido por el indicador naranja de metilo, generando un ahorro de 98 % ya que el presupuesto para la compra del indicador mixto es de 9580 Bs/L, mientras que para el naranja de metilo es 153,42 Bs/L.

## Referencias

- [1] Douglas Skoog, Donald West, and F. Holler. *Química analítica*. McGraw Hill Interamericana, 1995.
- [2] Wolfgang Kunze. *Tecnología para cerveceros y malteros*. VLB. Berlín, Alemania, 2006.
- [3] Arthur Israel Vogel. *Química analítica cuantitativa teoría y práctica: vol 1 volumetría y gravimetría*. Editorial Kapelusz, Buenos Aires, Argentina, 1960.
- [4] Roberto Hernández Sampieri, Carlos Fernández Collado y Pilar Baptista Lucio. *Metodología de la investigación*. McGraw-Hill, 1<sup>ra</sup> edición, 1991.
- [5] Joan Ferré. El diseño factorial completo 2<sup>2</sup>. *Técnicas de Laboratorio*, 25(287):984–988, 2003.
- [6] D. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley, 2<sup>da</sup> edición, 2004.
- [7] Raymond Chang. *Química*. McGraw-Hill, 7<sup>ma</sup> edición, 2002.
- [8] Douglas A. Skoog y Donald M. West. *Introducción a la química analítica*. Editorial Reverté, S. A., 1985.
- [9] M. F. Triola. *Estadística*. Pearson Educación, 10<sup>ma</sup> edición, 2009.
- [10] Robert O. Kuehl. *Diseño de experimentos: principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones*. Thomson Learning, 2001.
- [11] H. Gutierrez and R. de la Vara. *Análisis y Diseño de Experimentos*. McGraw-Hill, México, 2<sup>da</sup> edición, 2008.
- [12] Robert L Mott. *Mecánica de fluidos*. Pearson educación, México, 2006.

# Manufacturing process improvement of aliphatic amine adducts or cicloaliphatic with epoxy resins used in the construction and industrial maintenance

Ahmed Osmán Cabrera\*, Swann Rodríguez, Carlos Alvarado Almarza

*Laboratorio de Biotecnología Industrial (LABIOT), Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad de Carabobo (CIQ-UC), Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*

---

## Abstract.-

The main objective of this research was to improve the manufacturing process of aliphatic amine adducts or cicloaliphatic with epoxy resins used in the construction and industrial maintenance. Using a method of manufacturing process at the laboratory, performing different treatments through a factorial design of three factors with two levels each, followed by a statistical analysis of the variables influential in the process. The process improvement allowed to get viscosity equals to  $(6033 \pm 1)$  cP needle number 3, 10rpm, a temperature equal to  $(29.2 \pm 0.1)$  °C for the aliphatic amine adduct and  $(2638 \pm 1)$  cP needle number 3, 20rpm, at a temperature equal to  $(28.8 \pm 0.1)$  °C for the cicloaliphatic amine adduct. The selected operational conditions for the manufacturing process of amine adduct were: a reaction temperature control system, dosing control of the resin above the amine and a initial temperature control of the reactor.

**Keywords:** adduct; amine; viscosity; design; conditions.

## Mejoramiento del proceso de fabricación de aductos de aminas alifáticas o cicloalifáticas con resinas epóxicas utilizados en el área de la construcción y mantenimiento industrial

### Resumen.-

El objetivo general de esta investigación fue mejorar el proceso de fabricación de aductos de amina alifática o cicloalifática con resinas epóxicas utilizados en el área de la construcción y mantenimiento industrial. Se empleó un método de fabricación del proceso a escala de laboratorio, realizándose diferentes tratamientos mediante un diseño factorial de tres factores con dos niveles cada uno, seguido de un análisis estadístico de las variables influyentes en el proceso. El mejoramiento del proceso permitió obtener viscosidades iguales a  $(6033 \pm 1)$  cP con aguja número 3, 10rpm, a una temperatura igual a  $(29,2 \pm 0,1)$  °C para el aducto de amina alifática y  $(2638 \pm 1)$  cP con aguja número 3, 20rpm, a una temperatura igual a  $(28,8 \pm 0,1)$  °C para el aducto de amina cicloalifática. Las condiciones de operación seleccionadas para la fabricación de aductos de amina fueron: presencia de un sistema de control de temperatura de la reacción, dosificación controlada de la resina sobre la amina y control de temperatura inicial del reactor.

**Palabras clave:** aducto; amina; viscosidad; diseño; condiciones.

Recibido: enero 2017

Aceptado: agosto 2017

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: a.osman885@gmail.com (Ahmed Osmán Cabrera )

## 1. Introducción

Hoy en día los productos a base de resinas epóxicas son ampliamente utilizados tanto en la industria como el campo doméstico. Esto despierta el interés de las industrias creadoras de estos productos en el tema de mejorar la fabricación de los mismos, así como también involucrar nuevas tecnologías y nuevas opciones en el mercado de modo de satisfacer una gran cantidad de clientes. Uno de los tantos productos a base de resinas epóxicas son las llamadas pinturas para pisos industriales, las cuales son usadas ampliamente por las empresas ya que poseen una alta resistencia química, resistencia a temperaturas altas y resistentes al tráfico pesado entre otros. De la misma manera, existen pinturas a base de resinas epóxicas utilizadas para la prevención de corrosión extrema, protección a la humedad, y en ambientes donde se requiere alto nivel de higiene como lo son los hospitales [1, 2, 3].

Todos estos productos son bicomponentes, formados por una parte epólica propiamente dicha y una parte que actúa como un agente curante. Las aminas son utilizadas como agentes curantes para estos productos, ocurriendo una reacción de polimerización durante la aplicación del mismo, realizada por el usuario [3, 4]. La reacción de polimerización con amina pura sucede de manera muy violenta provocando resultados con características desviadas a lo establecido para un producto de alta calidad. Para ello se hace uso de un compuesto menos reactivo con características similares a la amina pura, esto es, el aducto de amina. Este último proporciona resultados satisfactorios con una calidad elevada dentro sus usos [5].

Los aductos de amina deben presentar entre otras características, viscosidades bajas por lo que se debe tener sumo cuidado durante la fabricación de los mismos. Las características apropiadas del producto final dependen, en su mayoría de las viscosidades de los aductos, esto es debido a que a viscosidades altas se dificulta la homogenización de los reactivos para la aplicación, obstaculizando la liberación de burbujas de aire que se presentan durante la homogenización de los mismos. Esto

hace que el producto final una vez polimerizado pierda entre otras, resistencia mecánica debido a la presencia de aire en su interior [1].

Es por esto que a nivel industrial las empresas fabricantes de dichos productos tienen la necesidad de poseer un método de fabricación donde los resultados estén dentro de las especificaciones que conlleven a productos de alta calidad, y a su vez éstas sean constantes lote a lote de producción.

Dicha necesidad trajo como consecuencia la realización de esta investigación cuyo objetivo general fue mejorar el proceso de fabricación de aductos de amina alifática o cicloalifáticas con resinas epóxicas utilizados en el área de la construcción y mantenimiento industrial.

## 2. Desarrollo de la investigación

Se realizaron una serie de ensayos preliminares, en relación a la preparación del aducto y a las condiciones de reacción de los procesos industriales existentes. Los ensayos preliminares consistieron en preparar los aductos de aminas cicloalifáticas o alifáticas con resinas epóxicas manteniendo su características tales como curado adecuado, brillosidad y dureza. Con ello se logró describir a nivel de laboratorio la variación de la temperatura durante la reacción, las cargas de resinas a añadir sobre la amina, y sus propiedades físicas finales del aducto como lo son viscosidad, densidad y porcentaje de sólidos no volátiles.

El propósito de la investigación fue encontrar aquellas condiciones de fabricación, las cuales proporcionen las menores viscosidades en el producto final, e igualmente que éstas sean constantes por cada lote producido. Es por esto, que para cada aducto fabricado se analizaban sus características y propiedades físicas mencionadas anteriormente, resultando estos un papel importante dentro de la ejecución de los ensayos posteriores.

Las viscosidades fueron determinadas por tres métodos diferentes, Brookfield, Copa Zahn y Gardner; mientras que el porcentaje de sólidos no volátiles fue determinado por desecador infrarrojo y secado en estufa. Según la American Society for Testing and Materials [6] para la determinación de viscosidad primeramente se utilizó el método

de copa Zahn, las mediciones fueron realizadas sumergiendo la copa completamente en el aducto y se determinó el tiempo por el cual el material flujo por un hueco en la base de la copa; a partir del tiempo de flujo se calculó la viscosidad cinemática según las constantes apropiadas para el tipo de copa utilizada. Una vez obtenida la viscosidad cinemática se determina la viscosidad dinámica a partir de la densidad del aducto.

A partir de los ensayos preliminares, se identificaron las variables más influyentes para la fabricación de los aductos, en base a los resultados obtenidos y libertad de modificación, siendo estas la temperatura inicial del reactor, sistema de enfriamiento para el control de la temperatura de reacción y la velocidad de dosificación.

Con el objetivo de realizar un diseño experimental para estudiar las variables antes mencionadas, previamente se analizaron diferentes arreglos en la preparación de los aductos. Dichos arreglos fueron: toda la resina sobre la amina, toda la amina sobre la resina, cargas parciales de resina sobre la amina y cargas parciales de amina sobre resina; generando reacciones que impactan directamente en la viscosidad del producto final, buscando obtener aquella en donde su viscosidad sea la menor posible. La reacción de polimerización entre la amina y la resina se muestra en la Figura 1.

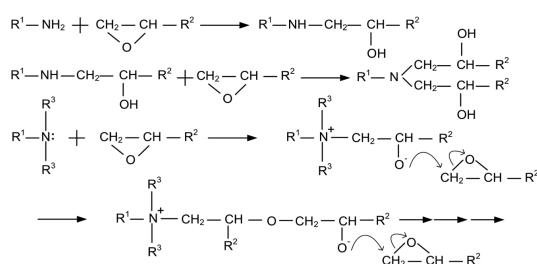


Figura 1: Reacciones presentes para el tratamiento de una resina epóxica [7].

Las modificaciones consideradas en el arreglo a partir de las variables influyentes para la fabricación de los aductos, arrojaron para cada variable (factor) dos niveles de estudios tomados en cuenta para el diseño experimental. Dichos factores se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Factores a considerar en el diseño experimental.

Factor	Descripción
Sistema de enfriamiento (S)	Uso de una chaqueta de enfriamiento por la cual circula un flujo de agua con un sistema de bombeo adecuado
Temperatura inicial del reactor (T)	Temperatura del componente dentro del reactor justo antes de comenzar el proceso de reacción
Velocidad de dosificación (V)	Rapidez de adición de la resina al sistema

La variable de respuesta en dicho estudio fue la viscosidad del producto final. Mediante un esquema del arreglo seleccionado para la fabricación de los aductos, la revisión de materiales y equipos disponibles, se realizó el montaje experimental. Los montajes se realizaron en cuartos de galón metálicos para una masa total de aducto de 500g. Para el sistema de enfriamiento se utilizó un galón metálico que contenía en su centro el envase donde ocurría la reacción soportado por una base, en los espacios internos circulaba agua la cual era suministrada al sistema por una bomba centrífuga marca HUBER® unida a un tanque de agua con una capacidad de 80L, el flujo de agua utilizado para el enfriamiento fue de aproximadamente 0,1513kg/s.

El sistema fue controlado de forma manual con el fin de mantener la temperatura de reacción en un valor constante. Por otro lado, cuando no se empleó el sistema de enfriamiento, el reactor se encontraba expuesto directamente a la temperatura ambiente.

La temperatura inicial del reactor se consiguió empleando una plancha de calentamiento para llevar el componente dentro del reactor a la temperatura deseada, éstas fueron 30 °C para el nivel bajo y 35 °C para el alto. La dosificación de la resina fue realizada con un sistema de cuartos de galón elevados, con válvulas de compuerta fijadas en su fondo de manera de poder controlar la adición de la resina al sistema. Los niveles de dosificación establecidos se pueden observar en la Tabla 2, para el aducto de aminas alifáticas como

3,65mL/min para el nivel bajo y 4,48mL/min para el alto; y para el aducto de aminas cicloalifáticas como 2,205mL/min para el nivel bajo y 3,5mL/min para el alto.

Tabla 2: Niveles de dosificación establecidos para los aductos de amina.

Aducto de amina	Nivel bajo (mL/min)	Nivel alto (mL/min)
Alifática	3,65	4,48
Cicloalifática	2,205	3,5

Por otra parte, dichos tratamientos fueron realizados con un sistema de agitación constante el cual no se incluía como una variable de estudio como fue fijado en la sección anterior. El sistema de agitación se ejecutó empleando agitadores eléctricos marca Oster® con aspas de acero manteniendo una velocidad de agitación igual a 632rpm y una potencia absorbida de 240W. La Figura 2 muestra el esquema del montaje experimental.

