

Enero – Diciembre 2018, Vol. 25, N° 3, 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
servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista

VALENCIA – VENEZUELA

ISSN 1316–6832
Depósito legal pp 92.0200

**Revista
Ingeniería UC**

Revista indexada en:
REVENCYT (Venezuela); Actualidad Iberoamericana (CIT-Chile);
IET/INSPEC (Unitec Kingdom UK); DRJI (The Directory of Research Journal Indexing);
LATINDEX-Catálogo (México); REDALYC (México); Periódica (México)
Emerging Sources Citation Index, Thomson Reuters.

**Órgano de Divulgación Científica y Tecnológica
Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo
Valencia-Venezuela**

Editor - Jefe

Prof. Angel D. Almarza M., PhD Dirección de Investigación y Producción Intelectual, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Editores

Prof. Cristóbal Vega, PhD Instituto de Matemática y Cálculo Aplicado - IMYCA, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Prof. Jesús J. Jiménez Grimán, MSc Instituto de Matemática y Calculo Aplicado - IMYCA, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Editores Honorarios

Prof. Edilberto Guevara, PhD Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Prof. Francisco Arteaga, PhD Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Prof.^a Lisbeth Manganiello, PhD Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Editores Asociados

Prof.^a Belén Paricaguán, PhD, Dirección de Estudios Básicos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Prof. Francisco Soto, MSc, Escuela de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Prof. Angelina Correia, PhD, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Junta Editorial

Dr Adelmo Ortiz Conde
Universidad Simón Bolívar, Venezuela
Dra. Maura Vázquez de Ramírez
Universidad Central de Venezuela, Venezuela
Dr. Guillermo Ramírez
Universidad Central de Venezuela, Venezuela
Dr. Antonino Caralli
Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Pablo Baricelli
Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Johnny Bullon
Universidad de los Andes, Venezuela
Dr. Sergio Mora
Universidad de Santiago de Chile, Chile
Dr. Herbert J. Sira R.
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México

Dr. Enrique Barbien
University of Houston, Estados Unidos
Dr. Ángel Rios Castro
Universidad de Castilla La Mancha, España
Dr. Merlin Rosales
Universidad del Zulia, Venezuela
Dr. José A. Díaz
Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Carlos Martínez
Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Roberto Callarotti
Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Venezuela
Dr. Teodoro García
Universidad de Carabobo, Venezuela

Revista indexada en:
REVENCYT (Venezuela); Actualidad Iberoamericana (CIT–Chile);
IET/INSPEC (Unitec Kingdom UK); DRJI (The Directory of Research Journal Indexing)
LATIDEX–Catálogo (México); REDALYC (México); Periódica (México)
Emerging Sources Citation Index, Thomson Reuters.

**Órgano de Divulgación Científica y Tecnológica
Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo
Valencia–Venezuela**

Comité Técnico*

Dr. Eliecer Colina, Universidad de Los Andes, Venezuela
Dr. César O. Seijas Fossi, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Francisco Garcia Sanchez, Universidad Simón Bolívar, Venezuela
Dr. Fernando Mora, Universidad Simón Bolívar, Venezuela
Dr. Gian Franco Passariello, Universidad Simón Bolívar, Venezuela
Dr. Enrique Cázares Rivera, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, México
Dr. Giovanni De Mercato, Universidad Simón Bolívar, Venezuela
Dra. Yádira Martínez, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Luis Vallés, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Luis Llave, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Alfredo Varela, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Johel Rodríguez, MSc, Universitat Politècnica de València, España
Dr. Sergio Pérez, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dra. Celeste Fernandez, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Antonio Bonsjak, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. José R. Pacheco, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dra. Susana Salinas de Romero, Universidad del Zulia, Venezuela
Dr. Cristóbal E. Vega González, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Donato Romanello, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Teddy Rojas, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dra. Thalia San Antonio, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Carlos Jiménez, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dra. Nereida Sanchez, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Luis Melián, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Lucia Martino, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Antonio Millán, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Ricardo Villegas, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Jesús Jiménez, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela

Ing. Paulino Del Pino, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Wilmer Sanz, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Carlos Lameda, MSc, Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre, Venezuela
Ing. Carlos Hernández, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Alfonso Alfonsi, Universidad de Oriente
Ing. Enrique Flores, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Ángel Villegas, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dra. Damelys Zabala, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Demetrio Rey Lago, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Jennifer Aparicio, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Alfonso Zozaya, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dra. Lilly Marciano, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. José A. Díaz, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. César Martínez, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Guillermo Montilla, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Alejandro Centeno, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dra. Laura Sáenz, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Enrique Flores, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Lic. Atilio Morillo, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Franklin Camejo, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Sergio Villazana, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Vanesa Altomare, Universidad de Carabobo, Venezuela
Lic. Reina Windevoxhel, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dra. Sandra Cabello, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Enrique Pérez, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Julio Pineda, Universidad de Carabobo, Venezuela
Ing. Maria Teresa Cruz, MSc, Universidad de Carabobo, Venezuela
*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

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

ISSN 1316-6832



Revista Ingeniería UC

ORGANO DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIVERSIDAD DE CARABOBO

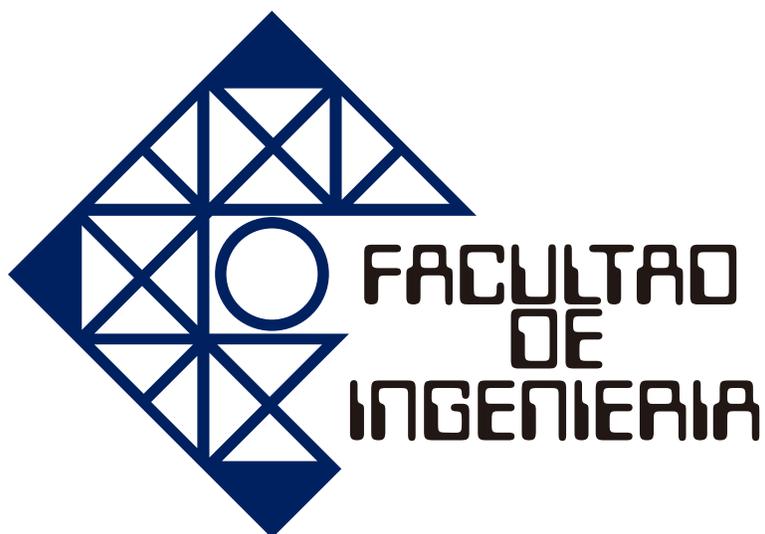
Valencia – Venezuela

Contenido General, (*General content*)

Volumen 25 Número 3	320
Editorial volumen 25 número 3	321
<i>José Luís Nazar, Lisbeth Manganiello y Angel Almarza</i>	
Reseña de Editores	323
1 Trend study: Applications of Colophony (Rosin) and its Derivatives	325
Estudio de tendencia: Aplicaciones de la Colofonia y sus derivados	
<i>Natasha Tellería Mata, Samuel Villanueva, Magaly Henríquez</i>	
2 Impact toughness of the duplex stainless steel SAF 2304, with heating between 1100°C y 1300°C	338
Tenacidad de impacto de un acero inoxidable dúplex SAF-2304, con calentamientos entre 1100°C y 1300°C	
<i>Laura Sáenz y Edwin Patiño</i>	
3 Modelling snowmelt on glaciers in the Santa River basin and its impacts in water resources	347
Modelamiento de la desglaciación de los nevados de la cuenca del Rio Santa y su impacto en los recursos hídricos	
<i>Elmer E. Calizaya Llatasi y Jesús A. Mejía Marcacuzco</i>	
4 Reformulation of latex class A latex paint for interior use, by partial replacement of titanium dioxide by extenders.	357
Reformulación de pintura látex clase A Semimate de uso interior, mediante la sustitución parcial del dióxido de titanio por exténderes	
<i>Fabiola Sevilla, José Luis Muñoz, José Antonio Pérez, Belén María Paricaguán</i>	
5 A Management Plan for Hazardous Substances in the Toxicology-Pharmacology and Organic Chemistry Laboratories	369
Un plan de manejo de las sustancias peligrosas en los laboratorios de toxicología-farmacología y química orgánica	
<i>William Peñaloza, Nasser Jamul, Angelina Correia</i>	

- 6 Smith Chart *ad hoc* using GNU Octave for didactics purposes** **381**
- Diagrama de Smith *ad hoc* usando GNU Octave para fines didácticos
- A. J Zozaya*
- 7 Impedance spectroscopy in water/oil emulsions in a range of intermediate frequencies** **388**
- Espectroscopia de impedancia en emulsiones agua/aceite en un rango de frecuencias intermedias
- José Jorge, Juan Carlos Pereira, María Rodríguez, Nelson Barrios, David Oliva y José Antonio Navia*
- 8 Mechanical behavior model of stainless steel 304 H at high temperature** **396**
- Modelo del comportamiento mecánico de un acero inoxidable 304 H expuesto a elevada temperatura
- Franklin Acevedo y Laura Sáenz*
- 9 Reformulation of latex flat paint class A for exterior use, through the partial replacement of titanium dioxide by new extenders** **403**
- Reformulación de pintura látex clase A mate de uso exterior, mediante la sustitución parcial del dióxido de titanio por nuevos exténderes
- Belén María Paricaguán, José Luis Muñoz, Fabiola Sevilla y José Antonio Pérez*
- 10 Characterization of an austenitic stainless steel AISI 304 H with 15 year in service exposed at high temperature** **415**
- Caracterización de un acero inoxidable 304 H expuesto a elevada temperatura por 15 años de servicio
- Franklin Acevedo y Laura Sáenz*
- 11 Study of the useful life of a submerged cutting tool to a cryogenic treatment in the machining of parts of steel AISI 1045.** **424**
- Estudio de la vida útil de una herramienta de corte sometida a un tratamiento criogénico en el mecanizado de piezas de acero AISI 1045
- Luis Sidorovas, Ron Francisco e Ivan Ramones*
- 12 Review: Piezoelectric sensors applications in the detection of Contaminants in food** **433**
- Estado del Arte: Aplicaciones de los sensores piezoeléctricos en la deteccion de elementos contaminates en alimentos
- Cristina de Sousa, Lisbeth Manganiello*

Erratum	448
Fe de errata	449
Índice de materias	450
Subjects index	451
Índice de autores (<i>Author index</i>)	452
Apéndices	1
A. Línea editorial	2
B. Editorial line	3
C. Normas para la presentación de artículos	4
D. Authors Information	7
E. Carta de compromiso	9
F. Compromise letter	10
G. Índices de Revista Ingeniería UC	11



Volumen 25 Número 3

Editorial

La Revista Ingeniería UC en la edición de su número tres (3) correspondiente al período de septiembre a diciembre del año 2018 de su volumen 25, “reafirma su carácter institucional”. Despidiendo a su Editora-Jefe, Dra. Lisbeth Manganiello y dando la bienvenida a su nuevo Editor-Jefe, Dr. Ángel Almarza. La Dra. Manganiello fue responsable de la edición de diez (10) volúmenes comenzando desde el año 2009 hasta el año 2018. Este último número lo editan conjuntamente los Drs. Manganiello y Almarza, asegurando de esta manera la continuidad de todos los procesos administrativos que conlleva la jefatura editorial de la Revista Ingeniería UC, dando ejemplo con este procedimiento, que una Revista que representa a una Institución, en nuestro caso a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, debe ser manejada con rigurosidad académica. Dejando claro que este medio de divulgación científica representa el patrimonio de todos sus profesores, no obedece a ningún ente en particular y por lo tanto mantiene su continuidad en el tiempo. Cabe destacar que el Dr. Almarza es su cuarto Editor-Jefe, la Dra. Manganiello pasa a la distinguida posición de tercera Editora Honoraria en compañía de su primer Editor-Jefe, Dr. Edilberto Guevara y segundo Editor-Jefe, Dr. Francisco Arteaga, ambos en la prestigiosa posición de editores honorarios.

Abrimos la presente edición con un nuevo producto de publicación: “Estudios de Tendencia”, de alto interés para la comunidad científica, son estudios de prospectiva de I+D+i a medio y largo plazo y de amplia utilidad en el campo industrial; Tellería, Villanueva y Henríquez nos exponen las aplicaciones de la colofonia y sus derivados con la finalidad de impulsar el aprovechamiento integral del pino venezolano y la diversificación de productos de nuestra industria forestal mediante el análisis de patentes publicadas en el período comprendido desde el año 2013 hasta el primer cuatrimestre del año 2018. Sáenz y Patiño evaluaron la tenacidad de impacto de un acero inoxidable dúplex SAF 2304, sometido a calentamiento comprendido entre 1100°C y 1300°C durante un tiempo de permanencia en el horno de 30 minutos; el estudio determinó una leve disminución de la tenacidad de impacto.

Calizaya y Mejía plantearon un modelo para la desglaciación de los nevados de la cuenca del río Santa (Perú) dada la importancia de su aporte a la obtención de agua dulce; la dinámica de su estudio se realizó mediante imágenes satelitales, el modelo propuesto se calibró para el año 2005 y se validó para el año 2007, comprobando tendencias positivas del aumento de las temperaturas y por ende el continuo retroceso de los glaciares desde el año 2000 al 2017. Sevilla y colaboradores presentan un interesante estudio sobre la reformulación de pintura látex semimate de uso interior, cumpliéndose los requerimientos de la pintura para los carbonatos en estudio y silicato de aluminio. Peñaloza y su grupo presentan un plan para el manejo adecuado de sustancias peligrosas en dos laboratorios de la Escuela de Bioanálisis de la Facultad de Ciencias de la Salud de la Universidad de Carabobo; después de la evaluación de parámetros fisicoquímicos de interés a los efluentes de los laboratorios, se determinó que ningún parámetro se encontraba bajo norma, por lo tanto se debe aplicar el plan propuesto a fin de dar cumplimiento a la normativa ambiental.

Zozaya en su artículo recrea para fines didácticos un ejercicio clásico de adaptación de una línea de transmisión con stub en paralelo, acompañado de dos programas escritos en GNU octave, los cuales trazan una Carta de Smith ad hoc simplificada. Jorge y colaboradores presentan en su trabajo, la síntesis de emulsiones agua en aceite en diferentes proporciones a fin de determinar la permisividad eléctrica; la conductividad eléctrica en un rango de frecuencia entre 400 KHz y 4,7 MHz; los resultados muestran que los parámetros mencionados aumentan a medida que aumenta el contenido de agua. Acevedo y Sáenz

aportan con su investigación un modelo para el comportamiento mecánico de un acero inoxidable 304 H, expuesto a elevada temperatura; el modelo permitió predecir la tenacidad al impacto del acero 304 H degradado de manera de definir la aceptación o rechazo del componente para el servicio sin requerir realizar pruebas destructivas.