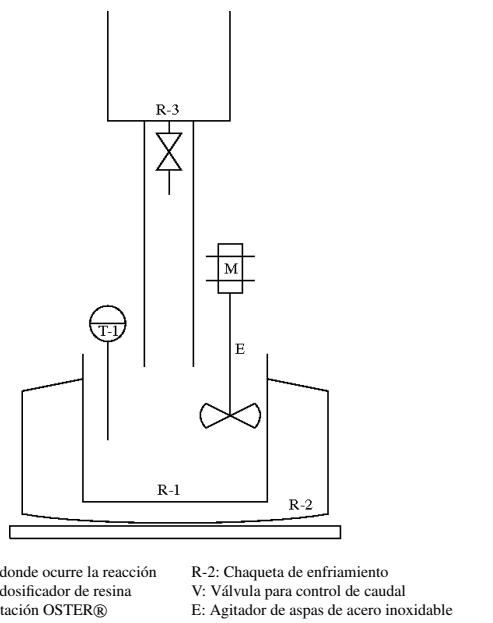


Figura 2: Esquema del montaje experimental

A partir de los distintos factores a estudiar y los niveles para cada factor, se desarrolló un diseño experimental factorial para cada aducto con la finalidad de evaluar todas las combinaciones

posibles entre estas con tres replicas para cada combinación, resultando un total del 24 corridas para cada aducto ejecutándose de manera aleatoria.

Posteriormente, luego de haber culminado las 24 corridas experimentales para cada uno de los aductos, se realizó un análisis de la varianza tomando en cuenta los procedimientos descritos en diseños factoriales con la forma  $2^k$  para un número de factores igual a tres ( $k=3$ ) como lo establece Montgomery [8] y Pulido [9] para el análisis y diseño de experimentos, determinando de esta manera las influencias de los factores y sus interacciones en la viscosidad del producto final. Se obtuvieron así gráficas representativas para las correlaciones determinadas, permitiendo de esta manera fijar las condiciones más apropiadas para el proceso de fabricación de los aductos.

### 3. Análisis y Discusión de Resultados

#### 3.1. Características relevantes del proceso y propiedades de los aductos

De los ensayos preliminares realizados a las mismas condiciones antes descritas se obtuvieron los perfiles de temperatura para cada uno de los aductos (ver Figuras 3 y 4) y las propiedades físicas de los aductos mostradas en las Tablas 3 y 4 que sirvieron como patrón para los ensayos realizados en el diseño experimental. De las Figuras 3 y 4 se observa que la temperatura tuvo un aumento considerable a medida que el tiempo avanzaba, luego alcanzó un valor máximo en cada una de las cargas y comenzó la disminución de la misma hasta la siguiente adición.

A pesar de haber sido un proceso relativamente controlado ya que las temperaturas que se obtuvieron no son tan elevadas, igual continuaba siendo un proceso complejo debido a que desde el punto de vista del tiempo de producción éste seguía siendo alto, además las propiedades, en concreto la viscosidad, variaban considerablemente por cada lote producido debido a que la temperatura inicial de la reacción no eran constantes. Esto concuerda con lo expuesto por Collyer [5] y Fan-Long [1] con respecto al comportamiento de la reacción para la formación de aductos.

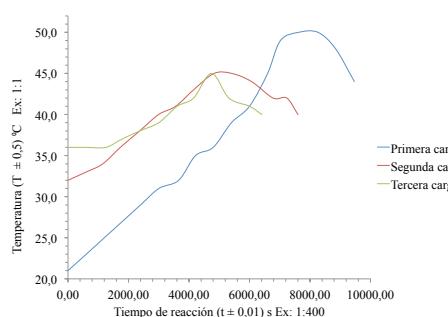


Figura 3: Perfil de temperatura para el aducto con amina alifática.

Tabla 3: Propiedades físicas del aducto con amina alifática aplicando el método actual.

Propiedades físicas	Valor experimental
$(\rho \pm 0,002) \text{ g/mL}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	1,022 (25,0)
$(NVM_1 \pm 9) \%$	85
$(NVM_2 \pm 0,01) \%$	92,66
$(\mu_1 \pm 1) \text{ cP}$ (Aguja, RPM, $(T \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ )	7780 (3, 10, (28,8))
$(\mu_2 \pm 32) \text{ cP}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	13501 (25,0)
$(\mu_3 \pm 1) \text{ cP}$ (Patrón, $(T \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ )	9850 (Z5, (25,0))

$\rho$ : Densidad,  $T$ : Temperatura

$NVM_1$ : Sólidos no volátiles con secado en la estufa.

$NVM_2$ : Sólidos no volátiles con secado en el desecador infrarrojo.

$\mu_1$ : Viscosidad por método de Brookfield.

$\mu_2$ : Viscosidad por método de copa Zahn.

$\mu_3$ : Viscosidad por método de Gardner

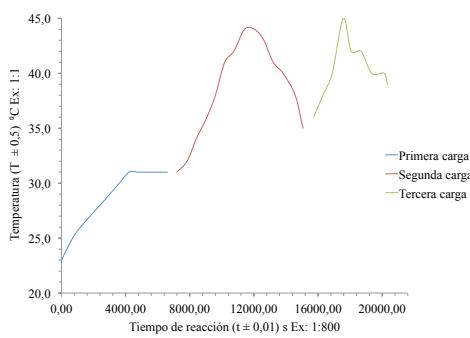


Figura 4: Perfil de temperatura para el aducto con amina cicloalifática.

En las Tablas 3 y 4 se puede observar la diferencia entre la viscosidad del aducto de amina alifática y cicloalifática, siendo de  $(7780 \pm 1) \text{ cP}$  y  $(3530 \pm 1) \text{ cP}$  respectivamente, ésto debido a

que las aminas cicloalíaticas proporcionan menos reactividad que las aminas alifática. En las aminas cicloalifáticas, el solapamiento entre el anillo aromático y el orbital que contiene el par solitario del nitrógeno estabiliza al par solitario y lo hace menos reactivo [7].

Tabla 4: Propiedades físicas del aducto con aminas cicloalifáticas aplicando el método actual.

Propiedades físicas	Valor experimental
$(\rho \pm 0,002) \text{ g/mL}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	1,044 (25,0)
$(NVM_1 \pm 5) \%$	48
$(NVM_2 \pm 0,01) \%$	48,16
$(\mu_1 \pm 1) \text{ cP}$ (Aguja, RPM, $(T \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ )	3530 (3, 20, (28,4))
$(\mu_2 \pm 15) \text{ cP}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	6304 (25,0)
$(\mu_3 \pm 1) \text{ cP}$ (Patrón, $(T \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ )	5417 (Z4-Z5, (23,0))

$\rho$ : Densidad,  $T$ : Temperatura

$NVM_1$ : Sólidos no volátiles con secado en la estufa.

$NVM_2$ : Sólidos no volátiles con secado en el desecador infrarrojo.

$\mu_1$ : Viscosidad por método de Brookfield.

$\mu_2$ : Viscosidad por método de copa Zahn.

$\mu_3$ : Viscosidad por método de Gardner

A su vez, esta reactividad tiene dependencia directa con la temperatura, por lo que en producciones previas a distintas temperaturas iniciales, es decir, temperatura ambiente, se obtuvieron diferentes viscosidades en ambos aductos. La reactividad entre distintos componentes no se da a las mismas condiciones de temperatura, ya que ésta depende de su estructura molecular, lo que se pudo considerar como una variable influyente en el proceso [1].

Esta temperatura podría mantenerse constante si existiera la presencia de un sistema de control, reduciendo así el número de cargas y por ende el tiempo de reacción para la producción de los aductos [1].

Otra variable importante es la agitación, ya que sin la debida homogenización de la materia prima la reacción tarda en comenzar el cambio ascendente en la temperatura provocando un tiempo de reacción elevado, y de igual forma no permitía la obtención de una mezcla uniforme obteniéndose una reacción incompleta y en consecuencia errores en su funcionalidad. A su vez, por ser un reactor

completamente abierto se obtuvieron pérdidas por evaporación de la amina debido a las altas temperaturas alcanzadas, provocando variaciones en las propiedades finales de los aductos.

Esta investigación preliminar, trajo como resultado la identificación de las variables más influyentes, siendo estas: temperatura del medio ambiente, ausencia de un sistema de dosificación y ausencia de un sistema de control de temperatura de reacción, identificadas a partir de un análisis causa raíz y una matriz de selección, ver Figura 5.

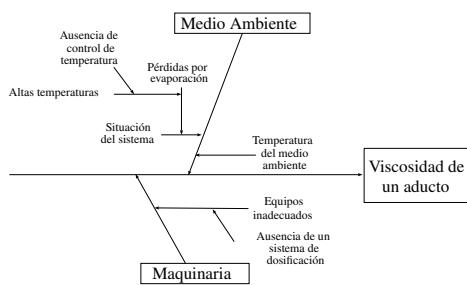


Figura 5: Diagrama causa-efecto de las variables seleccionadas que afectan al proceso de fabricación de los aductos de aminas.

### 3.2. Mejoramiento del proceso de fabricación

Luego de haber realizado los distintos modos de preparación de los aductos, se obtuvieron los diferentes resultados para ambos, reportados en las Tablas 5 y 6. En dichas tablas se pueden observar las discrepancias que proporcionan en la variable de respuesta y los diferentes modos de preparación. Si se comparan los valores de viscosidad obtenidos, se observa que las menores viscosidades se consiguieron para el modo de preparación denominado cargas parciales de resina sobre la amina en ambos aductos, ya que lo que se desea alcanzar es la menor viscosidad posible en el proceso de fabricación, de tal modo que dicho resultado es el mejor arreglo para la selección.

Posteriormente, una vez aplicado el estudio de diseño experimental para el modo de preparación seleccionado, las viscosidades obtenidas para ambos aductos se pueden observar en las Tablas 7 y 8 para el aducto de amina alifática y cicloalifática respectivamente. Asimismo, en dichas Tablas se puede apreciar la influencia de cada una de los

Tabla 5: Valores de viscosidad obtenidos para el aducto de amina alifática en los diferentes modos de preparación.

Modo de preparación de los aductos	Viscosidad del aducto ( $\mu \pm 41$ ) cP		
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
Toda la resina sobre la amina	14438	16320	15463
Toda la amina sobre la resina	14563	17463	17132
Cargas parciales de resina sobre la amina	14454	13362	13370
Cargas parciales de amina sobre la resina	16807	13778	13768

Tabla 6: Valores de viscosidad obtenidos para el aducto de amina cicloalifática en los diferentes modos de preparación.

Modo de preparación de los aductos	Viscosidad del aducto ( $\mu \pm 25$ ) cP		
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
Toda la resina sobre la amina	7794	7058	8215
Toda la amina sobre la resina	6783	8357	8181
Cargas parciales de resina sobre la amina	4787	7479	6027
Cargas parciales de amina sobre la resina	10468	10810	10158

Tabla 7: Viscosidad del aducto de amina alifática obtenida a diferentes condiciones de temperatura inicial del reactor, sistema de enfriamiento y velocidad de dosificación de la resina epólica

Réplicas	Con sistema de enfriamiento			
	$T_{rat}$ 1 a $V_1$	$T_{rat}$ 6 a $V_2$	$T_{rat}$ 4 a $V_1$	$T_{rat}$ 8 a $V_2$
1	8653	7002	8122	7512
2	9019	6464	8054	7183
3	7973	7006	7354	7181

Réplicas	Sin sistema de enfriamiento			
	$T_{rat}$ 5 a $V_1$	$T_{rat}$ 2 a $V_2$	$T_{rat}$ 7 a $V_1$	$T_{rat}$ 3 a $V_2$
1	7189	11095	8814	8873
2	8214	9856	6445	9374
3	6766	9013	6624	8102

Viscosidad del aducto ( $\mu_2 \pm 27$ ) cP

$T_{rat}$ : Tratamiento

$T_1$ : Temperatura 1 ( $30,0 \pm 0,5$ ) °C

$T_2$ : Temperatura 2 ( $35,0 \pm 0,5$ ) °C

$V_1$ : Velocidad de dosificación 1 (3,65 mL/min)

$V_2$ : Velocidad de dosificación 2 (4,48 mL/min)

factores considerados en el diseño experimental del proceso de fabricación.

Al comparar, por ejemplo, la viscosidad obteni-

Tabla 8: Viscosidad del aducto de amina cicloalifática obtenida a diferentes condiciones de temperatura inicial del reactor, sistema de enfriamiento y velocidad de dosificación de la resina epólica

Réplicas	Con sistema de enfriamiento			
	$T_1$		$T_2$	
	$T_{rat}$ 7 a $V_1$	$T_{rat}$ 5 a $V_2$	$T_{rat}$ 8 a $V_1$	$T_{rat}$ 3 a $V_2$
1	3785	2731	4662	4263
2	4575	4503	3622	5299
3	3955	2101	4855	4782

Réplicas	Sin sistema de enfriamiento			
	$T_1$		$T_2$	
	$T_{rat}$ 4 a $V_1$	$T_{rat}$ 6 a $V_2$	$T_{rat}$ 1 a $V_1$	$T_{rat}$ 2 a $V_2$
1	5249	7773	14701	7524
2	5901	6611	8330	6839
3	5418	7335	6652	5550

Viscosidad del aducto ( $\mu_2 \pm 36$ ) cP

$T_{rat}$ : Tratamiento

$T_1$ : Temperatura 1 ( $30,0 \pm 0,5$ ) °C

$T_2$ : Temperatura 2 ( $35,0 \pm 0,5$ ) °C

$V_1$ : Velocidad de dosificación 1 (2,205 mL/min)

$V_2$ : Velocidad de dosificación 2 (3,5 mL/min)

da para la amina alifática en el tratamiento 6 con el tratamiento 2, se puede apreciar la influencia del uso de un sistema de enfriamiento bajo las mismas condiciones de temperatura de reacción y velocidad de dosificación.

Esta tendencia es válida ya que a temperatura controlada el ordenamiento de las moléculas presente en la red de polímeros se realiza de una manera más adecuada produciendo menores viscosidades en el aducto [10, 4].

Con respecto a la velocidad de dosificación se observa que la mejora en la variable de respuesta ocurre a velocidades de  $4,48 \text{ mL/min}$  y  $3,5 \text{ mL/min}$  para el aducto de amina alifática y cicloalifática respectivamente, en condiciones de enfriamiento.

A pesar de tratarse de velocidades altas de dosificación, la adición de la resina sigue siendo a velocidad graduada, por lo que coincide con lo investigado por Fan-Long [1] donde afirma que la preparación de aductos debe ser a temperatura de reacción controlada y suministro gradual de los reactantes.

De manera gráfica se pueden observar las viscosidades para diferentes tratamientos, a sus respectivas condiciones, en las Figuras 6 y 7; donde en estas se compara la variabilidad entre

cada una de las réplicas y la diferencia entre cada uno de los tratamientos. Por ejemplo, en la Figura 6, para tratamiento 8 se aprecian viscosidades entre  $(7512 \pm 1)$  cP y  $(7181 \pm 1)$  cP lo que se considera una variabilidad baja en comparación con viscosidades que oscilan entre  $(11095 \pm 1)$  cP y  $(9013 \pm 1)$  cP como lo son para el tratamiento 2. En este sentido en la Figura 6 se observa que el tratamiento con menores valores en la viscosidad es el número seis y a su vez tiene una tendencia relativamente constante en las viscosidades para cada una de las réplicas, en comparación con el tratamiento número dos, el cual no hace uso de sistema de enfriamiento, que tiene una marcada diferencia entre sus réplicas y aporta las mayores viscosidades del sistema.

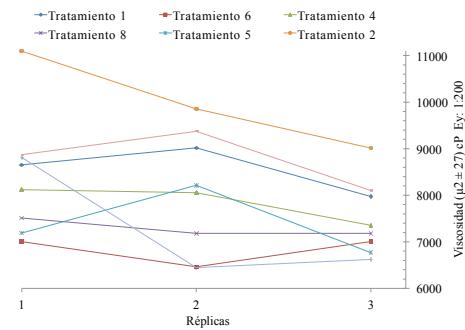


Figura 6: Viscosidades del aducto de amina alifática para cada uno de los tratamientos y sus respectivas réplicas.

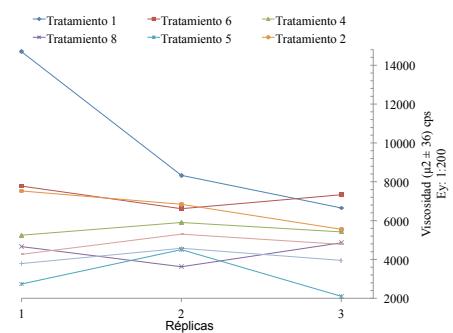


Figura 7: Viscosidades del aducto de amina cicloalifática para cada uno de los tratamientos y sus respectivas réplicas.

Con respecto al aducto de amina cicloalifática,

los valores de viscosidad obtenidos para las diferentes combinaciones posibles, fueron menores a la condiciones de enfriamiento.

Este resultado es válido por lo explicado anteriormente para el aducto de amina alifática sobre el reordenamiento de las moléculas. Con relación a la temperatura inicial, se observa que a menor temperatura existe una mejora en la variable de respuesta. Dicho valor resulta apropiado, debido a que a temperaturas iniciales altas la reactividad de amina aumenta, provocando así una reacción violenta y por ende viscosidades altas.

Cabe destacar que la reactividad entre distintos componentes no se da a las mismas condiciones de temperatura, ya que ésta depende de su estructura molecular lo que concuerda con lo mencionado por Collyer [5] y Rojas [4]. Por último, se observó igualmente una mejora en la viscosidad del aducto con un aumento en la velocidad de dosificación, lo que se justifica con lo explicado anteriormente para el aducto de amina alifática.

Por otro lado en la Figura 7, se puede observar que el tratamiento número cinco presenta las menores viscosidades, sin embargo su divergencia entre los resultados de las réplicas es representativa, recordando que se quiere hallar aquel proceso donde las viscosidades sean las menores y que estas se mantengan constantes en la fabricación lote a lote; de la misma figura se puede observar que el tratamiento número siete presenta viscosidades bajas en comparación con los tratamientos tres, uno, seis, dos, cuatro y ocho, así como también tiene una tendencia constante entre los resultados de sus réplicas. El tratamiento número uno tiene una variación significativa en la viscosidad de la primera réplica con respecto a las otras dos réplicas esto se debe a errores experimentales al momento de la dosificación de la resina sobre la amina durante la realización del ensayo.

Todas estas comparaciones se realizaron tomando en cuenta los valores promedios para cada uno de los tratamientos los cuales están representados en las Figuras 8 y 9.

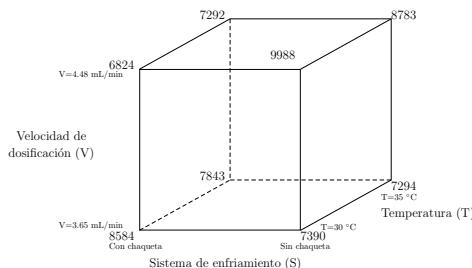


Figura 8: Representación cúbica de la viscosidad promedio del aducto de amina alifática para todos los tratamientos diferentes.

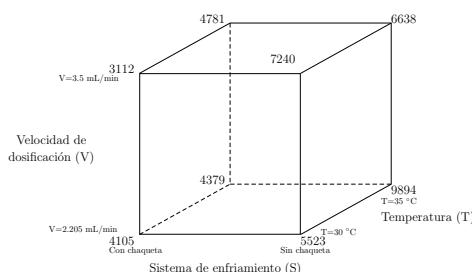


Figura 9: Representación cúbica de la viscosidad promedio del aducto de amina cicloalifática para todos los tratamientos diferentes.

### 3.3. Análisis estadístico para el diseño experimental

El análisis de varianza realizado presentado en las Tablas 9 y 10, mostró una distribución  $F$  para el aducto de amina alifática e igualmente para el aducto de amina cicloalifática de 4,49 para un 95 % de confianza ( $\alpha = 0,05$ ) y de 8,53 para un nivel de confianza igual a 99 % ( $\alpha = 0,01$ ). Según esto, se puede establecer que el sistema de enfriamiento y la interacción entre éste último y la velocidad de dosificación son los factores influyentes en la viscosidad del producto final para el aducto de amina alifática. Con respecto al aducto de amina cicloalifática, de la misma manera el sistema de enfriamiento es un factor influyente en la viscosidad del producto final, como lo es también la temperatura inicial del reactor y la interacción entre los tres factores principales [8, 9].

En la Figura 10 se puede observar la influencia de las variables principales sobre la viscosidad promedio del aducto de amina alifática, donde la que más afecta dicha propiedad es el sistema de enfriamiento provocando una diferencia de

Tabla 9: Aplicación del análisis de varianza en los datos obtenidos a partir de los tratamientos correspondientes al aducto de aminas alifáticas.

Fuentes de variación	$F_0$	$F_{\text{teórico}}\alpha = 0,05$	$F_{\text{teórico}}\alpha = 0,01$	Influencia
S	5.93			*
T	1.61			NS
V	2.24			NS
ST	0.77	4.49	8.53	NS
SV	27.62			**
TV	0.00			NS
STV	3.56			NS

Tabla 10: Aplicación del análisis de varianza en los datos obtenidos a partir de los tratamientos correspondientes al aducto de aminas cicloalifáticas.

Fuentes de variación	$F_0$	$F_{\text{teórico}}\alpha = 0,05$	$F_{\text{teórico}}\alpha = 0,01$	Influencia
S	22.83			**
T	4.47			*
V	0.62			NS
ST	0.46	4.49	8.53	NS
SV	0.12			NS
TV	1.75			NS
STV	5.55			*

casí 2000cP en la viscosidad del mismo, por lo que se comprueba lo demostrado por medio del análisis de varianza ya explicado; de aquí también se puede observar que la temperatura y la velocidad de dosificación tienen una variación sobre la viscosidad de menos de 1000cP, según los cálculos estadísticos, estas variables no influyen significativamente sobre la variable de respuesta.

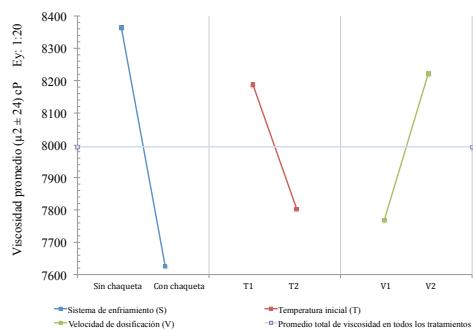


Figura 10: Efectos principales sobre la viscosidad del aducto de amina alifática.

Asimismo, se puede establecer que empleando un sistema de enfriamiento y a velocidades de dosificación bajas las viscosidades son bajas, lo que sucede igualmente a temperaturas iniciales altas, esto concuerda con lo expuesto por Fan-Long [1].

Por otro lado, se sabe que frente a la existencia de diversos factores en un diseño experimental, surge una interacción entre estos que puede o no afectar las propiedades, como si se tratara de una nueva variable de interés; estadísticamente se demostró que la interacción entre el sistema de enfriamiento y la velocidad de dosificación de la resina influye considerablemente sobre la viscosidad del aducto de amina alifática, de igual modo de manera gráfica también se puede observar esta influencia, analizando las Figuras 11, 12 y 13.

En la Figura 11 se observa que las dos rectas no se cruzan entre sí, esto indica según Montgomery [8], que no existe interacción entre las variables de estudio, en este caso la temperatura inicial del reactor y la velocidad de dosificación de la resina; esto ocurre también en la Figura 12, no hay interacción entre el sistema de enfriamiento y la temperatura inicial del reactor. Tomando en cuenta lo anterior y al observar la Figura 13, se puede notar el cruce entre las rectas, este hecho representa una interacción que influye en el proceso identificada como SV, lo que concuerda perfectamente con lo demostrado en el análisis de varianza.

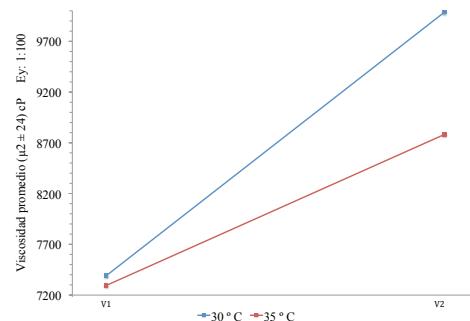


Figura 11: Interacción doble entre (T) y (V) sobre la viscosidad del aducto de amina alifática (sistema de enfriamiento (S) constante).

La influencia de las variables principales sobre la viscosidad promedio del aducto de amina cicloalifática se puede observar en la Figura 14, donde las variables más influyentes son el sistema de enfriamiento y la temperatura inicial del reactor, ya que para niveles diferentes presentan una gran

variación en la viscosidad del aducto, teniendo un poco más de  $3000\text{cP}$  de variación para la primera variable y aproximadamente  $1500\text{cP}$  para la segunda, esto concuerda perfectamente con lo demostrado estadísticamente; por otro lado, la velocidad de dosificación no afecta considerablemente la viscosidad del aducto de aminas cicloalifáticas. En la Figura 14, se puede observar que a temperaturas altas y empleando un sistema de enfriamiento se obtienen las menores viscosidades, lo que es de gran interés para esta investigación.