Paricaguán y colaboradores plantean en su trabajo la reformulación de una pintura látex, clase A mate, sustituyendo parcialmente el dióxido de titanio por otros exténderes, resultando el asociado al silicato de aluminio con mayores ventajas en cuanto a cubrimiento, porcentaje de blancura e índice de amarillez. Nuevamente Acevedo y Sáenz con sus investigaciones nos aportan la caracterización de un acero inoxidable 304 H, determinándose que las muestras evaluadas con la menor tenacidad de impacto tienen partículas alargadas, agrupadas y muy finas, evidenciando que estos parámetros afectan la tenacidad. Sidorovas, Francisco y Ramones estudiaron la vida útil de una herramienta de corte sometida a un tratamiento criogénico en el mecanizado de piezas de acero AISI 1045. Finalmente, cerramos la edición de este número con una extensa revisión sobre los Sensores Piezoeléctricos y sus aplicaciones en el ámbito alimenticio. El uso de este tipo de sensores permite determinaciones cualitativas y cuantitativas de contaminantes en alimentos con un mínimo tiempo de análisis y una menor cantidad de reactivos químicos empleados.

Nos despedimos deseándoles paz y prosperidad para este nuevo año 2019 a todos nuestros lectores y como es costumbre en nosotros invitando muy cordialmente a publicar en nuestra Revista INGENIERÍA UC 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

Profesor *Angel Almarza, PhD*
Editor – Jefe (Actual)

Agradecida con mi Dios Todopoderoso por la oportunidad de servirle a través de nuestra Revista Ingeniería UC y agradecida con todos los colaboradores que me acompañaron a lo largo de estos años frente a la edición de nuestra Revista.

Prof.^a *Lisbeth Manganiello, PhD*
Editora – Jefe (2009 – 2018)

Reseña de Editores



Prof. *Ángel D. Almarza M.*, PhD. Editor - Jefe de la Revista Ingeniería UC a partir del 01 de octubre de 2018. Responsable de la edición del Volumen 25, Nro. 3, en conjunto con la Editora Honoraria, Dra. Lisbeth Manganiello. A la fecha impulsa el proceso de evaluación de los criterios que en términos de estructura, calidad y pertinencia científica, le permitirán a la revista conservar su posición en índices importantes y que servirán de plataforma para promover la entrada a otros índices internacionales. Así mismo, está comprometido con el establecimiento de alianzas con entes y centros de investigación a nivel nacional e internacional tendientes a garantizar el proceso de edición de la revista y su trascendencia como el principal órgano de divulgación científico y tecnológico de la Facultad de Ingeniería.

El Profesor Almarza es Ingeniero Químico egresado de la Universidad de Carabobo, Doctor en Didáctica y Organización de Instituciones Educativas, "sobresaliente cum laude" por la Universidad de Sevilla, España. Profesor Titular de la Cátedra de Computación Avanzada y de las asignaturas Análisis y Diseño de Algoritmos, Programación Estructurada y Tópicos Especiales de Programación del programa de Maestría en Matemática y Computación del cual es miembro de la comisión coordinadora, así como también Métodos Numéricos Avanzados referida al programa de Doctorado en Ingeniería, Área Cómputo Aplicado. Actualmente es el Director de Investigación y Producción Intelectual de la Facultad de Ingeniería.



Prof.^ª. *Lisbeth Manganiello de Vega*, Editora - Jefe de la Revista Ingeniería UC (2009 - 2018). Doctora en Ciencias Químicas, "sobresaliente cum laude" por la Universidad de Córdoba, España (2002). Egresada de la Facultad de Ingeniería de la Ilustre Universidad de Carabobo como Licenciada en Química. (1995). Directora de Investigación de la Facultad Ingeniería de la Universidad de Carabobo (Abril 2009 a Septiembre 2018). Entre sus aportes más sobresalientes en la Jefatura Editorial se cuentan: la implementación del Editor Profesional Latex (2009) para la transcripción

de los productos de investigación que se publican en la Revista Ingeniería UC; Procesos de cambios de formato adaptado a las más prestigiosas publicaciones a nivel internacional (journal) en presentación de portadas, cuerpo de la Revista y misceláneos (2009 - 2018). Proceso de Evaluación de la Revista por Parte del Fonacit (2010) dando como resultado la ubicación entre las tres más importantes Revistas con línea editorial en Ingeniería y Ciencias a fines, a nivel nacional. Indexación en la Web of Science de Thomson Reuters, como publicación emergente ISI (2016). Además de otros índices como: EBSCO (2016), Directory of Research Journal Indexing -DRJI (2016). Durante el año 2017 los Profesores Jesús Jiménez, Ahmad Osman y Cristóbal Vega diseñaron la plantilla para la automatización de los procesos editoriales de cada número que publica la Revista cuatrimestralmente para la conformación de su volumen anual. La Dra. Manganiello es Profesora jubilada e investigadora (activa) adscrita al Centro de Investigaciones Químicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, en el área de Química Analítica y Desarrollo de análisis instrumental (ex - PPI Nivel II). Sus áreas de trabajo: Desarrollo de nuevas metodologías para la evaluación de la calidad alimentaria y de aguas destinadas al consumo humano, implementación de sistemas de calidad en los laboratorios de investigación y desarrollo de sensores. Ha sido Profesora de la Cátedra de Química II, profesora de las asignaturas Química Ambiental y Métodos de Caracterización Ambiental del Programa de la Maestría en Ing. Ambiental y profesora del Doctorado en Ingeniería, especialidad de Química de las asignaturas métodos de caracterización ambiental y análisis instrumental. Actualmente compagina su actividad de investigadora con la de Revisora de Productos de I+D+i en el Centro Nacional de Tecnología Química, institución adscrita al Ministerio del poder popular para educación Universitaria, Ciencia y Tecnología. En la fotografía de su reseña aparece

con su esposo, el Dr. Cristóbal Vega González, miembro permanente del cuerpo editorial de la Revista. Finalmente, la Dra. Manganiello reconoce la valiosa labor del Ingeniero Francisco Ponte de la Biblioteca Central de la Universidad de Carabobo como Webmaster de la Revista Ingeniería UC.



Prof. *Francisco Arteaga Bravo*, PhD. Editor Principal desde 2003 hasta el 21 de Marzo de 2009 y Editor Honorario a partir de 2009. Durante el año 2003, inicia un proceso de reestructuración del Comité Editorial, del Comité Técnico y de Revisores de la Revista. Este proceso trajo como frutos el cambio de la periodicidad de semestral a cuatrimestral, el rediseño del formato y portada, el rediseño de la hoja de evaluación de artículos y la inclusión de las Normas de Publicación en inglés. Luego de un trabajo continuo y perseverante se logra la tan anhelada acreditación en el índice venezolano de Revistas Científicas conocido como REVENCYT, válido a partir del

número de Agosto 2003. Para el último número de ese año, correspondiente al de Diciembre 2003, la Revista ya estaba indizada también en Actualidad Iberoamericana de Chile, en IEE/INSPEC del Reino Unido, e incluida en el ULRICH's International Periodical Directory, pasando a ser clasificada como Tipo B para el Programa de Promoción al Investigador. Además, para este mismo número, se incluye al final de la Revista el Índice de Autores (Author Index) y el Índice de Materias (Subject Index), para mejorar la calidad de la presentación y el formato de revista científica. En ese mismo año, el Comité Editorial y Comité Técnico se enriquecen con investigadores invitados de otras Universidades del País y de Universidades del exterior. En el año 2004, se logra la inclusión en el Directorio de LATINDEX (México), y en el 2007, se obtiene la inclusión en el Catálogo de LATINDEX, lo que acredita a la Revista como publicación Tipo A, según el reglamento del PPI vigente hasta el momento. También en el 2007, se obtiene la inclusión en el índice REDALYC y PERIODICA, ambos de México. Además, en cuanto al formato de presentación, se incluye la información sobre el naciente Doctorado de nuestra Facultad de Ingeniería y también las cartas de aprobación de parte de todos los índices obtenidos por la Revista. El Dr. Arteaga es Ingeniero Electricista egresado de La Universidad del Zulia (LUZ), tiene una Maestría de la Universidad de Vanderbilt - USA y un Doctorado de la Universidad George Mason - USA, ambos en Ingeniería Eléctrica. Fue jefe del Departamento de Sistemas y Automática, es director del Centro de Investigación y Tecnología en Automatización, Electrónica y Control (CITAEC).



Prof. *Edilberto Guevara Pérez*, PhD. Editor Principal desde 1992 hasta 2003 y Editor Honorario a partir de 2007. Editor fundador de "La Revista Ingeniería UC" en 1992. La cual fue editada con el aporte integro de PEQUIVEN para su primer volumen en Diciembre 1992. En 1998, elaboró conjuntamente con el Decano Elio Betancourt y el Director de Investigación Prof. César Seijas, el documento constitutivo donde nombra a La Revista Ingeniería UC como el principal Órgano de Divulgación Científica y tecnológica, de la Facultad de ingeniería de la UC. En este nuevo documento constitutivo, se le asigna la responsabilidad directa de la edición

de la revista a las Direcciones de Postgrado e Investigación, con el fin de Institucionalizar la Revista.

El Dr. Guevara es Ingeniero Agrícola en Recursos Hídricos de la Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima Perú (UNALM). Maestría, Especialización y Doctorado en Alemania; Posdoctorado en Estados Unidos. Fue jefe del departamento de Ing. Hidráulica; Director de estudios para graduados de la Facultad de Ingeniería en dos oportunidades; Director Ejecutivo del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico; Director General de Postgrado de la UC; y actual Director del Centro de Investigaciones Hidrológicas y Ambientales de la UC (CIHAM-UC) y miembro de las comisiones coordinadoras de la maestría y doctorado en Ingeniería Ambiental.

Trend study: Applications of Colophony (Rosin) and its Derivatives

Natasha Tellería Mata, Samuel Villanueva*, Magaly Henríquez

Gerencia de Proyectos de Investigación, Desarrollo e innovación, Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Venezuela

Abstract.- Venezuela has large areas of caribbean pine, which are a source of chemical specialties of natural origin. Rosin, residue from the distillation of pine resin, is a mixture of diterpenic isomers, whose functionalization gives it interesting properties in the formulation of a wide range of commonly used goods, polymerization intermediates and chemical products. In order to promote the integral use of Venezuelan pine and the diversification of products from our forestry industry, a study was conducted evaluating the global trend in the application of rosin and its derivatives, by analyzing published patent documents in the period from 2013 to the first quarter of 2018. To accomplish this, the patent search platform PatentInspiration was used, applying a systematic search methodology, consisting on the design of a search equation, the application of filters by the international patent classification code, followed by the generation and analysis of patentometric indicators, finding that during the evaluated period, the most outstanding applications are the manufacture of adhesives, coatings, inks, image developers, printed circuits, welding or cutting elements, gums and pharmacy.

Keywords: rosin; caribbean pine; colophony application; trend study.

Estudio de tendencia: Aplicaciones de la Colofonia y sus derivados

Resumen.- Venezuela cuenta con grandes extensiones de Pino Caribe, que constituyen una fuente de especialidades químicas de origen natural. La colofonia, residuo de la destilación de la resina del pino, es una mezcla de isómeros diterpénicos, cuya funcionalización le confiere propiedades interesantes en la formulación de una amplia gama de bienes de uso común, intermediarios de polimerización y productos químicos. Con la finalidad de impulsar el aprovechamiento integral del pino venezolano y la diversificación de productos de nuestra industria forestal, se realizó un estudio donde se evalúa la tendencia mundial en la aplicación de la colofonia y sus derivados, mediante el análisis de los documentos de patentes publicados en el período desde el año 2013 hasta el primer cuatrimestre del 2018. Para ello se utilizó la plataforma de búsqueda de patentes PatentInspiration, aplicando una metodología de búsqueda sistemática, constituida por el diseño de una ecuación de búsqueda, la aplicación de filtros por el código de clasificación internacional de patentes, seguida de la generación y análisis de indicadores patentométricos, encontrándose que durante el período evaluado, las aplicaciones más destacadas la manufactura de adhesivos, recubrimientos, tintas, reveladores de imagen, circuitos impresos, elementos de soldadura o corte, gomas y farmacia.

Palabras claves: rosin; aplicaciones de la colofonia; pino caribe; estudio de tendencia.

Recibido: octubre 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción

La resina de pino es una fuente de compuestos terpénicos de gran importancia para el desarrollo de la industria de químicos y polímeros naturales. Químicamente se trata de una solución de colofonia (residuo no volátil) en trementina (fracción volátil). La utilización de la colofonia es muy antigua, una vez separada de la trementina, se utilizaba como

sellante e impermeabilizante, aplicación principal de este recurso para la construcción y conservación de navíos entre los siglos XIX y XX [1]. Ambas fracciones contienen moléculas que constituyen bloques de construcción para una variedad de compuestos derivados, poliméricos en su mayoría, involucrados en la producción de múltiples bienes de consumo masivo. La colofonia, componente mayoritario de la resina de pino (70 %), es una mezcla de ácidos carboxílicos tricíclicos de alto peso molecular, compuesta principalmente por los ácidos abiético y pimárico, en una variedad de isómeros [2].

*Autor para correspondencia: S. Villanueva publicacionesngpidi.cntq@gmail.com

La colofonia en su forma pura es posible utili-

zarla en una variedad de aplicaciones industriales, lo que actualmente tiene un mayor valor en la formulación de productos de consumo son sus derivados. Las características físico-químicas que le confieren la modificación química de sus centros reactivos, encuentran un registro más grande de aplicaciones en la optimización y mejoramiento del desempeño y funcionamiento de productos como pinturas y tintas de impresión, adhesivos, goma de mascar, estabilizantes de bebidas, recubrimientos de frutas, aditivos de alimentos, en la industria farmacéutica y cosmética, intermediarios y asistentes de polimerización, entre muchas otras [1, 2, 3]. A pesar de la competencia que representan sus contrapartes de origen petrolero, por su bajo costo de producción, la sustitución de productos sintéticos por productos naturales en industrias como la farmacéutica y cosmética, así como la preocupación de la industria química por la utilización de recursos renovables en un modo de producción sustentable y sostenible en el tiempo, ha incrementado la introducción de los derivados de la resina de pino en sus formulaciones. El avance en el desarrollo científico, asociado a la aplicación de los derivados de la colofonia en la industria en general no se detiene, más bien se ha visto impulsado por el desarrollo en los procesos de producción y purificación a través de la obtención de productos de mayor calidad, estabilidad y conservación de los centros reactivos para su modificación posterior [3].

El Centro Nacional de Tecnología Química ha venido impulsando el desarrollo de la industria de la resina de pino en nuestro país, a través de la gestión de proyectos de investigación orientados a la implementación de planes de resinación adecuados que permitan recolectar la resina del pino de una forma sustentable, obteniendo excelentes resultados en rendimiento y conservación de las características mecánicas y de ultra estructura de la madera del pino resinado, para su posterior uso en la manufactura de papel y madera de construcción [4, 5, 6]. La resina recolectada fue separada utilizando procesos de destilación, obteniendo colofonia como residuo del proceso, cuya incorporación en la formulación de lodos de perforación fue evaluada por PDVSA-

Intevp, arrojando resultados positivos [7]. Sin embargo, el desarrollo de la industria de la resina de pino puede tener un mayor alcance, incrementando su impacto a través del abastecimiento de resinas de colofonia modificadas a las empresas de manufactura de adhesivos, tintas de impresión, cosméticos, fármacos, entre otros. Es por esta razón, que se hace imperativa la evaluación del mercado de la colofonia y sus derivados, definiendo los requerimientos de la industria manufacturera. El presente trabajo de investigación tiene como objetivo identificar la tendencia en la aplicación de la colofonia y sus derivados.

2. Aspectos teóricos y antecedentes

2.1. Obtención de la colofonia

Su fuente principal involucra la destilación de la resina del pino obtenida por procesos de exudación, inducidos por cortes a la corteza del tronco; sin embargo, también puede extraerse con solventes orgánicos de la madera virgen o por la destilación del licor negro producto del proceso Kraft de producción de pulpa de papel [1]–[3]. La metodología de obtención de la colofonia impactará en sus características físico-químicas y en consecuencia, en la calidad del producto final. La aplicación de altas temperaturas y la exposición al oxígeno atmosférico inducen reacciones de oxidación, formando compuestos indeseables que resultan en el oscurecimiento de la coloración y la disminución de la temperatura de ablandamiento, en detrimento de la calidad y en consecuencia, de su valor comercial. Esta metodología está mostrada en la Figura 1.

La colofonia es una mezcla de ácidos orgánicos de alto peso molecular y otros materiales neutros relacionados. Los constituyentes ácidos, conocidos como ácidos resínicos, se muestra en la Figura 2, estos componen el 90% de la colofonia, son ácidos monocarboxílicos de núcleo fenantrénico alquilado [1].

La estructura molecular de los ácidos resínicos permite su modificación química a través de la funcionalización del sistema diolefínico o del grupo ácido carboxílico, llevando a la formación de diversos compuestos derivados como



(a)



(b)

Figura 1: Obtención de colofonia. (a) Recolección de la resina del Pino en las plantaciones de Uverito, Venezuela, (b) Residuo de la destilación de la Resina de Pino (colofonia).

se observa en la Figura 3. De esta forma, se obtiene un universo de productos distintos con múltiples aplicaciones industriales según su modificación, entre las que se destacan el encolado de papel, adhesivos, aglutinante de pigmentos, formadores de película, agentes estabilizantes de bebidas, recubrimientos de fármacos y frutas, emulsificantes, intermediarios de polimerización, etc. [1, 2].

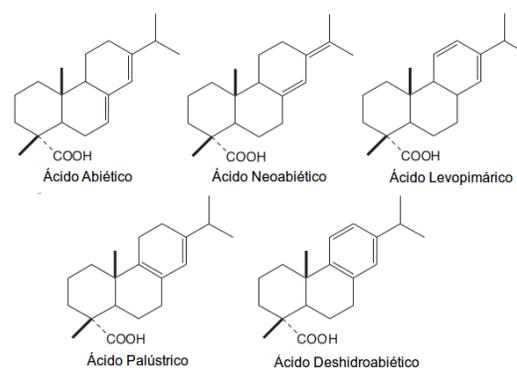


Figura 2: Ácidos resínicos presentes en la colofonia. Modificado de Silvestre y Gandini [1].

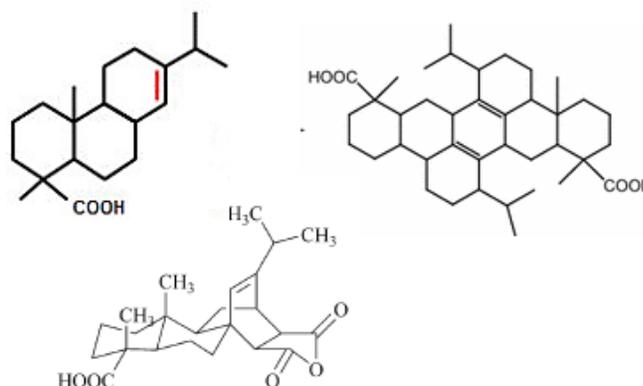


Figura 3: Algunos derivados de la colofonia [1].

2.2. Importancia de la colofonia en la industria manufacturera

La presencia del grupo ácido carboxílico en la estructura fenantrénica de los ácidos resínicos, le confiere características de solubilidad y compatibilidad, interesantes a la hora de la formulación de productos de manufactura. Es por esa razón que la colofonia y sus derivados son muy utilizados como agentes de enlace en la fabricación de adhesivos, barnices, pinturas, tintas y recubrimientos. Por otro lado, la presencia del sistema diolefínico le provee capacidades poliméricas, que pueden ser utilizadas directamente en la fabricación de compuestos formadores de película. Esta característica, combinado con la ventaja de ser un producto de origen natural, ha permitido la inclusión de algunos derivados de la colofonia en la producción de recubrimientos de fármacos y

alimentos frescos [8].

Esa estructura de doble funcionalidad polar, que se mantiene para los derivados, permite su aplicación en la fabricación de agentes impermeabilizantes para distintos sustratos, involucrando a los derivados de la colofonia en la manufactura de productos como papel encolado o circuitos eléctricos, pinturas antifouling y sellantes industriales. Esta misma característica es aprovechada en la producción de surfactantes utilizados en distintos procesos industriales, que van desde la producción de co-polímeros como el SBR, aditivos para mejorar la dispersión de pigmentos en la fabricación de tintas y pinturas, hasta agentes estabilizantes de bebidas [1, 2, 3, 8].

Por otro lado, es importante destacar la actividad biológica de los ácidos resínicos, campo que se ha venido desarrollando recientemente y que ha orientado la aplicación de estos compuestos en la fabricación principios activos de fármacos y cosméticos [1, 3, 8].

3. Metodología

Se realizó una búsqueda de publicación de patentes utilizando la plataforma *Patent Inspiration*, en su versión gratuita, la cual emplea la base de datos DOCDB® de la Oficina Europea de Patentes (EPO). La estrategia de búsqueda se desarrolló en cuatro etapas

1. construcción de la ecuación de búsqueda,
2. aplicación de filtros,
3. evaluación de la pertinencia de las patentes y
4. análisis patentométrico.

3.1. Diseño de la Ecuación de Búsqueda

Se diseñó una ecuación de búsqueda que permitiera ubicar palabras clave relacionadas con la colofonia y los ácidos abiéticos que la constituyen, que pueden ser modificados químicamente formando derivados, conectadas a través de operadores booleanos que garantizaran la ubicación de cualquiera de esos términos en el texto de las publicaciones.

3.2. Procedimiento de búsqueda de patentes otorgadas en el periodo de enero 2013 a abril 2018

Con la finalidad de ubicar las patentes en las que la colofonia se utilizaba como ingrediente en la formulación de otros productos, se diseñó una estrategia de búsqueda compuesta por distintos filtros

- a) se acotó la búsqueda al campo abstract;
- b) se excluyeron las patentes que incluyeran los códigos IPC C09F1/00, CPC C08L93/00 y CPC C08G63/00, cuya descripción se muestra en la Tabla 1;
- c) se acotó la búsqueda a 1 patente por familia y
- d) se determinó un rango temporal para solicitudes otorgadas desde 01/01/2013 hasta el 30/04/2018.

La búsqueda arrojó un total de 7.893 publicaciones de patentes, las cuales fueron analizadas por la misma plataforma para su evaluación patentométrica. De esta forma se generaron indicadores como cantidad de patentes publicadas en función del año de publicación, aplicante y código de clasificación de patente (ICP o CPC).

4. Resultados y discusión

Tendencia de patentamiento en el uso de la colofonia y sus derivados

Está definido como *patentamiento* al conjunto de actividades de solicitudes, publicación, registro y otorgamiento de varias patentes.

4.1. Actividad de publicación de patentes

La Figura 4 muestra la actividad en la publicación de patentes que involucran el uso de la colofonia o cualquiera de sus derivados, actividad que refleja una tendencia de crecimiento sostenido entre 2013 – 2017, producto del renovado interés que ha demostrado la industria por la utilización de materias primas provenientes de recursos naturales renovables, con una orientación hacia el aprovechamiento sostenible de los mismos.

Tabla 1: Descripción de los códigos de patentes utilizados en la estrategia de búsqueda

Clasificación de Patente	Código	Descripción
Clasificación Internacional de Patentes (International Patent Classification, IPC)	C09F1/00	Obtención, purificación o modificación química de resinas naturales, p. oleo-resinas
Clasificación Cooperativa de Patentes (Cooperative Patent Classification, CPC)	C08L93/00	Composiciones de resinas naturales; Composiciones de derivados de las mismas
Clasificación Cooperativa de Patentes (Cooperative Patente Classification, CPC)	C08G63/00	Compuestos macromoleculares obtenidos por reacciones que forman un enlace de éster carboxílico en la cadena principal de la macromolécula

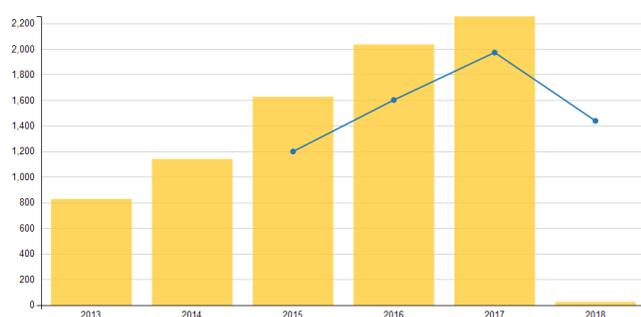


Figura 4: Actividad de publicación de patentes por año.

Por otro lado, el avance tecnológico que involucra el tratamiento de la resina de pino para la obtención de colofonia de mayor calidad y de sus subsecuentes modificaciones químicas, dando lugar a compuestos con un mejor desempeño industrial, le dio marcadas ventajas sobre sus competidores más cercanos y menos costosos, representado este hecho por las resinas hidrocarbúricas [1]. Esto le permitió superar la barrera de la ventaja económica, incrementando así su aplicación en la formulación de productos de alto rendimiento.

El crecimiento ha sido sostenido desde año 2013 hasta el 2017, registrándose un máximo de publicaciones de patentes en ese último período, el cual coincide con una disminución en los precios de la colofonia de goma sin modificar, la Figura 5 muestra esta tendencia.

En el año 2018 ocurrió una clara contracción en



Figura 5: Variación del precio y volumen de exportación de la Colofonia

la tendencia que se venía registrando desde el año 2013. Para el primer cuatrimestre del año en curso, se esperaba la publicación de aproximadamente 328 patentes, donde se involucrara a la colofonia o sus derivados en la formulación de productos, sin embargo, sólo se registraron 25 publicaciones. A pesar de que se evidencia un aumento en el precio de exportación de la colofonia, este no es tan significativo como para impactar de forma importante en la actividad de publicación de patentes. Por otro lado, más adelante veremos el impacto del desarrollo de innovaciones general de las industrias que agrupan la aplicación de la colofonia y sus derivados, en la contracción registrada

4.2. Aplicaciones industriales de la colofonia y sus derivados

El análisis de patentes en función del Código Comercial de Patente (CPC, por sus siglas en inglés) permitió clasificar y agrupar las publicaciones según su utilización en la formulación de productos de consumo.



Figura 6: Tendencias de patentamiento en la utilización de la colofonia y sus derivados en la formulación de productos de diversas industrias de manufactura

Entre las principales aplicaciones de estos compuestos, resalta su utilización en la manufactura de adhesivos, recubrimientos, gomas, agentes reveladores y tintas, como mercados principales como se muestra en la Figura 6. El desempeño de los derivados de la colofonia en la formulación de estos productos se ha visto mejorado gracias a la obtención de compuestos cada vez más estables y con colores más claros, impartiendo una mejor adhesividad, capacidad de transferencia, humectación, entre otras.

Entre los adhesivos, resalta su aplicación como agente de pegajosidad en la manufactura de estos productos de características de curado termofusible y de presión [9]– [13]. En el área de manufactura de recubrimientos, destacan las formulaciones anti-incrustantes, importantes en la fabricación de barcos y pinturas para automóviles para su preservación en ambientes marinos [14]–[20].

El área de reveladores involucra la utilización de los derivados de la colofonia como agente aglu-

tinante en la manufactura de tóner y reveladores electrostático de imágenes [21]–[26]. Mientras que, en la industria de tintas se observa su aplicación en manufactura de tintas de impresión y de escritura directa con bolígrafo. El mayor desarrollo lo llevan las tintas de impresión, donde resaltan las utilizadas en la tecnología offset, inkjet y huecograbado [27]–[31].

El área de gomas, involucra la utilización de los derivados de la colofonia como asistente en la copolimerización del SBR para la manufactura de caucho sintético y como aditivo en la manufactura de la correa interior de neumáticos que tiene como función prevenir la difusión gradual de aire a través de la estructura del caucho. También han sido utilizados en la manufactura de gomas de cloropreno para la industria textil y de calzado, así como en la producción de otros tipos de goma con fines industriales como cintas transportadoras [32]–[36].

Además de estos mercados históricos para la colofonia, también se evidencian otras aplicaciones que reflejan las amplias propiedades de los químicos del pino y que proyectan favorablemente el aprovechamiento del recurso natural renovable en el futuro cercano.