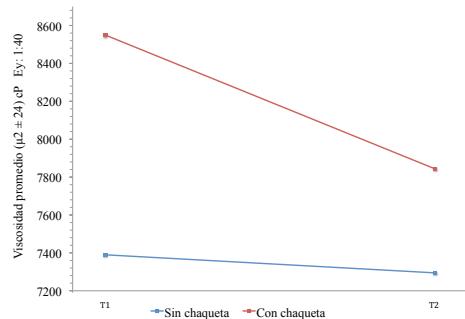


Figura 12: Interacción doble entre (S) y (T) sobre la viscosidad del aducto de amina alifática (velocidad de dosificación de la resina (V) constante). .

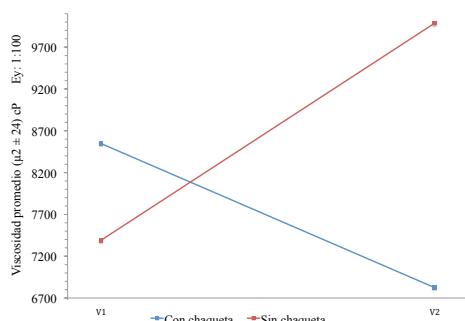


Figura 13: Interacción doble entre (S) y (V) sobre la viscosidad del aducto de amina alifática (temperatura inicial del reactor (T) constante).

Ahora bien, en este sistema no puede faltar la consideración de las interacciones entre los factores, observando la Figura 15 se puede notar

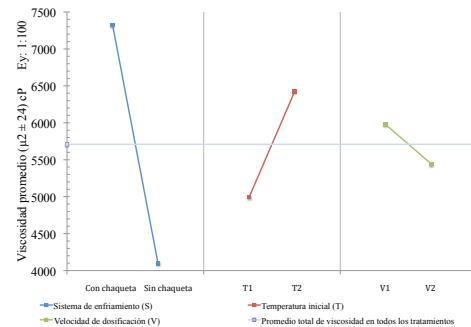


Figura 14: Efectos principales sobre la viscosidad del aducto de amina cicloalifática.

que a menor velocidad de dosificación de la resina, la influencia de la temperatura sobre la variable de respuesta es menor (menor de  $500\text{cP}$ ) que cuando dicha velocidad de dosificación es mayor (más de  $1.600\text{cP}$ ). En contraste, de la Figura 16 se puede observar que a temperaturas bajas hay una menor influencia del uso o no de un sistema de enfriamiento que cuando la temperatura es mayor donde hay una mayor influencia, finalmente de la Figura 17 se puede destacar que hay una menor influencia del empleo de un sistema de enfriamiento o no a velocidades de dosificación bajas que cuando éstas son más altas.

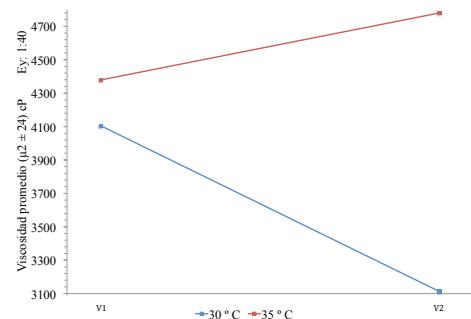


Figura 15: Interacción doble entre (T) y (V) sobre la viscosidad del aducto de amina cicloalifática constante uno de los niveles en el sistema (sistema de enfriamiento (S) constante).

Finalmente, la regresión lineal múltiple realizada arrojó la correlación representada por la ecuación (1), entre la viscosidad del producto final

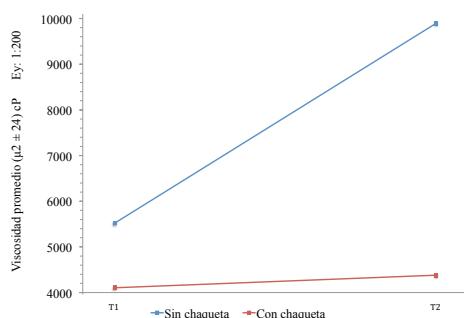


Figura 16: Interacción doble entre (S) y (T) sobre la viscosidad del aducto de amina cicloalifática (velocidad de dosificación de la resina (V) constante).

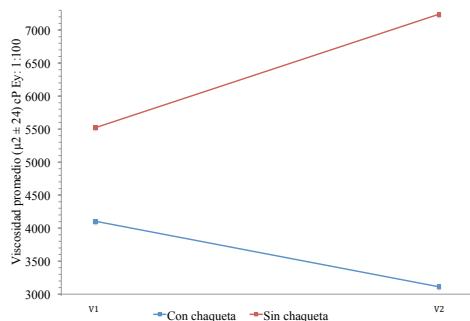


Figura 17: Interacción doble entre (S) y (V) sobre la viscosidad del aducto de amina cicloalifática (temperatura inicial del reactor (T) constante).

y los factores e interacciones más influyentes en la variable de respuesta para el aducto de amina alifática.

$$Y = 7995,37 + 368,48 S + 795,25 SV \quad (1)$$

Y para el aducto de amina cicloalifática representada por la ecuación (2)

$$Y = 5708,96 + 1614,68 S + 714,20 T - 796,05 STV \quad (2)$$

Las Figuras 18 y 19 representan las gráficas de probabilidad normal obtenidas empleando las ecuaciones de regresión lineal presentadas anteriormente, dichas gráficas arrojaron una distribución normal adecuada, es decir, se obtuvo una tendencia lineal con un valor de  $R^2$  mayor a

0,90 para ambos aductos, por lo que se verifica que no existe sospecha de algún problema con la normalidad de los datos utilizados para el análisis estadístico, y se verifica la hipótesis de que las variables influyentes en la viscosidad del producto final son las antes mencionadas, todo esto siguiendo el procedimiento establecido por Montgomery [8] y Pulido [9] para el estudio estadísticos de diseños factoriales.

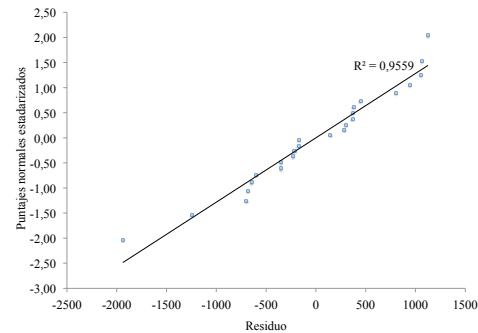


Figura 18: Probabilidad normal de los residuos sobre la viscosidad del aducto de amina alifática.

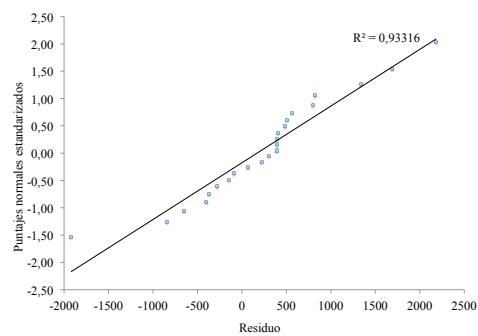


Figura 19: Probabilidad normal de los residuos sobre la viscosidad del aducto de amina cicloalifática.

### 3.4. Condiciones de operación adecuadas para la fabricación de los aductos.

Las mejores condiciones obtenidas se muestran en la Tabla 11. A estas condiciones las características de los aductos de amina alifática y cicloalifática son presentadas en las Tablas 12 y 13 respectivamente. También se obtuvo un rango

de temperaturas durante el proceso de elaboración como se puede ver en la Figura 20 para el aducto de amina alifática, que está entre 60 y 70 °C, de igual manera presentado en la Figura 21 para el aducto de amina cicloalifática oscilando en el mismo rango de temperatura.

Tabla 11: Condiciones obtenidas en la preparación de los aductos.

Variables	Condiciones	
	Aducto de amina alifática	Aducto de amina cicloalifática
Sistema de enfriamiento	Con chaqueta	Con chaqueta
Velocidad de dosificación (mL/min)	Alta, aproximadamente igual a 4,48	Baja, aproximadamente igual a 2,205
Temperatura inicial del reactor (°C)	Alta, aproximadamente igual a 35	Baja, aproximadamente igual a 30

Los productos finales obtenidos a partir de las condiciones establecidas arrojaron características funcionales adecuadas para su aplicación, siendo éstas un curado adecuado, brillosidad y dureza a lo largo de toda la superficie, así como también una superficie no pegajosa.

Estas condiciones conllevan a la adquisición de ciertos equipos para el mejoramiento del proceso, estos equipos pueden ser la de un sistema apropiado para el calentamiento previo de la amina en el reactor, un equipo apropiado para la dosificación de la resina, un reactor encamisado con una capacidad adecuada, y la presencia de un agitador de velocidad rotatoria moderada.

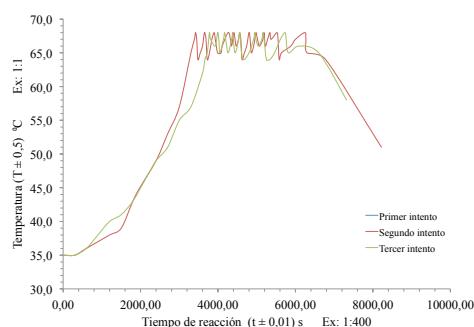


Figura 20: Perfil de temperatura con respecto al tiempo para el aducto de amina alifática a las condiciones seleccionadas.

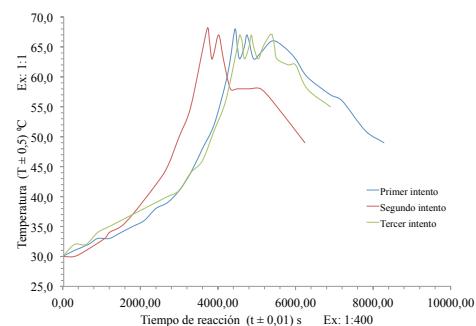


Figura 21: Perfil de temperatura con respecto al tiempo para el aducto de amina cicloalifática a las condiciones seleccionadas.

Tabla 12: Propiedades físicas del aducto con amina alifática a las condiciones seleccionadas

Propiedades físicas	Valor experimental
$(\rho \pm 0,002) \text{ g/mL}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	1,003 (25,0)
$(NVM_1 \pm 43) \%$	83
$(NVM_2 \pm 0,01) \%$	95,38
$(\mu_1 \pm 1) \text{ cP}$ (Aguja, RPM, $(T \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ )	6033 (3, 10, (29,2))
$(\mu_2 \pm 18) \text{ cP}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	7315 (25,0)

$\rho$ : Densidad,  $T$ : Temperatura

$NVM_1$ : Sólidos no volátiles con secado en la estufa.

$NVM_2$ : Sólidos no volátiles con secado en el desecador infrarrojo.

$\mu_1$ : Viscosidad por método de Brookfield.

$\mu_2$ : Viscosidad por método de copa Zahn.

Tabla 13: Propiedades físicas del aducto con amina cicloalifática a las condiciones seleccionadas

Propiedades físicas	Valor experimental
$(\rho \pm 0,002) \text{ g/mL}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	1,042 (25,0)
$(NVM_1 \pm 35) \%$	49
$(NVM_2 \pm 0,01) \%$	47,24
$(\mu_1 \pm 1) \text{ cP}$ (Aguja, RPM, $(T \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ )	2638 (3, 20, (28,8))
$(\mu_2 \pm 11) \text{ cP}$ $((T \pm 0,5) ^\circ\text{C})$	4279 (25,0)

$\rho$ : Densidad,  $T$ : Temperatura

$NVM_1$ : Sólidos no volátiles con secado en la estufa.

$NVM_2$ : Sólidos no volátiles con secado en el desecador infrarrojo.

$\mu_1$ : Viscosidad por método de Brookfield.

$\mu_2$ : Viscosidad por método de copa Zahn.

#### 4. Conclusiones

Las variables más influyentes en la fabricación de los aductos de amina fueron: la temperatura del medio ambiente, ausencia de un sistema de dosificación y ausencia de un sistema de control para la temperatura de reacción.

Para la fabricación de aductos de amina alifática, se seleccionó como condiciones de operación la dosificación gradual de la resina con velocidad de 4,48 mL/min y temperatura inicial del reactor de aproximadamente 35 °C, y para la fabricación de aductos de amina cicloalifática resultó de una dosificación gradual de la resina con velocidad de 2,205 mL/min y temperatura inicial del reactor de aproximadamente 30 °C.

El sistema de control de temperatura de la reacción para ambos aductos debe manternerse entre (60 y 70) °C.