Dentro de las Tecnologías para el manejo de desechos sólidos, la colofonia y sus derivados están involucrados en la utilización del fosfoyeso para la elaboración de materiales de construcción. Su capacidad para aumentar la adhesividad específica, además de formar una capa aislante e impermeable, son características interesantes para su inclusión en la formulación de materiales de construcción como bloques, vigas y morteros. Por otro lado, la estructura molecular de los ácidos resínicos, en los que coexisten un grupo orgánico polar como el ácido carboxílico, junto con un cuerpo apolar como el esqueleto fenantrénico, le confiere excelentes propiedades de compatibilidad con una amplia gama de polímeros y solventes, por lo que se ha venido utilizando en el procesos de extrusión para la recuperación de caucho y neumáticos usados [37]–[41].

En el área de cosméticos y productos farmacéuticos, los compuestos resínicos están siendo utilizados para la elaboración de parches medicinales y

dispositivos de dosificación transdérmica. Por otro lado, la investigación de la actividad biológica ha llevado al patentamiento de compuestos biocidas y anti-edad.

En la clasificación Varillas, electrodos y materiales para soldadura o corte, se incluyen los flujos o fundentes de soldadura para componentes electrónicos, productos que limpian y preparan las superficies para soldar al tiempo que evitan la oxidación durante el proceso de soldadura. El flujo de soldadura elimina el material que inhibe la adhesión uniéndose a las impurezas y levantándolas. Estas pastas pueden venir incluidas en el núcleo del alambre de soldadura, o como un producto aparte para su aplicación durante el proceso [42]–[46].

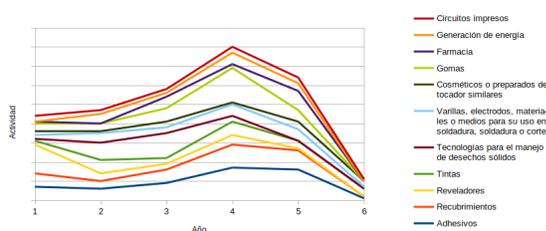


Figura 7: Actividad de publicación de patentes por año, en función del área de manufactura

Si evaluamos la actividad en publicación de patentes en cada área por año tal y como se presenta en la Figura 7, podemos observar que del año 2013 al 2015 la aplicación de los derivados de la colofonia presentaba un incremento lento. Sin embargo, entre los años 2016 y 2017, se evidencia un aumento más pronunciado como consecuencia de la disminución de los precios en los puertos del mayor exportador de colofonia sin modificar (China). Esto impactó favorablemente, llevando al desarrollo de nuevos compuestos con características de desempeño mejoradas y la inclusión de la colofonia y sus derivados en una mayor cantidad de formulaciones de bienes de consumo.

La actividad de publicación total de patentes en el área de adhesivos se muestra en la Figura 8, donde se evidencia un comportamiento estable

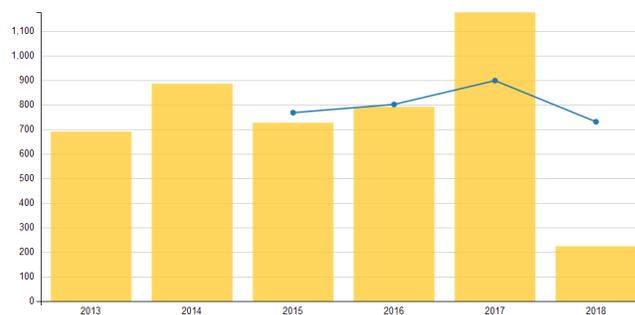


Figura 8: Actividad de patentamiento general para el área de adhesivos

en los primeros 4 años, hasta que se alcanza un incremento de casi el 50 % en el año 2017.

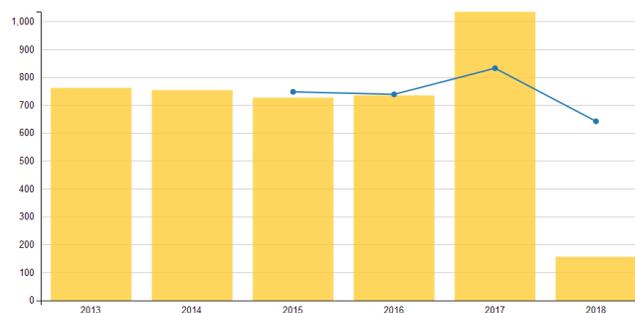


Figura 9: Actividad de patentamiento general para el área de gomas

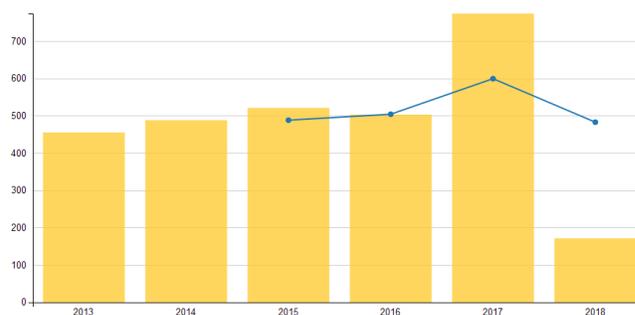


Figura 10: Actividad de patentamiento general para el área de tintas

El comportamiento patentario total se repite para las áreas de manufactura de gomas y tintas, como se evidencia en las Figuras 9 y 10, donde se

evidencia un detrimento en la publicación total de patentes con respecto al área de adhesivos. Específicamente, el área de tintas se ha visto impactada por la tendencia mundial de disminución de generación de documentos impresos en las industrias de publicidad, comunicacional, edición de libros, revistas, fotografías; motivado por la sustitución de estos productos por documentos digitales, que se traducen en una disminución importante en el costo y mayor disponibilidad.

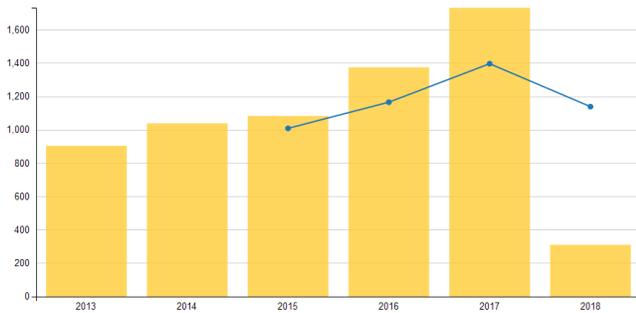


Figura 11: Actividad de patentamiento general para el área de recubrimientos

El área de recubrimientos, como se muestra en la Figura 11, registra un incremento sostenido desde el año 2014, alcanzando un pico mayor a los observados en las tres áreas de manufactura analizadas anteriormente, lo que se traduce en un mayor interés en esta aplicación de acuerdo a un incremento de aproximadamente 500 publicaciones de patentes.

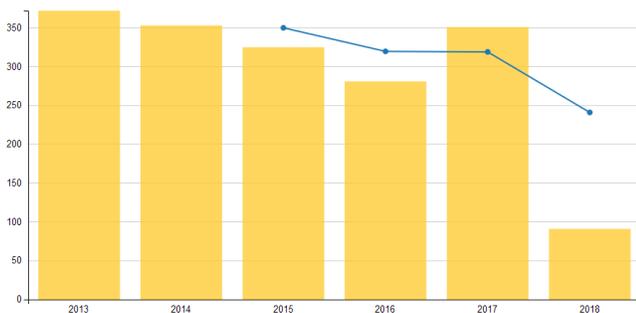


Figura 12: Actividad de patentamiento general para el área de reveladores

En contraste, la actividad de patentamiento del área de reveladores, mostrada en la Figura 12, registró una disminución continua desde el año 2013. Este comportamiento responde, al igual que el área de tintas, a un interés mundial en la reducción de productos impresos, motivados a las razones anteriormente expuestas.

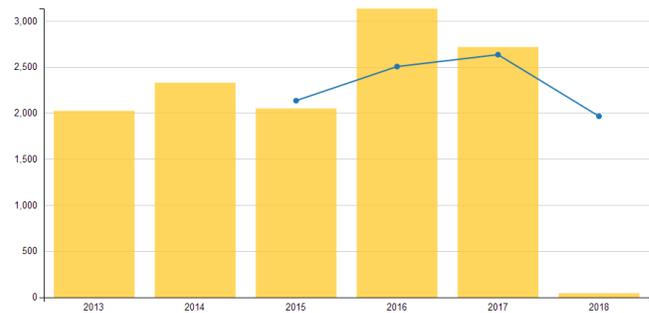


Figura 13: Actividad de patentamiento general para el área de manejo de desechos sólidos

El área de manejo de desechos sólidos es la de mayor impacto, en función de la cantidad de publicaciones de patentes, como se muestra en la Figura 13, superando por más del doble al área de recubrimientos, en un comportamiento neto de crecimiento. Esta tendencia responde al interés mundial en la recuperación de materiales residuales de diferentes procesos productivos, promoviendo la implementación de la economía circular mediante la valorización de residuos.

Cuando se evalúa la actividad anual de publicación de patentes total de las 6 áreas de manufactura, adhesivos, recubrimientos, gomas, reveladores, tintas y desechos sólidos, con mayor impacto en la aplicación de los compuestos de colofonia como lo presenta la Figura 7, se evidencia una contracción en todas ellas para el año 2018. Incluso, el análisis cuatrimestral evidencia que la publicación de patentes en el primer período del año en curso, estuvo por debajo de la tendencia esperada según el comportamiento en el año 2017, en todas las áreas de manufactura estudiadas. Este comportamiento tuvo un impacto directo en la publicación de patentes que incluyan a la colofonia o sus derivados para cada una de las industrias representadas por esas áreas, es decir,

el comportamiento presentado en la Figura 7 se debe al comportamiento en la actividad de patentamiento total de cada una de las áreas de manufactura, mostradas en las Figuras 8 – 13, donde la contracción e incremento en la publicación de patentes responde, no a un evento inherente a la utilización de la colofonia, sino más bien, a la tendencia general del área de manufactura. Esta tendencia explicaría de igual forma, la tendencia en la actividad de patentamiento general en la aplicación de la colofonia y sus derivados, presentada en la Figura 4.

4.3. Países líderes en la publicación de patentes

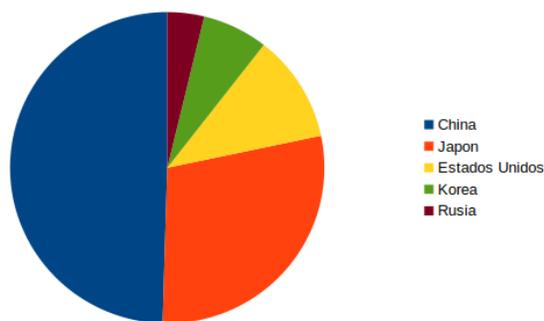


Figura 14: Actividad de publicación de patentes por país

La publicación de patentes se concentra principalmente en China, Japón y Estados Unidos, como se muestra en la Figura 14.

China es el principal país productor de resina de pino a nivel mundial, cuyas exportaciones de colofonia representan el 48% de la totalidad del intercambio internacional [3]. Por lo tanto, es la sede un gran número de empresas manufactureras de colofonia y sus derivados, principales interesados en el desarrollo científico y generación de innovaciones en el área. Además, la disponibilidad de la materia prima sumado al avance tecnológico que caracteriza al parque industrial de ese país, constituyen en una gran ventaja para el desarrollo de resinas con diferentes aplicaciones en la industria.

Estados Unidos es otro país tradicionalmente productor de resina de pino y colofonia, registrando

un auge a mediados del siglo XIX y principios del siglo XX en la producción, así como en el desarrollo científico involucrado en la resinación, obtención y posterior modificación química de la trementina y colofonia de goma. Actualmente ha sido sustituida casi totalmente por la obtención de químicos del pino provenientes de la producción de papel, como lo son el Tall Oil Crudo, Ácidos grasos de Tall Oil (TOFA, por sus siglas en inglés), y la Trementina y Colofonia de Tall Oil [3]; debido principalmente a los altos costos de mano de obra involucrados en el proceso de resinación de los pinos en comparación con el proceso completamente industrializado para la separación de químicos del pino en la industria del papel. Sin embargo, los derivados de la colofonia de goma son ampliamente utilizados por las empresas manufactureras de adhesivos, tintas, pinturas y recubrimientos del país, debido a las características químicas y físicas únicas de estos compuestos, que los hacen tan atractivos para estas industrias que se encuentran en constante crecimiento. Por lo tanto, Estados Unidos alberga una cantidad importante de empresas dedicadas a la modificación de colofonia de goma de origen chino, para surtir a la industria local e internacional de estas materias primas, utilizadas en la formulación de productos de especialidades químicas con altos niveles de calidad y rendimiento.

Por otro lado, el gobierno Japonés ha venido impulsando la sustitución de materias primas sintéticas por sus contrapartes de origen natural, a través de la implementación de la “Estrategia Global de Biomasa de Nipón” [47]. En la que, entre otras cosas, se incentiva a las empresas manufactureras a la utilización de materias primas provenientes de recursos naturales renovables, en el diseño de productos con una filosofía de responsabilidad ambiental. La cercanía con China le permite disponer de la materia prima fácilmente, por lo que varias empresas japonesas se han especializado en la modificación de la colofonia para el diseño de resinas con características químicas interesantes y que pueden ser utilizados en la formulación de productos a partir de materias primas de biomasa, que encuentran gran interés en la industria manufacturera japonesa por el

incentivo mencionado.

Otros países que resaltan en la publicación de patentes son Rusia y Korea, cuyo rápido crecimiento industrial y la mejora de los estilos de vida de estos países han llevado a una creciente demanda de productos de calidad superior de las industrias de uso final, a saber, automoción y construcción. Esto ha derivado en el desarrollo de productos químicos especializados que encuentran en la colofonia, propiedades de desempeño importantes para estas industrias en constante crecimiento.

4.4. Compañías aplicantes líderes

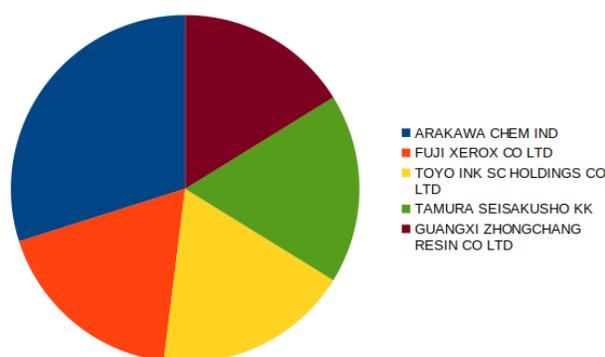


Figura 15: Compañías aplicantes líderes en la publicación de patentes

La Figura 15 muestra que las principales compañías aplicantes en el área en estudio son de origen asiático. A pesar de que China es el país con mayor número de patentes publicadas en el área, las compañías más importantes están ubicadas en Japón. Esto es como consecuencia del interés del gobierno japonés en la implementación de la “Estrategia Global de Biomasa de Nipón” [47].

La compañía con una mayor cantidad de publicaciones de patentes en los últimos 5 años, es ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. La sede principal está ubicada en Japón y cuenta con una trayectoria de procesamiento y modificación de colofonia desde su establecimiento en el año 1876. Ésta ha evolucionado hasta alcanzar el establecimiento de bases manufactureras en China, Taiwan, Tailandia, Alemania y Estados Unidos. Fabrican materiales intermedios para uso industrial

bajo cuatro líneas de producción: Químicos para producción de papel, Productos químicos de revestimiento y Materiales adhesivos (resinas para tintas, adhesivos de uso común y sensibles a la presión), y Materiales funcionales en el área de Materiales electrónicos (agentes de limpieza y sistemas para componentes electrónicos, soldadura aplicable a esos componentes y materiales de revestimiento para dispositivos). Trabaja con materia prima de origen Chino y controlan más de la mitad de la importación de colofonia en Japón. Arakawa Chemical desarrolló la primera colofonia casi incolora y transparente del mundo. Debido a que las cantidades de impurezas son muy pequeñas en comparación con la colofonia normal, ésta se usa como componente adherente en aplicaciones médicas.

La compañía de manufactura de dispositivos y consumibles para reproducción en papel FUJI XEROX CO., LTD, tuvo un aporte importante en la publicación de patentes que involucran derivados de la colofonia en la manufactura de tóner en el año 2013. A pesar de haber disminuido en los años posteriores, la actividad se mantuvo hasta el 2017, año en el que la gerencia general de la compañía fue reemplazada. Esto evidencia que la nueva administración no tiene como prioridad la utilización de materias primas renovables dentro de su política de investigación y desarrollo de nuevos productos. Sin embargo, es importante destacar cómo este comportamiento no es representativo de la industria de materiales reveladores de imagen en general (Figura 9), la tendencia de patentamiento en esta área disminuyó, pero se mantuvo en una cierta estabilidad.

La empresa TOYO INC SC HOLDINGS CO., LTD, se dedica a la manufactura de colorantes y materiales funcionales, polímeros y recubrimientos, impresión e información, y negocios relacionados con materiales de empaque en Japón e internacionalmente. Es una empresa comprometida con el desarrollo de productos ambientalmente conscientes, en atención a la “Estrategia Global de biomasa de Japón” impulsada por ese país a partir del año 2002. Para ello se basa en una filosofía de desarrollo de tres líneas

1. Libre de VOC, no fósil, bajo en VOC (desarrollo de tintas base acuosa);
2. Ahorro de energía y conservación de recursos (tintas libres de tolueno y recuperación de los solventes) y
3. Utilización de ingredientes naturales (tintas y adhesivos utilizando biomasa).

Así, se pueden encontrar en el portafolio de productos de biomasa certificados, resinas de derivados de colofonia con aplicación en la manufactura de adhesivos termofusibles sensibles a la presión, utilizados para el etiquetado envolvente de botellas PET; y tintas para impresión Offset, Heat-Seat y de curación UV, implementadas en la impresión de revistas, folletos, catálogos, etc.

TAMURA SEISAKUSHO KK (Tamura Corp.) es una empresa que se dedica a la manufactura de componentes electrónicos, químicos para electrónicos y sistemas FA, y equipos de información. El Grupo Tamura tradicionalmente ha certificado productos que contribuyen a la reducción de la carga ambiental como “productos de diseño ecológico” (evaluados por los propios estándares de evaluación de la compañía). Luego se establecieron e introdujeron estándares de evaluación ambiental jerárquica para productos, y en octubre de 2010, comenzaron a aplicar estos nuevos estándares para certificar productos especialmente superiores como “productos de diseño ecológico de primer nivel”. Esta filosofía de desarrollo tecnológico favoreció la utilización de los derivados de colofonia en la formulación de flujos de soldadura adecuados para la manufactura de componentes y equipos electrónicos.

Guangxi Zhongchang Resin Co., Ltd, antiguamente conocida como Wuzhou Zhongchang Resin Co., Ltd, es una empresa especializada en el diseño, producción, procesamiento y comercialización de derivados de colofonia modificada (ésteres, resinas maleicas, resinas fenólicas, etc.), ampliamente utilizados para la producción de adhesivos, tinta, pintura y recubrimientos, fabricación de papel, plástico, flujo electrónico, pintura al óleo, EVA, caucho sintético, entre otros. Fue establecida en el año 2003 y está ubicada en la ciudad de Wuzhou, China. Esta ciudad se encuentra en la provincia de

Guangxi, la cual cuenta con grandes extensiones de plantaciones de pino y por lo tanto, es el centro productor de resina de pino del país.

5. Conclusiones

Durante el período 01/2013 – 04/2018, se registraron 7.839 innovaciones que involucran a la colofonia o cualquiera de sus derivados en la formulación de productos de consumo. Las industrias que destacan en la aplicación de estos compuestos son la de adhesivos, recubrimientos, tintas, reveladores de imagen, circuitos impresos, elementos de soldadura o corte, gomas, farmacia y circuitos impresos. La actividad de publicación de patentes mantuvo una tendencia en crecimiento hasta el 2017, como consecuencia de tres factores principales: disminución de los precios de la colofonia, aplicación de políticas hacia la utilización de biomasa en la manufactura de bienes de consumo y crecimiento de las industrias manufactureras consumidoras de los derivados de la colofonia.

En cuanto a la ubicación geográfica de los centros innovadores podemos identificar a China, Japón y Estados Unidos como los países líderes. Los aplicantes con mayor número de publicación de patentes son de origen asiático. Entre los 5 primeros se identifican cuatro (04) empresas japonesas (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD; XEROX CO., LTD; TOYO INC SC HOLDINGS CO., LTD y TAMURA SEISAKUSHO KK (Tamura Corp.)) y una (01) empresa radicada en China (Guangxi Zhongchang Resin Co., Ltd).

6. Referencias

- [1] Armando Silvestre and Alessandro Gandini. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Sources*, chapter Rosin: Major Sources, Properties and Applications, pages 67–88. Elsevier, Oxford, Reino Unido, 2008.
- [2] Sukumar Maiti, Sabyasachi Sinha Ray, and Achintya K. Kundu. Rosin: A renewable resource for polymers and polymer chemicals. *Progress in Polymer Science*, 14(3):297–338, 1989.
- [3] Smita Bhatia. Global impact of the modern pine chemical industry. Informe técnico, Lakshmikumaran & Sridharan, Pine Chemicals Association, Fernandina Beach, FL, USA, 2016.

- [4] Laboratorio Nacional de Productos Forestales, Universidad de Los Andes. Propiedades físicas y mecánicas para la especie pinus caribbea var. hondurensis, de 25 años de edad provenientes de Maderas del Orinoco, Estado Monagas. Informe técnico, Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Vernezuella, 2016.
- [5] Laboratorio Nacional de Productos Forestales, Universidad de Los Andes. Trabajabilidad de madera de pino (*Pinus caribaea* Var. *Hondurensis*) resinado y no resinado proveniente de las plantaciones de 25 años de edad (Uverito, Monagas). Informe técnico, Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Vernezuella, 2016.
- [6] Laboratorio Nacional de Productos Forestales, Universidad de Los Andes. Anatomía comparativa de la madera de pino (*Pinus caribaea* var. *Hondurensis*), resinado y no resinado, proveniente de plantaciones de 25 años de edad (Uverito, Monagas). Informe técnico, Centro Nacional de Tecnología Química., Caracas, Vernezuella, 2016.
- [7] Intevp. Desarrollo de formulaciones óptimas de surfactantes provenientes de la resina cruda de pino caribe para aplicaciones de recuperación mejorada de crudos de la faja, reducción de la viscosidad de crudos pesados y extrapesados y lodos de perforación. Informe técnico, PDVSA, Caracas, Vernezuella, 2016.
- [8] H. Panda. *Handbook on Oleoresin and Pine Chemicals (Rosin, Terpene Derivatives, Tall Oil, Resin & Dimer Acids)*. Asia Pacific Business Press Inc., Delhi, India, 2008.
- [9] M. Kono, H. Abe, T. Tanatsugu, and K. Sasakura. WO2017094372A1, Tackifier resin and pressure-sensitive adhesive composition, 2017. Organización Mundial de Propiedad Intelectual.
- [10] Y. Ishikawa, T. Toda, Y. Ishido, and A. Oguri. WO2017073722A1, Double-sided pressure-sensitive adhesive tape, 2017. Organización Mundial de Propiedad Intelectual.
- [11] T. Pernecker, C. Holmes, and L. Quinlan. US2016122607A1, Rosin ester tackifiers for pressure-sensitive adhesives, 2016. Oficina de Patentes de los Estados Unidos.
- [12] N. Yamada and T. Uchida. US2016186015A1, Pressure-sensitive adhesive transfer tape and transferring implement, 2016. Oficina de Patentes de Japón.
- [13] K. Fujimaru and T. Nonaka. US2015315436A1, Adhesive agent, adhesive film, and semiconductor device and method for manufacturing same, 2015. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [14] H. Tanaka and J. Nimoto. WO2017094767A1, Antifouling composite coating film, antifouling substrate, and method for manufacturing antifouling substrate, 2017. Organización Mundial de Propiedad Intelectual.
- [15] H. Tanaka and J. Nimoto. WO2017094768A1, Antifouling coating composition, antifouling coating film, antifouling base, and method of manufacturing antifouling base, 2017. Organización Mundial de Propiedad Intelectual.
- [16] J. Nimoto and S. Harada. WO2017022661A1, Antifouling coating material composition, antifouling coating film, antifouling substrate, rosin compound for antifouling coating material composition, and method for manufacturing antifouling coating material composition, 2017. Organización Mundial de Propiedad Intelectual.
- [17] A. Esmurziev and R. Helberg. EP3078715A1, Antifouling composition, 2016. Organización Europea de Patentes.
- [18] T. Miyamoto and N. Shinozawa. WO2015019750A1, Poly(lactic acid) resin, poly(lactic acid) resin composition, and ship bottom paint, 2015. Organización Mundial de Propiedad Intelectual.
- [19] S. Olsen and D. Moller-Yebra. US2014242403A1, Self-polishing antifouling paint composition comprising solid particles of entrapped or encapsulated rosin constituents, 2014. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [20] J. Tofte and Henrik. US2013209389A1, Loaded gel particles for anti-fouling compositions, 2013. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [21] Sacripante G. and R. Vereguin. US2015315436A1, Toner compositions and processes, 2016. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [22] K. Zhou and G. Sacripante. US2016349642A1, Low fixing temperature sustainable toner, 2015. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [23] H. Ninuma and T. Kanamura. US2016179023A1, Film-forming toner, 2016. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [24] Y. Sato and N. Kamatani. US2015232604A1, Polymerized rosin compound and production method therefor, 2015. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [25] S. Chonan and S. Yamasaki. US2014106271A1, Polyester for toner, electrostatic-image developing toner, electrostatic-image developer, toner cartridge, process cartridge, image-forming apparatus, and image-forming method, 2015. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [26] K. Zhou and R. Carlini. US2013337377A1, Toners with improved dielectric loss, 2013. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [27] S. Sakurada and S. Tanaka. EP3300917A1, Image recording method, and transfer assisting liquid and liquid set used therefor, 2018. Organización Europea de Patentes.
- [28] Y. Ohashi and H. Hisada. EP3279276A1, Resin for ink, and ink, 2018. Organización Europea de Patentes.
- [29] H. Takemoto and K. Isobe. EP3263660A1, Inkjet ink, 2018. Organización Europea de Patentes.
- [30] T. Kitaguchi and T. Asou. WO2017043301A1, Metal-powder-pigment ink composition for oil-based marking pen, 2017. Organización Mundial de Propiedad

- Intelectual.
- [31] N. Nichimura. US2016369117A1, Aqueous inkjet pigment dispersion, method for producing same, and aqueous inkjet ink, 2016. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [32] L. Sun and M. Olechnowicz. US2018037729A1, Drag reducing composition, 2018. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [33] T. Kimura. US2016376426A1, Rubber composition and tire, 2016. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [34] J. Chenchy and G. Buisman. US2016251503A1, Additives for rubber compositions, 2016. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [35] T. Ogi and L. Zhou. US2016208074A1, Agglomerated silica, rubber composition, tire, producing method of agglomerated silica, and producing method of rubber composition, 2016. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [36] D. Sato. US2013030102A1, Tire rubber composition and pneumatic tire, 2013. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [37] J. Chang. WO2016052968A1, Environmentally friendly paper tube for packaging ammunition, 2016. Organización Mundial de la Propiedad Intelectual.
- [38] F. Wei. CN105314925A, Green energy-saving heat preservation material and preparing method thereof, 2016. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.
- [39] H. Wang. CN105036644A, Rosin-efficient water-reducing concrete pile, and preparation method therefor, 2015. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.
- [40] C. Wu. CN104987007A, Aerated bricks made of waste phosphorus slag, 2015. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.
- [41] E. Huang. CN104926228A, Compression-resistant and easily-demoulded plant fibers cement composite batten and manufacturing method thereof, 2015. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.
- [42] M. Morales and L. Radzilowski. US2018063967A1, Interconnections formed with conductive traces applied onto substrates having low softening temperatures, 2018. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [43] M. Kakuishi and K. Minegishi. US2017355042A1, Tire rubber composition and pneumatic tire, 2017. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [44] D. Ichikawa and R. Izumi. US2017282304A1, Solder composition and electronic board, 2017. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [45] R. Sidhu and M. Renavikar. US2014175160A1, Solder paste material technology for elimination of high warpage surface mount assembly defects, 2014. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [46] R. Sihdu and M. Dudek. US2014084461A1, Flux materials for heated solder placement and associated techniques and configurations, 2014. Oficina de Patentes de Estados Unidos.
- [47] Christopher M. Dent. *Renewable Energy in East Asia: Towards a New developmentalism*. Taylor & Francis, Routledge, 2nd edition, 2016.