- [8] Douglas C. Montgomery and George C. Runger. *Applied statistics and probability for engineers*. John Wiley & Sons, 2010.
- [9] Humberto Gutiérrez Pulido y Román de la Vara Salazar. *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw-Hill Interamericana, segunda edición, 2012.
- [10] Marcelo Rufo y F. Matta. A evolução dos agentes de cura para resinas epóxi. *Revista PI-Pisos Industriais, Brasil, Ano*, 1, 2010.

#### Referencias

- [1] Fan-Long Jin, Xiang Li, and Soo-Jin Park. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29:1-11, 2015.
- [2] Pragyan Mohan. A critical review: the modification, properties, and applications of epoxy resins. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(2):107-125, 2013.
- [3] Cinthia Stefani Paredes Lopez y Carlos Edmundo Reyes Cossio. Influencia del uso de adhesivo epoxico colmafix 32 como puente adherente en vigas de concreto armado sujetas a flexion para la recuperacion de su monolitismo. Trabajo Especial de Grado, Universidad Privada Antenor Orrego, Trujillo, Perú, 2016.
- [4] Mallerly Rojas Morales y David Alexander Torres Gómez. Evaluación para la obtención de resina epoxica a partir de aceite de recino a nivel laboratorio. Trabajo Especial de Grado, Programa De Ingeniería Química, Facultad de Ingenierías, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia, 2016.
- [5] Anthony A. Collyer, editor. *Rubber toughened engineering plastics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [6] ASTM D445-15(2015), Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity), 2015.
- [7] Leroy G Wade, Ángel Montaña Pedrero y Consuelo Batalla García. *Química orgánica*. Pearson Prentice Hall España, 2004.

# *Letter to the editor: Procedure for access to the ERS and ENVISAT mission data through the ESA portal and the interactive tool EOLI-SA*

Indira Franchi<sup>a</sup>, Jesús Santander<sup>a</sup>, Alfonso Zozaya<sup>\*b</sup>

<sup>a</sup>Escuela de Ingeniería de Telecomunicaciones, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

<sup>b</sup>Universidad Israel, Quito, Ecuador

---

## **Abstract.-**

The European Space Agency (ESA) has developed several programs based on satellite technologies whose main goal is to know thoroughly of the Earth, its space environment and the Universe. Data from multiple missions, have contributed greatly to the progress of operational, commercial applications and even researchs. This document sets out in detail a series of procedures required for access to ERS and ENVISAT missions data using the EOLI-SA interactive tool and user registration on the ESA portal.

**Keywords:** European Space Agency; access to satellite data; ERS; ENVISAT.

## *Carta al editor: Procedimiento para el acceso a los datos de las misiones ERS y ENVISAT a través del portal de la ESA y la herramienta interactiva EOLI-SA*

## **Resumen.-**

La Agencia Espacial Europea (ESA) ha desarrollado diversos programas basados en tecnologías satelitales cuyo objetivo principal es conocer a fondo la Tierra, su entorno espacial y el Universo. Los datos de las múltiples misiones, han contribuido cuantiosamente al progreso de aplicaciones operacionales, comerciales e incluso investigaciones. En este documento se expone con detalle, una serie de procedimientos requeridos para el acceso a los datos de las misiones ERS y ENVISAT empleando la herramienta interactiva EOLI-SA y el registro de usuarios en el portal de la ESA.

**Palabras clave:** Agencia Espacial Europea; acceso a datos satelitales; ERS; ENVISAT.

Recibido: marzo 2017

Aceptado: julio 2017

## **1. Introducción**

Desde 1991 comienza en la Agencia Espacial Europea (ESA) las observaciones de la Tierra mediante las misiones satelitales en órbita polar ERS-1, ERS-2 y ENVISAT, las cuales han marcado en 26 años continuas mediciones globales de la atmósfera, el océano, la tierra y el hielo.

Los datos generados por estas misiones han aportado invaluable información para las investigaciones de las ciencias de la Tierra y el constante monitoreo de los cambios ambientales y climáticos; además de incrementar el desarrollo tecnológico con aplicaciones operacionales y comerciales.

La ESA tiene a disposición de sus usuarios, colecciones de datos obtenidas de las misiones: Envisat, ERS-1, ERS-2, GOCE, SMOS, CryoSat, éstas y las futuras misiones de Earth Explorer se rigen bajo una política de datos de observación de la Tierra (EO) para su descarga a través del sistema On-The-Fly (OTF), solo disponible para el conjunto

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: azozaya@uisrael.edu.ec (Alfonso Zozaya )

de productos ASAR) o mediante descarga directa utilizando servidores FTP<sup>1</sup>.

Los productos EO conceden el acceso en línea para la visualización de los catálogos de la ESA mediante la herramienta interactiva EOLI-SA, permitiendo a los usuarios registrados realizar pedidos en línea o descarga directa, para observar los productos de datos, ordenarlos y rastrear su estado.

Este artículo quiere brindar a toda la comunidad científica, con proyectos de investigación que involucren misiones satelitales de la ESA, la información pertinente y actualizada para obtener los datos de los satélites ERS-1, ERS-2 y ENVISAT mediante una serie de procedimientos; además de incluir una pequeña guía ilustrativa para el manejo de EOLI-SA.

## 2. Política de datos Earth Observation (EO)

Desde el año 2010 la ESA se ha regido por una política de datos de Observación de la Tierra aplicada a las misiones Envisat, ERS-1, ERS-2, GOCE, SMOS, CryoSat y futuras misiones de Earth Explorer [1].

La política de EO contiene dos tipos de grupos de datos gratuitos, que a saber son:

- **Datos de libre acceso:** con tan solo realizar un registro rápido de usuario en el portal de la ESA se puede acceder al conjunto de datos procesados y difundidos en línea. A continuación se muestra una tabla de los productos disponibles en línea<sup>2</sup>.
- **Datos restringidos:** los productos bajo demanda o adquisiciones específicas no se encuentran disponibles con acceso libre, en este caso el usuario deberá presentar una propuesta de proyecto en donde la ESA evaluará la misma, con el fin de fijar la porción de datos pertinentes para dicha propuesta. Para conocer cuáles productos entran en esta categoría, se debe revisar el siguiente archivo<sup>3</sup>.

<sup>1</sup><https://goo.gl/51mfpD>, 25/02/2017

<sup>2</sup><https://goo.gl/9DZmPS>, 25/02/2017

<sup>3</sup><https://goo.gl/pJqBk3>, 25/02/2017

### 2.1. Registro rápido

Para acceder a los datos gratuitos de libre acceso, es necesario la inscripción en el portal de la Esa Earth Online mediante el siguiente enlace<sup>4</sup>. El procedimiento para realizar el registro es el siguiente:

1. Realizar la inscripción en el portal mediante el botón **Register**.
2. Rellenar los datos solicitados por la interfaz **ESA Earth Observation Users' Single Sing On Registration** (EO-SSO), una muestra de esto se puede visualizar en la Figura 1.
3. Revisar el correo electrónico proporcionado y verificar que se ha enviado un link para activar el registro.

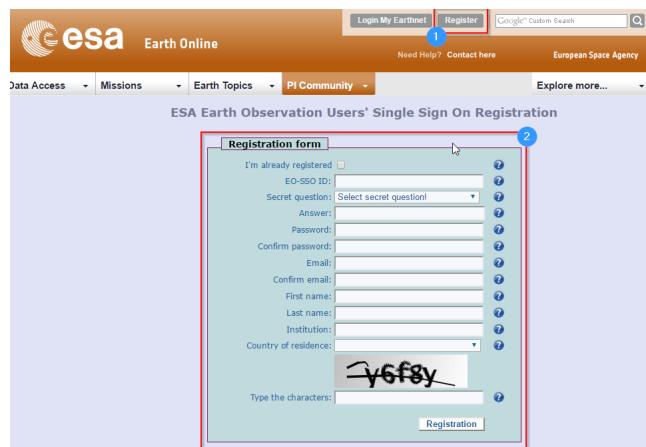


Figura 1: Registro de usuario en la ESA Earth Online.

4. Iniciar sesión en el portal web de la ESA Earth mediante el botón **Login My Earthnet** y dirigirse a la pestaña **Data Access** y luego en **Browse Data Product**.
5. Utilizar el filtro de la pantalla de búsqueda para obtener los productos de interés, en ella se pueden configurar parámetros tales como: tópico del producto, misión, instrumento, topología y nivel de procesamiento. Es importante mencionar que si se desea adquirir el producto mediante el software EOLI-SA, a la fecha, únicamente se encuentran disponibles productos con nivel 1 de procesamiento (en el registro rápido). Una vez adecuados los

<sup>4</sup><https://goo.gl/xt29kH>, 25/02/2017

- campos de búsqueda deberá hacer click en el botón **Go**.
6. Al seleccionar el producto de interés se dirigirá a una nueva pantalla, donde aparecerán ya cargados los datos personales seguido de tres formas que deben llenarse. En la primera debe indicarse el continente donde se quiere realizar el estudio. Luego, en el siguiente formulario se solicita información sobre área de estudio del proyecto, de no estar seguro de la selección correspondiente, puede consultarse la página número 13 de la guía<sup>5</sup> de estilo y contenido proporcionada por la ESA. Finalmente, es necesario exponer un breve resumen del proyecto, incluyendo los objetivos, métodos y derivables. De estar conforme con la información suministrada debe presionarse el botón **Next** para continuar con el proceso.
  7. La siguiente pantalla se puede observar en la Figura 2, en ella aparecerá precargado el producto seleccionado, ésta permite la posibilidad de adicionar más productos, si se desea mantener el proyecto en la modalidad de registro rápido (sin necesidad de esperar 3 días hábiles por la autorización y aprobación del mismo) no seleccione productos nivel 0 ó **Wave-Mode**. Además es posible cargar productos de terceros a la solicitud. De estar conforme con los datos suministrados se debe tildar el checkbox de los términos y condiciones del servicio y presionar el botón **Save**.
  8. Por último, se presentará una pantalla de confirmación, de estar satisfecho con la solicitud debe presionar el botón **Confirm**. Este evento redireccionará a una ventana resumen donde es posible observar los productos admitidos. Para acceder a esta pantalla de nuevo utilice el campo **My Online Data** disponible en el menú **My Earthnet**

Al finalizar el proceso exitosamente de registro rápido es posible acceder a los datos que fueron solicitados mediante el software EOLI-SA y el

### Product Registration - product selection ASAR L1 products (IMP, IMS, APP, APS, WSS)

**ESA Products**

From the dropdown lists select satellite, sensor and product you would like to access and confirm by using the 'Add Product' button. In order to be authorised to access the selected products, you will be requested to accept the Terms and Conditions at the bottom of this page.

ENVISAT	ASAR Medium Resolution
Select product	
<b>Add Product</b>	

**Satellite      Instrument      Product      #      Action**

ENVISAT	ASAR (On-The-Fly)	ASAR L1 products (IMP, IMS, APP, APS, WSS)	<b>Delete</b>
---------	-------------------	--	---------------

**Third Party Mission Products**

From the dropdown lists select satellite, sensor and product you would like to access and confirm by using the 'Add Product' button. In order to be authorised to access the selected products, you will be requested to accept the Terms and Conditions at the bottom of this page. Please note: Third Party Mission Data can be made available only under specific conditions described in the TPM area (here)

Select satellite	Select instrument
Select product	
<b>Add Product</b>	

No product selected so far.

**Terms and Conditions acceptance**

In order for ESA to give access to the dataset accessible via simple registration, the Principal investigator shall have read and accepted the Terms and Conditions for

Terms and Conditions for the use of ESA data  
By checking this box I confirm my acceptance of the Terms and Conditions for the use of ESA data

**Back      Save**

Figura 2: Pantalla para adicionar otros productos a la solicitud.

método de descarga tradicional. A la fecha, luego de finalizar el proceso de solicitud un correo de confirmación es recibido, con los datos del producto y un link.

## 2.2. Propuesta de proyecto

Es necesario presentar una propuesta de proyecto de investigación si el producto a solicitar se encuentran bajo limitaciones de difusión resguardadas por ser datos restringidos o sensibles. El proyecto será revisado por el Gerente de Misión y se enviará una notificación al usuario si la propuesta es aceptada o rechazada [1]. No se aplican tarifas por programación o producción, sin embargo, la ESA puede solicitar al usuario que proporcione una contribución en caso de solicitudes de conjuntos de datos muy grandes. Es importante destacar que se debe estar registrado en la ESA Earthnet para así enviar la propuesta de proyecto. El procedimiento a emplear para realizar la propuesta es la siguiente:

<sup>5</sup><https://goo.gl/7gqofX>, 25/02/2017

1. Ingresar a **My Earthnet** con el usuario y contraseña creados anteriormente.
2. Seleccionar la opción **New Project**, en donde se mostrará la información contenida en la Figura 3.
3. Hacer click en **Cover Page** y llenar los formularios con información referente al proyecto, los autores del proyecto, aportes de la investigación en el ámbito científico y las habilidades y destrezas con las que cuenta el equipo.
4. Una vez completado el proceso de suscripción, hay que escoger los productos a los cuales se va a solicitar el acceso y esperar la respuesta de la ESA al correo de los solicitantes. Cuando sea aprobada, al hacer login en **My Earthnet**, se tendrá acceso a los productos desde la opción **My Online Data**. Según sea el producto que se escoja, éste cuenta con un método para descargarlo.