Impact toughness of the duplex stainless steel SAF 2304, with heating between 1100°C y 1300°C

Laura Sáenz^{*,a}, Edwin Patiño^b

^aUniversidad de las Fuerzas Armadas ESPE Sangolquí- Ecuador.

^bEscuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.

Abstract.- In the present investigation the impact toughness of a SAF 2304 duplex stainless steel, subjected to heating between 1100°C and 1300°C during a time of 30 minutes, was evaluated. The working conditions were, original condition, heating at 1100 °C, 1200 °C and 1300 °C for 30 min respectively. After the heat treatment to the tensile and impact specimens, the mechanical tests of tension, impact and hardness were carried out. The samples prepared metallographically were observed by the optical microscope (MO) and scanning electron microscope (SEM). It was observed the presence of inclusions with high proportion of aluminum, chromium, among others. From the Vickers microhardness test, an increase in microhardness was observed in the ferrite phase in the three conditions applied to the heat treatment compared to the original condition. For the austenite phase there is an increase of micro hardness Vickers for the conditions of 1100 °C and 1200 °C compared to the original condition while at 1300 °C it reduced with respect to the original condition. It was determined that there is a slight decrease in the impact toughness at 1100 °C and 1200 °C compared to the original condition while at 1300 °C a small recovery of its capacity to absorbed energy is carried out.

Keywords: duplex stainless steel SAF 2304; heating; impact toughness; microhardenes; mechanical behavior.

Tenacidad de impacto de un acero inoxidable dúplex SAF-2304, con calentamientos entre 1100°C y 1300°C

Resumen.- En la presente investigación se evaluó la tenacidad de impacto de un acero inoxidable dúplex SAF 2304, sometido a calentamientos comprendidos entre 1100°C y 1300°C durante un tiempo de permanencia en el horno de 30 min. Las condiciones de trabajo fueron, condición original, calentamientos a 1100°C, 1200°C y 1300°C por 30 min respectivamente. Luego de efectuado el tratamiento térmico a las probetas de tracción e impacto se realizaron los ensayos mecánicos de tracción, impacto y dureza. Las muestras preparadas metalográficamente se observaron mediante el microscopio óptico (MO) y microscopio electrónico de barrido (MEB). Se observó la presencia de inclusiones con alta proporción de aluminio, cromo, entre otras. Del ensayo de microdureza Vickers, se observó en la fase ferrita ocurre un incremento en la microdureza en las tres condiciones aplicadas el tratamiento térmico comparado con la condición original. Para la fase austenita hay un incremento de micro dureza Vickers para las condiciones de 1100°C y 1200°C comparados con la condición original mientras que en 1300°C decae respecto a la condición original. Se determinó que hay una leve disminución de la tenacidad de impacto a 1100°C y 1200°C comparándola con la condición original mientras que a 1300°C se efectúa una pequeña recuperación de su capacidad de absorber energía.

Palabras claves: acero inoxidable dúplex SAF 2304; calentamiento; tenacidad de impacto; microdureza; comportamiento mecánico.

Recibido: marzo 2018

Aceptado: octubre 2018

1. Introducción

Los aceros dúplex se han convertido en aleaciones de uso creciente en la industria química y del gas, así como las industrias derivadas del petróleo, y en general donde se trabajen con fluidos y ambientes corrosivos. Estos aceros se desarrollaron a fin de conseguir una mayor resistencia a la corrosión en medios ricos en

* Autor para correspondencia:

Correo-e: lasaenz@espe.edu.ec (Laura Sáenz)

cloruros, como el agua de mar y en ambientes con altos contenidos de sulfuros, características que les confiere una gran aplicabilidad en la industria petrolera y química. Por este motivo y debido al acelerado crecimiento industrial, resulta de gran importancia e interés conocer los estudios realizados a estos aceros. Para de este modo tener una información detallada sobre su comportamiento y propiedades mecánicas en distintas condiciones de trabajo y de esta manera fomentar su aplicación en todos los campos de la industria en los que sus excelentes propiedades le confieren grandes beneficios respecto a otros aceros inoxidables [1, 2].

El acero inoxidable ha llegado a situarse dentro de la industria moderna como un material básico para los procesos productivos y aplicaciones industriales. Su alto grado de resistencia, durabilidad así como la excelente estabilidad lo han convertido en un elemento indispensable, pero es sin duda su resistencia a la corrosión lo que lo ha dotado de una situación privilegiada en los industrias química, petroquímica y gas, en las cuales ofrecen una elevada resistencia a la corrosión y excelentes propiedades mecánicas así como un bajo costo de mantenimiento, también en las industria de alimentos, bebidas y en la industria farmacéutica, ya que proveen al producto excelentes condiciones de higiene y duración a largo plazo permaneciendo casi inalterables en el tiempo [1, 2].

Los aceros inoxidables se caracterizan principalmente por su resistencia a la corrosión, elevada resistencia y ductilidad, y elevado contenido de cromo. Se llaman inoxidables porque el Cr es un metal reactivo y se combina con el oxígeno (aire) o en cualquier otra condición oxidante para formar una película forman una película delgada y dura muy adherente de óxido de cromo (Cr_2O_3) u óxido de níquel (Ni_2O_3), que protege al metal contra el ataque de sustancias químicas y la corrosión (pasivación). Esta película protectora se vuelve a formar en caso de que se raye la superficie. Para que ocurra la pasivación, el contenido mínimo de cromo debe ser 10 a 12 % por peso [3].

Para aumentar la resistencia a la corrosión el cromo puede aumentarse y pueden añadirse otros elementos tales como níquel o molibdeno. El grado

de impenetrabilidad de la capa de óxido en ciertos ambientes depende no sólo de la composición de la aleación, sino también en el medio específico, de la temperatura de éste, y de la concentración del agente corrosivo.

Los aceros inoxidables no son atacados por el ácido nítrico u otros ácidos oxidantes, sino más bien estos ácidos facilitan la formación de la película protectora; por otra parte estos aceros no resisten la presencia de ácidos reductores como el ácido clorhídrico o fluorhídrico, y son atacados por las sales de ellos (cloruros, fluoruros, bromuros y yoduros) [3].

Debe recordarse que cuando los aceros inoxidables sufren corrosión esta no es uniforme como en el caso de los aceros al carbono, sino localizada, por picaduras (pitting) o fisuras por corrosión bajo tensión. Debido a ello no puede prevenirse por el agregado de sobre espesores sino que debe evitarse la corrosión misma por medio de un conocimiento profundo del medio corrosivo y el acero utilizado [3].

Según la estructura microscópica que presenten los granos, además de su composición química los aceros inoxidables se clasifican en cuatro grandes grupos como son: aceros inoxidables austeníticos, aceros inoxidables ferríticos, aceros inoxidables martensíticos y aceros inoxidables dúplex. La selección adecuada dependerá de los requerimientos como son: resistencia a la corrosión y a la oxidación a temperaturas elevadas, propiedades mecánicas del acero, características de los procesos de transformación a que será sometido, costo total (reposición y mantenimiento) y disponibilidad de acero [4].

La denominación dúplex se aplica a un tipo de acero inoxidable, cuya composición química ha sido cuidadosamente ajustada para lograr una estructura cristalina mixta, esta microestructura bifásica está formada por fracciones de volumen similares de austenita (γ) que le brinda un grado de tenacidad mayor y ferrita (α) que confiere resistencia al acero. Este tipo de acero inoxidable se logra incorporando a un acero ferrítico, una cantidad pequeña y controlada de Ni (en ocasiones N) [4].

El empleo del N como elemento de aleación

revolucionó el desarrollo de los aceros inoxidables, lo cual dio cabida a los aceros inoxidables de segunda generación; estos aceros poseen propiedades físicas y mecánicas superiores, es como unir las mejores características de dos estados del acero en un solo material. Entre sus principales componentes químicos se encuentran el cromo (Cr) con un porcentaje mínimo de 11 % que le da gran resistencia a la corrosión, el níquel (Ni) (entre 4,5 y 6,5 %) que favorece a sus propiedades mecánicas. Estos materiales tienen la ventaja de poseer una elevada resistencia mecánica alcanzado valores de límite elástico entre 700-900 MPa [4].

En la actualidad los aceros inoxidables dúplex representan el tercer tipo de acero inoxidable con más demanda en el mercado. Su principal característica dentro de los aceros inoxidables radica en su comportamiento superior al agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo o stress corrosión cracking (SCC), proceso en el cual los aceros inoxidables convencionales presentan muy baja resistencia.

Los aceros inoxidables dúplex son una excelente alternativa para sustituir a los aceros inoxidables ferríticos y austeníticos debido a que mejoran las debilidades de estos aceros; en caso de los primeros su fragilidad frente a la corrosión por fatiga causada por cloruros, y en los segundos sus complicaciones para fabricarlos y soldarlos [5, 6, 7].

El acero inoxidable se utiliza para las tuberías y tanques de refinerías de petróleo o plantas químicas con condiciones extremas de trabajo, también se usa para fabricar instrumentos y equipos quirúrgicos, o para fijar o sustituir huesos rotos, ya que resiste a la acción de los fluidos corporales. Debido a las características y su amplia utilización es indispensable el estudio del acero a situaciones críticas que permitan evaluar su comportamiento y por ende clasificar sus ventajas y desventajas al aplicar tratamientos térmicos. Las propiedades mecánicas, la microestructura y la composición química son características determinantes para poner de manifiesto el comportamiento mecánico y metalúrgico que tendrá un material frente a procesos posteriores a los cuales será sometido, debido a que en la actualidad se han hecho pocos estudios en cuanto a las propiedades mecánicas significativas para la optimización del uso de

este material, se llevará a cabo esta investigación, para evaluar la tenacidad de impacto del acero inoxidable dúplex SAF-2304 sometido a un tratamiento térmico de calentamiento comprendido entre 1100°C y 1300°C.

2. Procedimiento experimental

2.1. Material

El material usado es un acero inoxidable dúplex SAF 2304, la composición química, se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición química del Acero dúplex SAF 2304 (en porcentaje peso).

Nombre	C	N	Cr	Ni	Mo
ASTM	0,02	0,10	23	4,8	0,30
Sandvick	0,02	0,10	22,25	4,1	0,35

2.2. Mecanizado de las probetas

El mecanizado de las probetas fue realizado a través de corte por chorro de agua y corte por electroerosión por hilo, las probetas fueron maquinadas acorde con las normas ASTM A -370 [8] para el ensayo de tracción y ASTM E-23 [9]. Para el ensayo de impacto Charpy, tipo sub-size. Las dimensiones de las probetas se especifican en las Figuras 1 y 2.

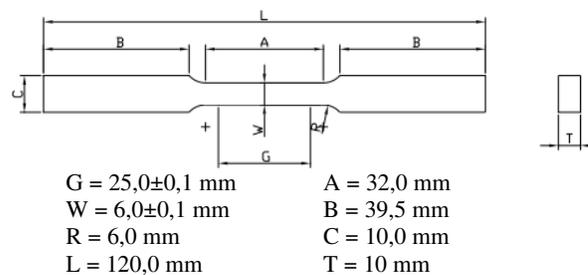


Figura 1: Dimensiones de probetas planas de tracción según normal ASTM A -370 [8].

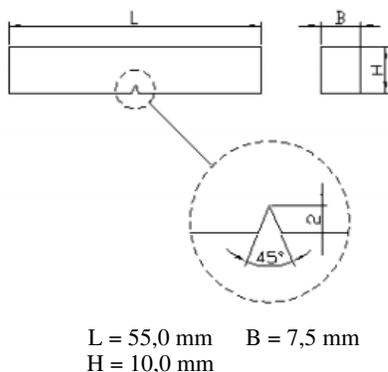


Figura 2: Dimensiones de probetas para el ensayo Charpy en “V” según norma ASTM E-23 [9].

2.3. Tratamiento Térmico

El acero inoxidable dúplex SAF-2304 fue tratado térmicamente en un horno marca Steriltech, modelo KLC-10/15 con un rango de temperatura de 0 a 1500°C. Las probetas Charpy y las de tracción fueron sometidas a un tratamiento térmico de recocido a temperaturas de 1100°C, 1200°C y 1300°C, la permanencia en el horno de las probetas fue de 30 min con un enfriamiento lento dentro de mismo.

2.4. Ensayos

El ensayo de tracción se realizó con una máquina Galdabini con capacidad máxima de carga de 200.000 N, en un área de agarre máximo de 176,71 mm², una velocidad máxima de máquina de 30 mm/min. Para el ensayo de impacto se utilizó una máquina marca Tinius Olsen la cual posee un rango de 0 a 41,5 Kpm. La microdureza Vickers fue evaluada utilizando un microdurómetro marca Leitzwetzlar Germany. Para evaluar la microestructura se utilizó el microscopio marca Versmet-2 Unión 7761. Mediante el procedimiento EDS se evaluó la composición química de cada una de las fases presentes en el material, se utilizó un detector de EDS marca Jeon modelo JSM-6390.

3. Resultados y Discusión

3.1. Propiedades Mecánicas

En la Tabla 2 se presenta un resumen de las propiedades mecánicas evaluadas a través del ensayo de tracción. El comportamiento de la

resistencia mecánica y la ductilidad se puede observar en las Figuras 3 y 4.

Tabla 2: Propiedades mecánicas promedio para las diferentes condiciones [10].

Cond.	σ_y MPa	$\sigma_{m\acute{a}x}$ MPa	σ_{Rup} MPa	e (%)	RA (%)
Original	578,70	696,76	495,10	48,55	65,56
1100°C	594,38	708,34	420,18	49,85	75,33
1200°C	586,23	723,38	473,30	50,83	70,78
1300°C	586,70	725,33	470,16	51,92	73,60

σ_y : esfuerzo de fluencia. $\sigma_{m\acute{a}x}$: resistencia máxima.
 σ_{Rup} : esfuerzo de ruptura. e: % deformación ingenieril.
 RA: % reducción de área.

En la Tabla 2 se presentan los valores promedio de cada una de las propiedades mecánicas evaluadas para las diferentes condiciones y la representación gráfica se observa en las Figuras 3 y 4 donde se observa como a medida que incrementa la temperatura de recocido incrementa la ductilidad del material (Figura 2) siendo más evidente con la deformación de ingeniería %e, que incrementó de 48,55 a 51,92 a la temperatura de recocido de 1300°C, lo que indica un ablandamiento del material por efecto del tratamiento de recocido, mientras que la resistencia mecánica (Figura 1) incrementó a 1100°C y luego se mantiene constante en el rango de 1200 y 1300°C.

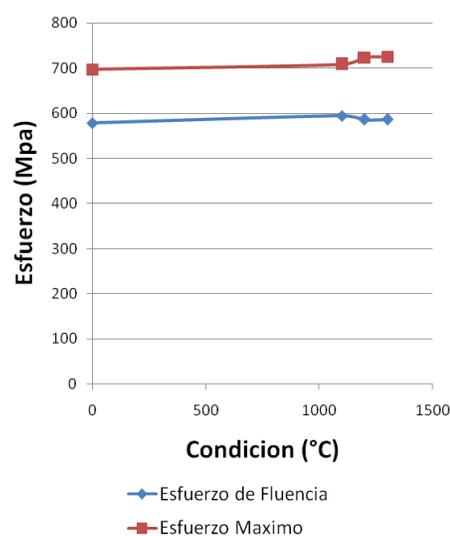


Figura 3: Curva de resistencia mecánica en función de las condiciones de investigación. [10].

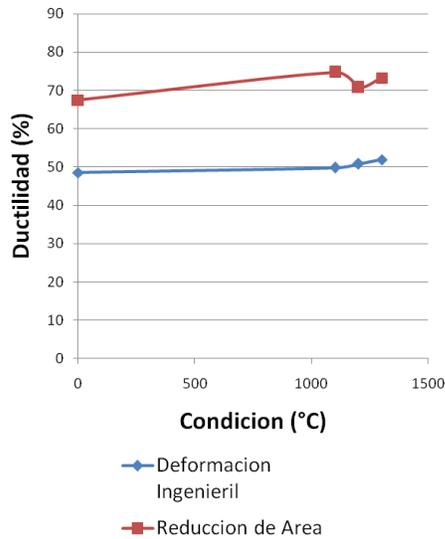


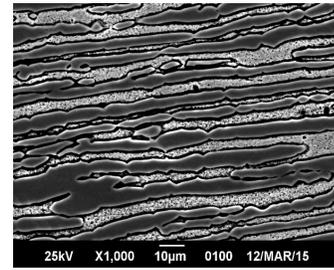
Figura 4: Curva Ductilidad en función de las condiciones de investigación [10].

3.2. Microestructuras

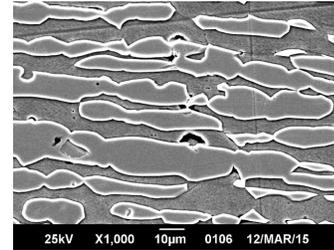
En la Figura 5 se observan por microscopia electrónica de barrido las microestructura del acero inoxidable Dúplex SAF 2304 en: Figura 5a la condición original, formada por ferrita y austenita (islas) típica de los aceros doble fase. En la Figura 5b se observa la microestructura del acero en la condición con tratamiento térmico de calentamiento a 1100°C, donde se observa precipitado, crecimiento de grano de la fase austenita. En la Figura 5c la condición es con tratamiento térmico de recocido a 1200°C a 500X donde se observan precipitados entre la intercara ferrita- austenita y los granos direccionados en el sentido de fabricación. En la Figura 5d se toma de la Figura 5c a 3500X con EDS un Punto de estudio 1 [10]. Para determinar la composición el punto de estudio de la figura 5d se realizó el EDS en punto 1 de la fotomicrografía Figura 5 [10]. Encontrándose los resultados reportados en la Tabla 3, lo que determinó la presencia de un nitruro de cromo.

3.3. Composición química determinada por EDS

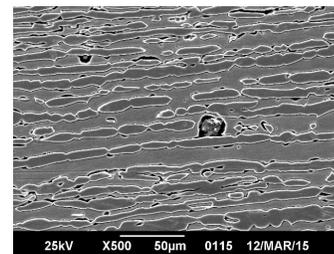
En las Tablas 4 y 5 se presentan los análisis por EDS determinados para cada una de las fases presentes en las diferentes condiciones de la investigación, así como de las zonas de transición y puntos de contaminantes(inclusiones y precipitados) del acero dúplex estudiado.



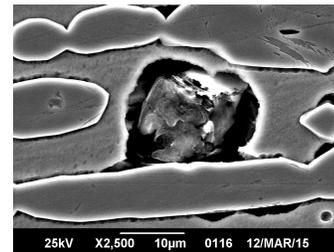
(a) Condición original



(b) Con tratamiento térmico de calentamiento a 1100°C, con tratamiento térmico de recocido a 1200°C.



(c) 500X.



(d) 3500X con EDS Punto de estudio 1.

Figura 5: Microestructura del acero inoxidable dúplex SAF 2304 [10].

Tabla 3: EDS en punto 1 de la fotomicrografía Figura 5 [10].

Elemento	NK	Cr K	Fe K
% Peso	62,59	9,38	28,03
% Atómico	86,75	3,50	9,74

Tabla 4: Resumen de la composición química (% peso) determinada por EDS en las fases presentes del acero inoxidable dúplex SAF 2304 [10].

	Fase	Cr	Fe	Ni
Condición original	α	25,00	68,73	3,42
	γ	21,63	71,18	5,25
TT 1100°C	α	26,02	67,70	2,95
	γ	21,44	71,59	5,33
TT 1200°C	α	26,45	68,69	2,87
	γ	21,37	71,71	5,37
TT 1300°C	α	25,43	68,71	2,84
	γ	21,90	71,17	4,95

TT: tratamiento térmico.

Tabla 5: Zonas de transición y contaminantes [10].

Condición	PE	O K	Al K	Fe K	Cr K	Ni K
Original	Z T	9,89	8,49	54,90	21,59	2,63
	I y P	27,59	21,20	30,13	13,14	1,42
		5,79	3,59	64,55	20,26	4,22
TT 1100°C	ZT			71,38	21,56	5,15
	I y P	43,58	35,60	9,28	3,91	0,38
		4,13		62,61	23,68	4,24
TT 1200°C	I y P	3,38		65,72	24,87	3,41
				68,17	27,08	3,15
	ZT	38,66	27,25	16,38	8,20	
TT 1300°C	I y P			28,03	9,38	62,59
				70,04	24,30	3,87
	ZT	41,38	35,91	12,10	5,47	0,52

PE: punto de estudio.

TT: tratamiento térmico.

ZT: zona de transición.

I y P: inclusiones y precipitados.

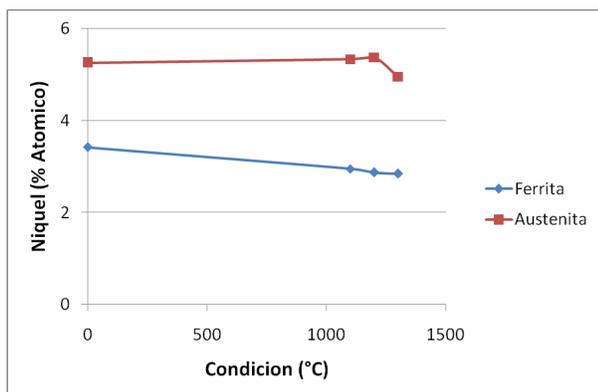


Figura 6: % Atómico Níquel en función de las condiciones de ensayo [10].

En la Tabla 5 se observa que la austenita es la fase que tiene el mayor porcentaje de Níquel

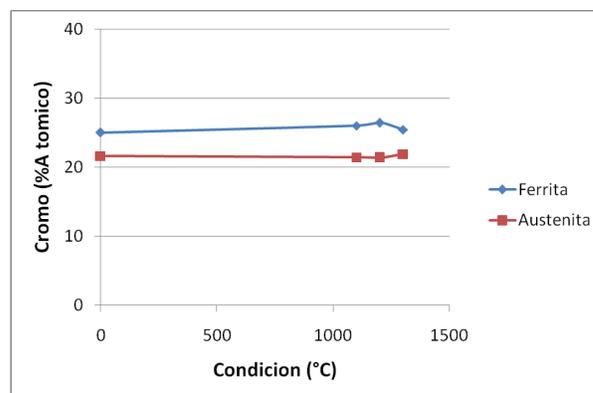


Figura 7: % Atómico Cromo en función de las condiciones de ensayo [10].

tanto para la condición original como para las condiciones de recocido, la ferrita se observa que tiene el mayor porcentaje de Cromo en todas las condiciones investigadas.

En la Figura 7 se observa que hay una tendencia a aumentar el porcentaje de Cromo en la fase ferrita desde la condición original hasta la condición de 1200 °C pero en la condición de 1300 °C sufre una decaída pero se mantiene por encima del valor de la condición original con un porcentaje de 2 %, algo similar pasa con la austenita con la diferencia que el porcentaje de Cromo disminuye en las condiciones de 1100 °C y 1200 °C y sufre un aumento de 2 %; para el elemento Níquel se puede observar en la Figura 7. La tendencia decreciente que experimenta este elemento en la fase ferrita a medida que aumenta la temperatura, mientras que en la austenita tiende a aumentar entre la condición original y las temperaturas de 1100 °C y 1200 °C, a 1300 °C. Este cambio indica que el elemento Níquel está migrando, de la fase Ferrita a la austenita, debilitando la fase ferrítica. Al detallar la Tabla 4 se evidencia la presencia de inclusiones de óxido de aluminio, así como, un precipitado (Nitruro) en la condición de 1200°C, además, se observa la migración de los elemento Cr y Ni. Cabe destacar que el elemento Molibdeno solo se encontró presente en la condición original del material y la condición de 1100°C.

3.4. Micro Dureza

Los valores promedio de microdureza Vickers fueron obtenidos al realizar diez identaciones

por cada fase aplicando 25 gr de carga por 55 segundos, y son reportados en la Tabla 6 y la Figura 8, se observa incremento de dureza en la fase ferrita a excepción del recocido a 1200 °C, mientras que la fase austenita incrementó desde la condición original hasta el recocido a 1100°C y luego a medida que incrementó la temperatura del tratamiento de recocido se redujo la dureza. Este comportamiento indica que el tratamiento térmico realizado provocó el endurecimiento de la ferrita generando la fragilización de la fase y por otra parte se observa el ablandamiento de la fase austenita.

Tabla 6: Valores promedio de dureza obtenidos en el acero SAF 2305 para cada condición (P=25 g por 55 seg) [10].

Microdureza (HV)	Austenita	Ferrita
Original	276	230
Recocido 1100°C	291	262
Recocido 1200°C	287	248
Recocido 1300°C	266	275

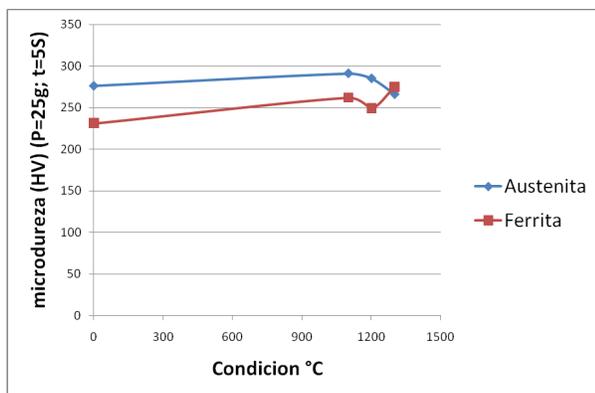


Figura 8: Microdureza Vickers en función de las condiciones de ensayo [10].

3.5. Ensayo de impacto Charpy en V

Se realizó un ensayo Charpy con entalle en “V”, se utilizaron 5 probetas tipo subsize para cada condición de ensayo, los ensayos fueron realizados de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM E-23 [9].

Existen ciertas relaciones empíricas entre los valores de K_{IC} y CVN han sido propuestas en

base a los resultados de diferentes investigaciones Barson et al. [11] observaron que el efecto de la temperatura y la velocidad de carga en los valores de CVN y K_{IC} son las mismas, las cuales sugieren la posibilidad de establecer ciertas relaciones empíricas entre los resultados de estos dos ensayos. La relación propuesta por Barson et al., [11] es la siguiente:

$$(K_{IC}/\sigma_y)^2 = (5/\sigma_y)[CVN - (20/\sigma_y)] \quad (1)$$

Donde:

K_{IC} : Factor de intensidad de esfuerzo crítico bajo condiciones de estado plano de deformación en unidades de Ksi x pulg.

σ_y : Esfuerzo de fluencia en unidades de Ksi.

CVN: Energía absorbida por impacto en unidades de pie x lb.

Mediante la relación empírica (ecuación (1)) propuesta por Rolfe, Novack y Barson [11], se procedió a determinar el factor de intensidad de esfuerzo K_{IC} en la Tabla 7 y Figura 9, se muestran los valores obtenidos del ensayo. No hay cambios resaltantes en los valores obtenidos de CVN y K_{IC} se puede decir que permanece constantes el tratamiento térmico realizado a 1100, 1200 y 1300 °C, no afectó el acero inoxidable dúplex.

Tabla 7: Resultados de Energía absorbida por impacto promedio, CVN y Tenacidad de impacto promedio K_{IC} de las condiciones experimentadas [10].

Condición	original	TT		
		1100 °C	1200 °C	1300 °C
CVN Pie x lb	245,49	234,13	241,87	242,74
K_{IC} Ksi.√pulg	318,18	314,70	317,79	318,50

TT: tratamiento térmico de recocido.

4. Conclusiones

El acero inoxidable dúplex SAF-2304, al ser sometido a un tratamiento térmico de recocido a temperaturas de 1100, 1200 y 1300 °C, durante un

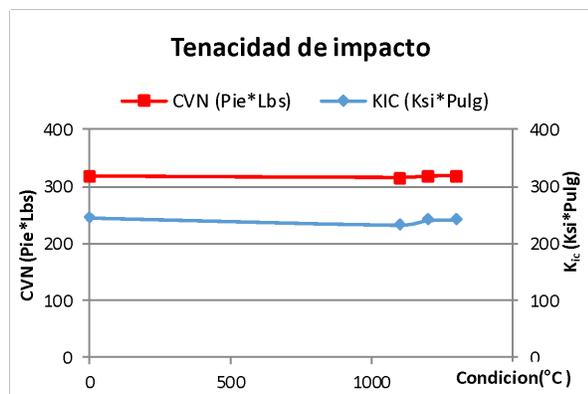


Figura 9: CVN y K_{IC} para cada condición de ensayo [10].

tiempo de 30 min respectivamente, género como resultado el siguiente comportamiento:

No hubo cambios significativos en la resistencia mecánica, ni en la ductilidad del acero inoxidable dúplex, ya que los cambios observados no superaron un mínimo de 10 % de variación, aun cuando el esfuerzo máximo tuvo un leve aumento en las condiciones de 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C con respecto a la condición original.