Figura 3: Formulario requerido en la propuesta de investigación.

### 3. Sistemas de descarga

Actualmente la ESA dispone de dos vías para acceder a los datos una vez que el proyecto ha sido aprobado, la manera tradicional, mediante un servidor FTP, o utilizando el servicio OTF (On-The-Fly)<sup>6</sup>. El primero de ellos consiste en acceder

a la data mediante una conexión FTP, hay que resaltar que está en desuso y la intención de la ESA es sustituirlo enteramente por el servicio OTF, que consiste en un catálogo de productos que pueden ser obtenidos mediante el software EOLI-SA. Debido a la coexistencia de ambos servicios es pertinente describir en detalle el funcionamiento básico de ambos sistemas, a saber:

#### 3.1. Protocolo FTP y descarga directa

Para acceder a los datos es necesario disponer de una cuenta *EarthNet* luego desde **My EarthNet** y en **My Online Data** se selecciona el producto y al abrirlo se mostrará el sistema de archivos en donde se podrá navegar por cada uno de los distintos directorios, observe la Figura 4 en ella se muestra un ejemplo de un producto con método de descarga FTP.

#### Index of /ERS-2\_WindScatt/

	Name	Size	Date Modified
📁	[parent directory]		
📁	ASPS_H/		1/23/17, 2:25:00 PM
📁	ASPS_N/		1/24/17, 8:57:00 AM
📄	ERS2-WS_Readmefile-ENVI-GSOP-EOGD-QD-15-0130_issue_1.0.pdf	714 kB	6/2/16, 12:00:00 AM
📁	UW/		1/24/17, 10:24:00 AM
📄	WS-table_updated.pdf	109 kB	6/2/16, 12:00:00 AM

Figura 4: Disposición del Website para descargas FTP de la ESA.

Este tipo de descarga es poco intuitivo, no por el protocolo de transferencia, sino por el hecho de navegar entre carpetas hasta encontrar la información que es requerida. La ESA dio por entendido el percance y es por esta razón que nace el sistema EOLI-SA.

Además de descargas FTP, la ESA dispone de un portal<sup>7</sup> público donde no es necesario contar con registro de usuario y en el cual están dispuestas de forma semi-ordenada un catálogo de productos (bastante reducido) mediante paquetes para ser descargados de manera directa. En la Figura 5 está enmarcado a grandes rasgos, la disposición general del website. En el recuadro 1, la primera información disponible es el nombre del paquete, seguido por una pequeña descripción del contenido del mismo a la que le acompaña una lista de los países, provincias y regiones

<sup>6</sup><https://goo.gl/5GFYdU>, 25/02/2017

<sup>7</sup><https://goo.gl/WNVuZ8>, 25/02/2017

sobre los cuales fueron adquiridos los datos. Como última información se encuentran los metadatos del paquete, que permite conocer la fecha del conglomerado, y la cantidad de productos disponibles en él.

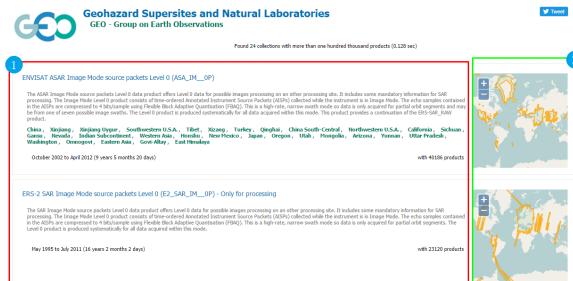


Figura 5: Disposición del Website externo para descargas directas de la ESA.

En el segundo recuadro se encuentra un mapa en el cual es posible identificar las regiones sobre las cuales fueron capturados los datos, la forma entonces para buscar un archivo es encontrar el paquete asociado a la región, para luego ir navegando por los distintos archivos hasta dar con el que es requerido. Una vez que éste es encontrado, es posible realizar la descarga, la pantalla final será la que se muestra en la Figura 6. Al ubicarse en ella, la información con la que se cuenta es el nombre del archivo, los metadatos asociados, un mapa de la región de adquisición y el nombre del paquete al que pertenece.

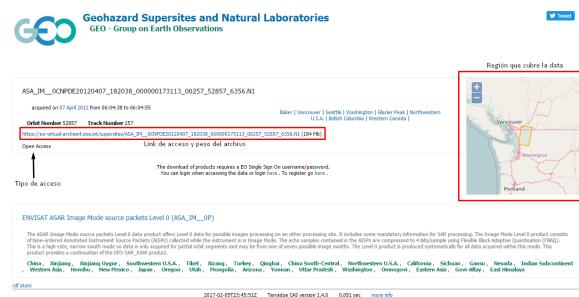


Figura 6: Pantalla de descarga.

### 3.2. Servicio On-The-Fly

Para poder hacer uso de este servicio es necesario tener instalado la herramienta EOLI-SA, la cual gestionará todo el proceso de solicitud y descarga de los datos. Cabe destacar que no es necesario

presentar una propuesta de proyecto para obtener datos L1 (en capítulos posteriores se explican en detalle). La primera pantalla a la que se enfrenta el usuario es la que se muestra en la Figura 7. Los aspectos más importantes del programa EOLI-SA serán anunciados en la siguiente sección, por ahora el interés está en describir el proceso de acceso a los datos.



Figura 7: Pantalla principal del software EOLI-SA.

En la Figura 7 cada etiqueta enumerada representa un paso en orden cronológico que debe ser ejecutado, a saber:

1. Acceder a la cuenta **EarthLink EO** mediante clave y usuario.
2. Seleccionar del catálogo de datos los productos que se desean obtener.
3. Escoger el rango de fechas de la consulta y el tipo de área de selección con la que se enmarcará la región deseada.
4. Navegar a través del mapa para ubicar y seleccionar la región de interés.
5. Hacer click en el botón **Search Catalog**.

Una vez seguidos los pasos previos, un nuevo recuadro debajo de la sección 2 aparecerá con información sobre la consulta realizada. Tal cual es mostrado en la Figura 8. Para proceder a la descarga solo basta con presionar el botón **Get** o hacer doble clic sobre la fila y en la nueva ventana seleccionar la opción **Download Product**.

Finalmente en la sección descargas de EOLI-SA, se puede visualizar el estado de las descargas mediante una barra de progreso, un pantallazo

Action	Display	Mosaic	Id	Mission	Sensor	Product	
Get	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_LP	2006-1
Get	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_LP	2006-1
Get	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	3	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_LP	2006-1
Get	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	4	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_LP	2006-1
Get	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	5	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_LP	2006-1
Get	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	6	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_LP	2006-1
Get	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	7	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_LP	2006-1
Get	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	8	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_LP	2006-1
Get	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	9	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_LP	2006-1
Get	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	10	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_LP	2006-1
Get	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	11	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_LP	2006-1
Get	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	12	Envisat-1	ASAR/IM	ASA_IMP_LP	2006-1

Figura 8: Lista con el contenido de la consulta requerida por el usuario.

1 item(s) in downloads - 0 item(s) selected			
Display	Mosaic	Progress	Download status
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	 Completed	Completed
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	 Completed	Completed
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	 7%	Downloading ...
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	 85%	Downloading ...
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	 Completed	Completed

Figura 9: Estado de las descargas de productos.

concerniente a ese evento es mostrado en la Figura 9. La ventaja principal de EOLI-SA frente al método FTP es la disposición del catálogo de productos, permitiendo una navegación fluida y la monitorización de las colas de descargas.

#### 4. EOLI-SA

Esta herramienta multiplataforma permite a los usuarios acceder a los catálogos EO de la ESA, para revisar los productos de datos organizados en colecciones, ordenarlos y rastrear su estado.

EOLI-SA permite acceder a la información en línea del producto e imágenes rápidas conectado al servidor [2]. Utilizando el modo fuera de línea, solo se podrá solicitar una copia local de la información sin conectarse a Internet.

Para comenzar a utilizar esta herramienta es necesario realizar el siguiente<sup>8</sup>:

1. Descarga e instalación de EOLI-SA a través del siguiente enlace<sup>9</sup>.
2. Iniciar sesión en el software con su usuario y contraseña creado en el portal de la ESA.

<sup>8</sup>[goo.gl/e1RmdG](http://goo.gl/e1RmdG), 25/02/2017

<sup>9</sup><https://earth.esa.int/web/guest/eoli>, 25/02/2017

3. Seleccionar de las colecciones en línea los datos de interés tales como: misión, sensor y modos.
4. Marcar un área de interés gráficamente en el mapa con el modo **Set Área** considerando que se debe cubrir toda la zona, pero con un tamaño del área lo más pequeño posible.
5. Realizar la búsqueda introduciendo el área y la fecha de inicio y fin que desea localizar. Seleccione luego, **Search Catalog**.
6. Seleccionar uno o más resultados y presione **Append** para visualizar los mismos.
7. Seleccionar los productos que deseé de la lista mostrada y agregarlos a su carrito de la tienda (haciendo click en el ícono).
8. Presionar en el ícono carrito de tienda, seleccionar los productos necesarios y especificar las opciones de su pedido.
9. Una vez posicionada la pantalla en el menú de carrito de compras se desplegará una lista con la opción solicitar, cuando estos son requeridos comenzará la descarga. Este paso solo aplica para los datos del satélite ERS puesto que para el ENVISAT es posible descargar los productos en la pantalla principal, haciendo click en el botón **Get** que está ubicado en la tabla que muestra los productos para la consulta realizada. En la Figura 10 se puede visualizar la disposición del botón mencionado.

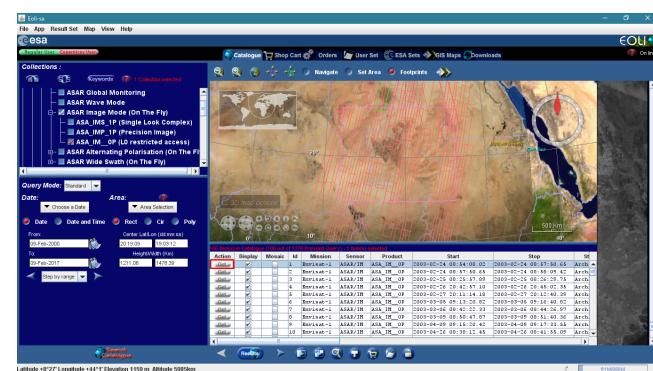


Figura 10: Descarga de datos ASAR ENVISAT I.

También es posible descargar el producto haciendo doble click en la fila de interés en la tabla de consulta y seleccionando la opción descargar producto, como se muestra en la Figura 11.

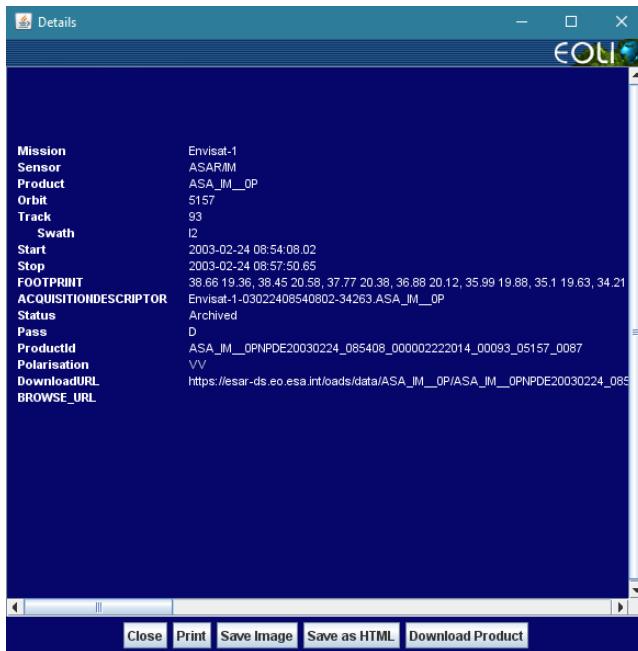


Figura 11: Descarga de datos ASAR ENVISAT II.

## 5. Niveles de procesamiento de los datos disponibles en EOLI-SA

Los datos ASAR que están disponibles a los usuarios para descargar mediante el software EOLI-SA están servidos en 2 niveles de procesamiento, esto se hace así con la intención de ajustarse a los distintos tipos de proyectos de investigación que tienen cabida en el censado remoto de la tierra, a saber son:

- **Nivel 0:** son datos sin procesar (RAW) también conocidos como datos crudos. Usualmente están comprimidos con un ratio de cuantización adaptativo.
- **Nivel 1:** aquí los datos son enfocados mediante el algoritmo Range-Doppler y el usuario final lo que obtiene es una matriz SLC lista para realizar estudios de procesamiento de imágenes sobre ella.

## 6. Productos disponibles en EOLI-SA del catálogo ASAR de datos

Debido a que los satélites tienen distintos instrumentos abordo y varias formas de medición, existe un conjunto de productos asociados a cada

misión satélite, para el conjunto de datos ASAR del ENVISAT se tienen lo siguientes productos disponibles [3] en el software EOLI-SA:

### 6.1. Productos ASAR disponibles nivel 0

- **ASAR Image Mode (On-The-Fly):** este producto de datos consiste en un archivo binario generado a partir de los datos crudos ASAR adquiridos cuando el radar está en modo imagen. A partir de este producto se obtiene una matriz imagen SLC (Single Look Complex) de resolución menor a 30m. Las muestras del eco son comprimidas en un factor de 4 bits/muestra utilizando un bloque de cuantización adaptativo. Se encuentra disponible en el software EOLI-SA bajo el nombre código ASA.IM..OP.

- **ASAR Alternating Polarisation (On-The-Fly):** se proporcionan dos imágenes simultáneas de la misma área en polarizaciones HH y VV, o HH y HV o VV y VH. Tienen la misma geometría de imagen y resolución que el producto ASAR Image Mode y se encuentra disponible en el software EOLI-SA bajo el nombre código ASA.AP..OP donde cada uno representa los distintos tipos de polarización.

- **ASAR Wide Swath Mode y Global Monitoring:** para generarlos se utiliza la técnica ScanSAR, mediante cinco sub-swath se logra un ancho total de 405km con una resolución espacial de 150m y 1000m respectivamente. El nombre código del producto Wide Swath es ASA.WS..OP mientras que Global Monitoring se puede encontrar tal cual su nombre, sin código.

- **ASAR Wave Mode:** son viñetas de 5x5 km espaciadas cada 100km a lo largo del recorrido. La posición de la viñeta se puede seleccionar para alternar entre dos de los siete swaths. Igual que el producto Global Monitoring, se encuentra disponible bajo su nombre.

## 6.2. Productos ASAR disponibles nivel 1

Son los mismos productos nivel 0 pero estos tienen un procesamiento que consiste en realizar el enfoque de la escena para obtener la matriz SLC mediante el algoritmo Range-Doppler. Estos se diferencian por la terminación de su nombre código \_\_1P, no todos los productos nivel 0 se encuentran disponibles en nivel 1.

Es importante hacer mención que si bien el software EOLI-SA cuenta con un amplio catálogo de productos para descargar a través de OTF, no se encuentran integrados todos los productos existentes ni todos los niveles de procesamiento, al menos a la fecha de hoy. Los que no estén disponibles se pueden descargar mediante el método tradicional FTP. Para consultar la información sobre los productos y conocer su método de descarga diríjase a la página web de la Earth ESA<sup>10</sup> en ella se pueden filtrar los productos por misión, nivel, instrumentos, entre otros. tal cuál como se muestra en la Figura 12.

Figura 12: Ventana de búsqueda de productos.

Para la mayor compresión de que tipo de escena es capturada en cada producto se puede consultar la Figura 13.

## 7. Procedimiento para el acceso a los datos restringidos

Con los conocimientos adquiridos anteriormente, es prudente realizar un resumen del procedi-

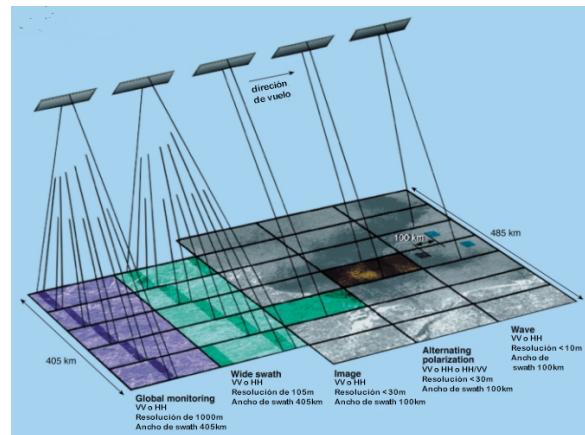


Figura 13: Productos disponibles ASAR. Earth ESA Online.

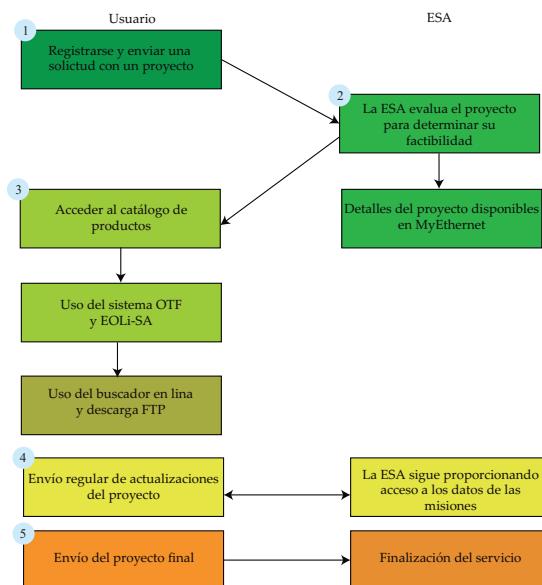


Figura 14: Procedimiento para la solicitud de datos restringidos.

miento que debe emplearse para solicitar el acceso a los datos de interés, en la Figura 14 puede visualizarse un esquema detallando estos pasos:

1. Realizar el proceso de registro en el portal web de la Earth ESA, y subscribir una solicitud para acceso a datos restringidos para un proyecto de investigación.
2. Un representante de la ESA evaluará el proyecto en aras de determinar su factibilidad y aprobar la solicitud, si el proyecto es declinado por falta de información es posible editar los detalles en **My Earthnet**. Una vez que sea aprobado ya no se pueden editar los

<sup>10</sup><https://goo.gl/f2YXHK>, 25/02/2017

- detalles del mismo.
3. Acceder a los productos y descargarlos mediante los dos métodos explicados en capítulos previos.
  4. Es necesario enviar regularmente avances del proyecto que indiquen su estado de desarrollo, de lo contrario la ESA puede suspender el acceso a los datos al considerarlo como un proyecto no activo.
  5. Por último, una vez culminado el proyecto se envía el documento final y la ESA cambia el estado del proyecto a finalizado.

## 8. Aplicaciones

Los sensores empleados para la observación remota de la tierra pueden ser ópticos e infrarrojos y de microondas. Específicamente entre los sensores infrarrojos y ópticos se encuentran: los pasivos; de alta resolución, multi-espectrales e hiper-espectrales y los de tipo activo; como es el caso del Lidar. Así mismo, se encuentran los sensores de microondas: entre ellos se puede destacar los radiómetros; que son de tipo pasivos y entre los activos los altímetros y los SAR.

Los radares de apertura sintética poseen su propia fuente de iluminación lo cual permite su operación tanto en el día como en la noche. Además, la señal de radiofrecuencia de estos sensores sufre de menor atenuación ante la presencia de nubes y lluvia en comparación con la luz visible de los sensores ópticos. Por otro lado, el uso de técnicas avanzadas, como la interferometría y la polarimetría, han ampliado enormemente el campo de aplicación de los SARs. [4].

Aunque una descripción detallada de la enorme cantidad de aplicaciones de las imágenes de radar está fuera del alcance de este documento, pasaremos de seguido a mencionar unas cuantas de ellas.

Entre las aplicaciones de los radares de apertura sintética tenemos: el monitoreo de océanos y hielo, mediciones de las características de la superficie del océano (corrientes, frentes, remolinos, ondas internas), espectros de ondas oceánicas direccionales, topografía del suelo marino, cubierta de nieve, investigaciones de oceanografía, ciencia polar,

glaciología entre otras [3]. Otras aplicaciones significativas y de suma importancia radican en la observación de la deformación de la tierra para detectar a tiempo posibles movimientos telúricos, volcanes, derrumbes, subsidencia y tsunamis. Las imágenes de radar permiten, además, monitorear los desastres naturales y brindar apoyo en esas situaciones de emergencia.

Las imágenes de radar tienen aplicación también en el área forestal. En la India central, se realizó un estudio de los bosques caducifolios a partir de datos ENVISAT ASAR con lo cual se pudo recuperar información de volumen, área basal, altura dominante, biomasa, entre otros [5].

En el lago Poyang de China se realizó un estudio similar con el cual se estimó la biomasa de la vegetación de los humedales utilizando datos del ENVISAT [6].

## 9. Conclusión

La curiosidad y necesidad de estudiar el entorno son cualidades naturales del ser humano. En los últimos años se han incrementado los estudios tecnológicos que abarcan la detección remota, entre estos se destaca el uso del radar sobre los sensores ópticos; particularmente los Radares de Apertura Sintética (SAR), debido a sus numerosas ventajas como son: capturar mayor número de información de una escena y poder emplearse en ausencia de luz y bajo cielos nublados.

La implementación de radares de apertura sintética en los distintos ámbitos de aplicaciones viene siendo una técnica utilizada con mayor frecuencia. Ya sean usados para la topografía, cartografía, monitoreo de la biomasa, uso del suelo, entre muchas otras utilidades mencionadas; los programas de la Agencia Espacial Europea se diseñan con el fin de conocer más a fondo la Tierra, el Sistema Solar y el Universo.

El proceso de registro y suscripción de proyectos en el website de la ESA puede llegar a ser sumamente extenuante en un principio, ya que las guías disponibles contienen información desactualizada que tienden a confundir al usuario. Mediante este artículo fue posible asentar las bases del procedimiento (paso a paso) para el

acceso a los datos de las misiones ERS y ENVISAT haciendo uso de la herramienta interactiva EOLI-SA, profundizar en los distintos niveles de procesamiento de datos, conocer a fondo cómo funcionan los procesos de descarga y por qué se migrará a una sola y las diferentes formas de solicitud de datos.

Cada uno de los elementos presentados en este documento juegan un papel fundamental al momento de realizar la descarga de los datos de interés mediante EOLI-SA, ya que si no se tiene bien definido el funcionamiento actual de todos los requisitos de la ESA o qué tipo de datos se quiere solicitar según la aplicación que requiera desarrollar para sus estudios e investigaciones, realizar los requerimientos de catálogos podría llegar a ser una tarea bastante complicada.

## Referencias

- [1] Symbios Spazio UK. *ENVISAT and ERS missions. Data access guide*, 2011. Consulta: 25/02/2017. <https://goo.gl/ZussrP>.
- [2] ESA. *EOLI-SA 9.6.7. User Guide: interacting with Earth Observation Data*, 2016. Consulta: 25/02/2017. <https://earth.esa.int/documents/10174/1703848/EOLISA-UserGuide.pdf>.
- [3] ESA. *ASAR Product Handbook*. ESA, 2007. Consulta: 25/02/2017. [https://earth.esa.int/pub/ESA\\_DOC/ENVISAT/ASAR/asar.ProductHandbook.2\\_2.pdf](https://earth.esa.int/pub/ESA_DOC/ENVISAT/ASAR/asar.ProductHandbook.2_2.pdf).
- [4] Mirko Panizzo Zénere. Focalización de imágenes sar utilizando el algoritmo omega-k. simulación y validación. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 2013.
- [5] T. R. K. Chand and K. V. S. Badarinath. Analysis of envisat asar data for forest parameter retrieval and forest type classification—a case study over deciduous forests of central india. *International Journal of Remote Sensing*, 28(22):4985–4999, 2007.
- [6] Jingjuan Liao, Guozhuang Shen, and Lei Dong. Biomass estimation of wetland vegetation in poyang lake area using envisat advanced synthetic aperture radar data. *Journal of Applied Remote Sensing*, 7(1):073579–1–073579–14, 2013.

## Normas para la presentación de artículos

### Generales

#### Linea editorial

Revista Ingeniería UC, considerará para su difusión trabajos *originales e inéditos* en ingeniería, en particular las áreas de industrial, eléctrica, mecánica, civil, química y telecomunicaciones; así como de las ciencias aplicadas a la misma.

#### Tipos de trabajos

- a Artículos de investigación inéditos con un máximo de veinte (20) páginas.
- b Notas técnicas con un máximo de cinco (5) páginas.
- c Artículos de actualización científica que resuman el Estado del Arte de un área específica de la ingeniería con un máximo de doce (12) páginas.
- d Artículo invitados especiales con un máximo de veinte (20) páginas.
- e Cartas al editor.

Al enviar un artículo a Revista Ingeniería UC, el autor del trabajo está comprometido en forma formal que el trabajo es original e inédito, manifiesta su conocimiento de las normas de la revista y que su trabajo será arbitrado.

#### Estilo

La redacción de los trabajos puede realizarse en idioma castellano o inglés. El trabajo original debe ser redactado en formato L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X o en su defecto en Microsoft Word.

Los trabajos en Word deben emplear una fuente de la familia Times, estar almacenado en disco compacto y presentar tres copias en físico.

Los trabajos en L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X deben incluir los archivos pdf, tex y una carpeta comprimida con las figuras en eps (o png)

#### Figuras

Las figuras deben ser en escalas de grises claros, no color, en formato vectorializado preferiblemente png o eps (también se admiten los formatos CompuServe gif o jpg, si estas son de alta calidad y trabajó en word) deben añadirse en archivos independientes y numeradas. Las leyendas o descripciones de la figuras no pueden estar embutidas en éstas, deben ser incluidas en el texto del trabajo y en un archivo aparte llamado Leyenda de Figuras.

#### Tablas:

Las tablas no pueden ser resaltadas por ningún tipo de color. Solamente los textos a resaltar mediante “negritas”. También deben incluirse las tablas en archivos aparte numerados y es necesario incluir un archivo con las leyendas de las tablas.

Toda tabla y/o figura deben ser numeradas en arábigos (1, 2, ...), citadas y suficientemente comentada en el texto del trabajo. La cita sería en la forma: “en la Figura 3”, “en la Tabla 2”, por ejemplo (sin abreviar). Toda tabla o figura debe tener un ancho máximo de 17,5cm.

No es estilo de la revista frases como; “en la Figura siguiente” o en la “Tabla anterior”

Los artículos provenientes del exterior del país serán aceptados a través de correo electrónico.

El orden a seguir para la redacción del trabajo es el siguiente:

1. Portada,
2. Introducción
3. Metodología o Desarrollo de la Investigación

4. Análisis y Discusión de Resultados
5. Conclusiones y
6. Referencias Bibliográficas.

La portada debe contener:

- Título del trabajo en castellano y en inglés, con un máximo de 20 palabras.
- Nombre(s) del autor(es) y su dirección(es) institucionales completa(s), dirección postal, correo electrónico del autor para correspondencia (sólo será publicado el correo electrónico del autor para correspondencia).
- Resumen del trabajo en castellano y en inglés (Abstract) con una extensión máxima de 200 palabras.
- Al final tanto del resumen como del abstract debe agregarse entre tres (3) a cinco (5) palabras clave.

Los encabezamientos de cada sección se escriben tipo título, mayúsculas sólo en la primera letra.

## citas

Las citas de referencias en el texto, contendrán el nombre del autor principal seguido de corchetes con el número correspondiente a la referencia, por ejemplo: Beale [9], o simplemente el número de la referencia bibliográfica [9], sin citar al autor.

## Referencias

Para los artículos en L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X se usará el estilo de bibliografía “unsrt”.

Las referencias bibliográficas se escribirán en orden de citación, deben ser completas y contener todos y cada uno de los datos para identificarla.

Se pueden citar:

- Artículos de revistas.
- Artículos de memorias de congresos.
- Artículos en colecciones.
- Capítulos en un libro.
- Memorias de congresos.
- Libros
- Tesis doctorales
- Trabajo de grado de materia
- Trabajos especiales de grado.
- Informes técnicos.
- Manuales técnicos.

No se permiten direcciones electrónicas ni páginas web.

En el caso de artículos de revista contendrán:

- Autor(es) (Apellidos nombres, tipo título).
- Título.
- *Nombre de la revista,*
- volumen,
- número,
- páginas y
- año de publicación

Por ejemplo:

[9] Beale G.O., Arteaga F.J. y Black W.M. Design and Evaluation of a Controller for the Process of Microwave Joining of Ceramics. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 39(4), 301–312, 1998

En caso de libros ha de incluirse: Autor(es), *título*, editorial, lugar de publicación y año de publicación.

Por ejemplo:

[9] Hill J.M. and Dewynne J.N. *Heat Conduction*. Blackell set. Pub. , London, 1992

En caso de colección editada: Autor(es). Título, En: editor, año, *título*, volumen, editorial, lugar, número de páginas y año de publicación.

Por ejemplo:

[11] Kalla S. L. and Galué L. (1993): Generalized fractional Calculus. Global Publishing Company, USA, 145-178.

Se recomienda a los autores tener en cuenta las normas internacionales de nomenclatura para la utilización de símbolos, unidades y abreviaturas.

### Notas Finales

Los artículos serán sometidos a arbitraje previa a la publicación. Se podrán entregar separatas por tema a solicitud del autor, cuyo costo será a convenir

REVISTA INGENIERÍA UC  
FACULTAD DE INGENIERÍA,  
UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
CAMPUS BÁRBULA, NAGUANAGUA,  
ESTADO CARABOBO,  
CÓDIGO POSTAL 2008, VENEZUELA  
<http://revista.ing.uc.edu.ve/>  
<http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/>  
Correo-e: [revistaing@uc.edu.ve](mailto:revistaing@uc.edu.ve)

## Authors Information

### General

#### Editorial line

Revista INGENIERÍA UC will considerer for publication contributions original and unpublished in engineering, in particular the areas of industrial, electrical, mechanical, civil, chemical and telecommunications, and applied science.

#### Type of Manuscripts:

- a Unpublished research articles with a maximum length of twenty (20) pages.
- b Technical Notes, with a maximum of five (5) pages.
- c State of the Art Articles (Update Articles) of a specific engineering field (maximum of twenty (20) pages).
- d Articles sent by invited guests, maximum of twenty (20) pages.
- e Letter to Editor.

Submitting an article to Revista Ingeniería UC, the work author is committed to formal so that the paper is original and unpublished, he shows his knowledge of Revista Ingeniería UC standards and that his work will be refereed.

#### Article Style

Articles may be sent either in Spanish or English. The original work should be written using LATEX or in Microsoft WORD.

The Word works must employ a fount of family Time, to be stored in compact disk and to present three copies in physical.

The labored in LATEX must include the files pdf, tex and a folder with the figure in eps.

The figures must be in gray scale, no color, preferable in format png or eps (also admit the formats CompuServe gif or jpg if these are of high quality) must to be added in records separated and numbered. Figures caption or descriptions can not be into these, must be includes in the text of the work and in a file apart called Figure Caption.

The table can not be protruded by any type of color. Only the texts to be produced by means of "bold type". Also must to be included in others files numerated and it is necessary to include a file with table caption.

All table and/or figure must be numbered in arabic (1, 2, 3, ...) and cited in the text of the work. The quote would be in the manner: "In Figure 3", "in Table 2", for example (without abbreviating). All board or figure must have a wide maximum of 17,5cm.

The articles coming from other country are accepted through electronic mail (email). The writing sequence for the articles shall have these steps: Title Page, Introduction, Methodology or Research Development, Analysis and Discussion of Results and Conclusions, and References.

The Title page should contain:

- Title of the work in Spanish and English, maximum 20 words.
- Full name(s) of author(s) with Full Institutional Address(es) (Address, Telephone, Email).
- Summary of the work in Spanish and in English (Abstract) with a maximum of 200 words for Unpublished, State of the Art articles and Technical Notes.
- At the end of the Summary in Spanish and Abstract in English three to five (3 to 5) Key Words should be added.

Text references must contain the name of the main author followed by the corresponding number of reference; for example: Jhonson [9], or simply [9] with no author name.

For L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X work will use bibliography style “unsrt”.

References will be written in order of citation, complete and should contain: author(s) (in caps and lower case), full title, journal, volume, number, pages and year of publication. For example:  
Beale G. O. Arteaga F. J. and Black W.M., Design and Evaluation of a Controller for the Process of Microwave Joining of Ceramics. *IEEE Transactions of Industrial Electronics*. 39(4), 301-312, 1992.

In the case of Books: Author(s) (in caps and lower case), *title*, publisher, place and year of publication should be included. For example:

Hill J. M. and Dewynne J. N. *Heat Conduction*. Blackell Set. Pub., London, 1987.

Work in an edited collection: Author(s) (in caps

and lower case), title. In: editor, *title*, volume, publisher, place and year. For example:

Kalla S. L. and Galué L. Generalized fractional, in *Calculus*. Global Publishing Company, USA, 145-178, 1997.

It is recommended to the authors to follow the International Nomenclature Norms (symbols, units and abbreviations).

### Final Notes

Articles will be submitted for the reviewing process before they can be published. Offprints can be sent for article with a request from the Author(s). Any charge will be arranged by mutual agreement.

REVISTA INGENIERÍA UC  
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNIVERSIDAD  
DE CARABOBO  
CAMPUS BÁRBULA, NAGUANAGUA,  
ESTADO CARABOBO,  
CÓDIGO POSTAL 2008, VENEZUELA  
<http://revista.ing.uc.edu.ve/>  
<http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/>  
Correo-e: [revistaing@uc.edu.ve](mailto:revistaing@uc.edu.ve)

## Carta de compromiso

Envíe con su trabajo la siguiente carta el Comité Editorial de Revista INGENIERÍA UC:

Ciudadanos  
Director Editor en jefe y demás  
Miembros del Comité Editorial  
Revista INGENIERÍA UC  
Presente.

Por medio de la presente envío a Ud. (s) el manuscrito del trabajo titulado: \_\_\_\_\_

---

para que sea sometido a evaluación para la publicación. Manifiesto que este trabajo es original e inédito: no ha sido publicado, no es duplicado, ni redundante; no está siendo sometido simultáneamente a arbitraje para su publicación por ningún medio de difusión, que los datos son originales y verídicos, que el autor y los coautores ceden los derechos de autor a la Revista INGENIERÍA UC, que el trabajo, tanto en su texto como las tablas y figuras ha sido elaborado de acuerdo a las Instrucciones para los Autores, publicadas por Revista INGENIERÍA UC y que las referencias son directamente relacionadas con el trabajo.

Se designa como autor de correspondencia al autor o coautor que lo indique, con quien el Comité Editorial mantendrá comunicación a través del correo electrónico revistaing@uc.edu.ve, quien será responsable ante autores y coautores y dará respuesta rápida a los requerimientos del Comité Editorial. No se conocen conflictos de intereses y de haberlos los autores y coautores están obligados a indicarlo en el original junto a la fuente de financiamiento

Firma: \_\_\_\_\_  
El autor para correspondencia

## Índices de Revista INGENIERÍA UC

Revista INGENIERÍA UC está indexada en:



## Comité editorial

### Editor Jefe

Dra. Lisbeth Manganiello  
Universidad de Carabobo  
Facultad de Ingeniería  
Valencia, Venezuela

### Comité Editorial

Dr Adelmo Ortiz Conde  
USB, Venezuela  
Dr. Ángel Rios Castro  
Universidad de Castilla La Mancha, España  
Dr. Antonino Caralli  
Universidad de Carabobo, Venezuela  
Dr. Carlos Martínez  
Universidad de Carabobo, Venezuela  
Dr. Enrique Barbien  
University of Houston, USA  
Dr. Guillermo Ramírez  
Universidad Central de Venezuela, Venezuela  
Dr. Herbertt J. Sira R.  
CINVESTAV-IPN, México  
Dr. Johnny Bullon  
Universidad de los Andes, Venezuela

Dra Maura Vázquez de Ramírez  
Universidad Central de Venezuela, Venezuela  
Dr. Merlin Rosales  
Universidad del Zulia, Venezuela  
Dr. Pablo Baricelli  
Universidad de Carabobo  
Dr. Roberto Callarotti  
IVIC, Venezuela  
Dr. Sergio Mora  
Universidad de Santiago de Chile, Chile  
Dr. Teodoro Garcia  
Universidad de Carabobo, Venezuela  
Dr. José A. Díaz  
Universidad de Florida, USA

### Editores Honorarios

Dr. Edilberto Guevara  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de Carabobo

Dr. Francisco Arteaga  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de Carabobo, Venezuela

### Asesores a la Editora Jefe:

Dr. Cristóbal E. Vega G.  
IMYCA, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Carabobo  
  
Ing. Jesús Jiménez, MSc.,  
CATS, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Carabobo

**Revista Ingeniería UC, ISSN 1316-6832**  
**Mayo – agosto 2017, Volumen 24**  
**Número 2**

---

Revista Ingeniería UC se encuentra indexada en:  
Revencyt (Venezuela) – índice de revistas venezolanas de ciencia y tecnología; Actualidad Iberoamericana (Chile) CIT; IET/INSPEC (United Kingdom); Latindex (México); Redalyc (México); Periódica (México); Emerging Sources Citation Index, Thomson Reuters.

---

Contenido general: páginas III y IV.



**Revista INGENIERÍA UC**  
**Impreso en Publicaciones de la**  
**Facultad de Ingeniería de la**  
**Universidad de Carabobo,**  
**Campus de Bárbula,**  
**Venezuela**