No se evidenciaron cambios en la microestructura del acero al aumentar la temperatura, asimismo se verificó que en todas las condición de trabajo las fases presentes fueron la austenita y ferrita, fases características de un acero inoxidable dúplex.

Se observó a través de EDS un incremento del tamaño de grano y una distribución más homogénea de las fases presentes durante el tratamiento y, se reveló la presencia de inclusiones con alta proporción de Aluminio, Cromo y otros elementos. Se determinó por EDS la migración del Níquel de la fase ferrita a la fase austenita, que provocó el endurecimiento de la ferrita generando la fragilización de la fase ferrita en las muestras tratadas térmicamente.

La micro dureza Vickers evidenció que para la fase ferrita ocurre un incremento en la dureza para las tres condiciones aplicadas de tratamiento térmico al ser comparado con la condición original. Para las condiciones de 1100 °C y 1300 °C se observa un incremento del 12,14 % y 16,24 % respectivamente mientras que en la condición de tratamiento térmico de 1200 °C se observa un

cambio de 7,38 %. Para la fase austenita hay un incremento para las condiciones de 1100 °C y 1200 °C comparados con la condición original mientras que en 1300 °C decae respecto a la condición original.

La tenacidad de impacto, para los tratamientos térmicos de recocido realizados a 1100°C y 1200°C se observa una leve disminución de la tenacidad de impacto al ser comparada con la con la condición original, mientras que a 1300 °C se efectúa una pequeña recuperación de su capacidad de absorber energía.

5. Referencias

- [1] S. K. Ghosh and S. Mondal. High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 59(12):1776–1783, 2008.
- [2] Serope Kalpakjian y Steven R. Schmid. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Pearson Educación, México, cuarta edición, 2002.
- [3] Sandra Mora Guzmán. Fabricación y caracterización microestructural de un acero inoxidable dúplex grado 2205. Tesis fde Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México DF, 2007.
- [4] Laura A. Sáenz, Oswaldo A. Hilders, Ruben D. Hergueta y Reinaldo A. Zabala. Estudio de un acero inoxidable dúplex SAF 2507 sometido a un tratamiento térmico de envejecimiento a una temperatura de 850 °C por tiempos entre 1 hora y 48 horas. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV*, 22(3):37–46, 2007.
- [5] Laura Sáenz. Naturaleza fractal e inestabilidad plástica en un acero inoxidable dúplex envejecido. *Ingeniería y Sociedad UC*, 6(1):7–20, 2011.
- [6] N. Lopez, M. Cid, and M. Puiggali. Influence of α -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 41(8):1615 – 1631, 1999.
- [7] Michael Pohl, Oliver Storz, and Thomas Glogowski. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials characterization*, 58(1):65–71, 2007.
- [8] ASTM. ASTM A370 - 14, standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products, 2014.
- [9] ASTM. ASTM E 23, Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials, 2014.
- [10] Edwin J. Patiño B. Evaluar la tenacidad de impacto de un acero inoxidable dúplex SAF-2304, sometido a un calentamiento comprendido entre 1100°C y 1300°C. Trabajo Especial de Grado, Escuela Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2015.

- [11] John M. Barsom and Stanley Theodore Rolfe. *Fracture and fatigue control in structures: applications of fracture mechanics*. Prentice-Hall, 1987.

Modelling snowmelt on glaciers in the Santa River basin and its impacts in water resources

Elmer E. Calizaya Llatasi*, Jesús A. Mejía Marcacuzco

Doctorado en Recursos Hídricos, Escuela de Post Grado, Universidad Nacional Agraria “La Molina”, Perú.

Abstract.- The melting of glaciers in the Alto-Santa basin is an important contribution of fresh water, that is why the importance of evaluating the dynamics of snow cover through the use of processing of satellite images of the (MODIS), with daily spatial resolution, through the application of the platform Google Earth Engine, platform for the scientific analysis of petabyte-scale, plus the use of the model (SRM), very useful tool to estimate the contribution of water volume in m³/s, from rain and snow melt on a daily basis, the area under study has 5334 km², more than 6500 images were processed to evaluate the dynamics of the snow cover, the model was applied between the altitudes from 1410 masl, up to 6766 masl, dividing into 06 different zones of different intervals, (MDO10A1) were used to obtain the area of snow coverage on a daily basis, the algorithm of NDSI (normalised difference snow index), and at the same time use the (SCA) in the SRM model, and obtain daily flow results from rain and snow melt, the model was calibrated for year 2005 and later was validated for the year 2007, with efficient results of 0,77 and, 0,88 of Nash-Sutcliffe.

Keywords: Snowmelt Runoff Model (SRM); MODIS; Alto-Santa; Google Earth Engine.

Modelamiento de la desglaciación de los nevados de la cuenca del Río Santa y su impacto en los recursos hídricos

Resumen.- El derretimiento de los glaciares en la cuenca Alto-Santa es un aporte importante de agua dulce, por eso es importante evaluar la dinámica de la cobertura de nieve mediante el procesamiento de imágenes satelitales (MODIS), con resolución espacial diaria, a través del uso de la plataforma Google Earth Engine, plataforma para el análisis científico de petabyte-scale, más el uso del modelo (SRM), herramienta muy útil para estimar la contribución de la lluvia y nieve derretida en m³/s, a nivel diario, el área en estudio tiene 5334 km², se procesaron más de 6500 imágenes para evaluar la dinámica de la capa de nieve, el modelo se aplicó entre altitudes desde 1410 msnm, hasta 6766 msnm, dividiéndose en 06 zonas de diferentes intervalos de altitud, las imágenes (MDO10A1) fueron utilizados para obtener el área de cobertura de nieve diario, se usó el algoritmo de NDSI (índice de nieve de diferencia normalizado) y el área de cobertura de nieve (SCA) en el modelo SRM, y se obtuvo resultados de la escorrentía de fusión de nieve y lluvia diario, el modelo se calibró para el año 2005 y luego se validó para el año 2007, con resultados eficientes de 0,77 y 0,88 de Nash-Sutcliffe.

Palabras claves: Modelo de Escorrentía de Fusión de Nieve (SRM); MODIS; Alto-Santa; Google Earth Engine.

Recibido: julio 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción

A nivel mundial cerca de dos billones de habitantes viven del suministro de agua proveniente de los glaciares, de ahí la importancia de evaluar la dinámica del área de cobertura de nieve SCA,

aplicando modelos de escorrentía de fusión de nieve y técnicas de percepción remota utilizando el sensor MODIS. Cerca del 99 por ciento de los glaciares tropicales del mundo se encuentran distribuidos en los Andes suramericanos Kaser [1], de los cuales el 71 por ciento se localizan sobre las cordilleras del Perú. En general existen dos categorías de modelos de fusión de nieve: Modelo de Balance de Energía y el Modelo de Índice de Temperatura como por ejemplo el Modelo de Escorrentía de Fusión de Nieve (SRM). El modelo SRM fue desarrollado por Martinec [2], las primeras veces fueron probados en micro-

* Autor para correspondencia:

Correo-e: elmercll@hotmail.com (Elmer E. Calizaya Llatasi)

cuenca en Europa, después fueron aplicados exitosamente en más de 100 cuencas a nivel mundial Martinec [2], Martinec et al. [3]. Para realizar esta investigación los objetivos fueron los siguientes:

1. Evaluar la dinámica de la desglaciación de los nevados mediante el uso del modelo Snowmelt Runoff Model (SRM) y su impacto en los recursos hídricos en la cuenca del río Santa.
2. Determinar el aporte de agua de la fusión de nieve/glaciares en la sub-cuenca Alto Santa. Para realizar el presente estudio se utilizaron imágenes del sensor MODIS (MOD10A1) versión 006 desde el año 2005 al 2008 y a la vez se utilizó el algoritmo de NDSI (normalised difference snow index) para calcular el área de cobertura de nieve para el modelo SRM.

También se utilizaron información climato-lógica de precipitación diaria y temperatura media diaria para el modelo, 08 parámetros para ejecutar el modelo SRM como el coeficientes de escorrentía de nieve y lluvia, factor de grado-día, tasa de la caída de la temperatura, temperatura crítica, área de contribución de lluvia, coeficiente de recesión y tiempo de retraso, a continuación se explica los métodos y ecuaciones utilizadas para obtener los parámetros para el ingreso al modelo SRM.

3. Se desarrolla los materiales y metodología utilizado en la investigación, se desarrolla el área general de estudio, diferentes características de la zona de estudio.
4. Se presenta los resultados de la simulación del modelo de escorrentía de fusión de nieve (SRM) para los años del 2005 y 2007.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Antes de iniciar la investigación se realizaron diferentes actividades como: reconocimiento de la cuenca en los aspectos hidrográficos, fisiográficos y geomorfológicos. Además la búsqueda de

diferentes fuentes de información como, datos meteorológicos, hidrométricos, cartografía, imágenes de satélites de los sensores ASTER y MODIS, programas de Microsoft office, Autocad, ArcGis 10.x, Erdas10.x, RStudio, Rclimtool, Plataforma del Google Earth Engine y el modelo Snowmelt Runoff Model - SRM, entre otros programas.

2.1.1. Información básica de climatología y cartografía

Las fuentes de información para la recolección de información de climatología y cartografía fueron solicitadas y obtenidas de diferentes instituciones y páginas del internet.

2.1.2. Información meteorológica e hidrométrica históricos diarios

La información meteorológica básica ha sido solicitada al SENAMHI y UHG-Huaraz, desde el año 2005 hasta el año 2008, precipitación diaria, temperatura diaria, y caudales diarios de 04 estaciones. En la Tabla 1, se muestra la relación de las estaciones meteorológicas e hidrométricas utilizados en la investigación y las zonas de clasificación de A, B, C, D, E y F para el modelo SRM, y en la Figura 1, se muestra el área y delimitación de estudio.

Tabla 1: Características de las seis zonas de elevación extraída el DEM de la sub-cuenca Alto Santa.

Zonas	Rango de elevación	Altitud hipsométrica	Área Km ²	Área %	Estación climática
A	1410 - 2300	2141,87	76,31	1,43	-
B	2300 - 3200	2843,61	645,45	12,11	Yungay
C	3200 - 4100	3730,57	1696,76	31,82	Recuay
D	4100 - 5000	4497,02	2446,71	45,89	Yanamarey
E	5000 - 5900	5242,05	449,67	8,43	Artesonraju AP2
F	5900 - 6766	6129,92	17,00	0,32	-

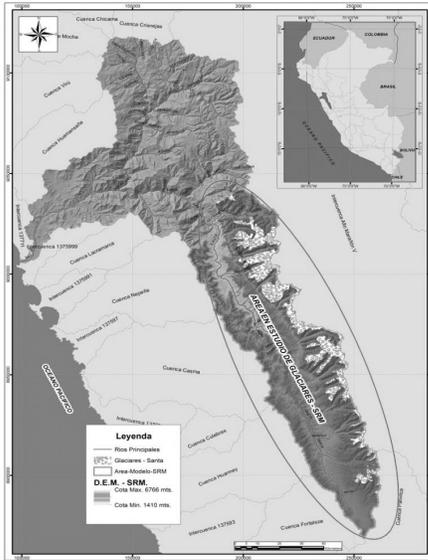


Figura 1: Delimitación de la sub-cuenca Alto Santa con área de cobertura de nieve.

2.2. Metodología y estructura del modelo de escorrentía de fusión de nieve – SRM

El SRM es un modelo semi-distribuido basado en el factor grados día que se ha aplicado alrededor del mundo en cuencas de montaña de diferentes áreas y rangos de elevaciones Martinec et al. [3]. Este enfoque de grados-día para la generación de fusión de nieve ha sido particularmente atractivo para la investigación de hidrología de nieve en regiones con redes meteorológicas dispersas y capacidad limitada para obtener las mediciones de campo necesarias para calibrar físicamente el modelo Zhang et al. [4], Tahir et al. [5] y Muhammad et al. [6].

SRM está basado en la plataforma de Windows (WinSRM), el modelo calcula la cantidad diaria de agua procedente de la fusión de nieve y de la lluvia, esta cantidad se añade al caudal de recesión para obtener el caudal total diario según la ecuación (1).

$$Q_{n+1} = c_{s,n} a_n (T_n + \Delta T) S_n + c_{r,n} P_n \frac{A(10000)}{68400} (1 - k_{n+1}) + Q_n k_{n+1} \quad (1)$$

Donde:

Q es el caudal medio diario (m^3/s), C es el coeficiente de escorrentía, considera las pérdidas

como un cociente (escorrentía, precipitación), C_s referido a fusión de nieve y C_r referido a lluvia, a es el factor de grados-día ($cm/(^{\circ}C \text{ día})$), indica el espesor de nieve fundida debido a un grado-día, T es el número de grados-día ($^{\circ}C \text{ día}$), ΔT es el ajuste de grados-día mediante la razón de variación de temperatura, cuando se extrapolan temperaturas desde una estación de referencia a una zona de elevación ($^{\circ}C \text{ día}$), S es el cociente del área cubierta de nieve al área total, P es la aportación de la precipitación en (cm), T_{crit} es la temperatura crítica, determina cuando esta aportación es en forma de lluvia e inmediata, o en caso de ser nieve nueva se almacena hasta que se reúnan las condiciones de fusión, A es el área de la cuenca en (km^2), K es el coeficiente de recesión, indica el decremento del caudal en ausencia de aportaciones de lluvia o fusión de nieve, donde $K = Q_{m+1}/Q_m$, ($m, m + 1$ son días consecutivos de un período de recesión) y n es la secuencia de días durante el período de cálculo de caudal.

Las variables T , S y P han de ser medidas o determinadas a diario, los parámetros C_s y C_r , la razón de variación para hallar ΔT , T_{crit} , k y el tiempo de retraso son característicos de una cuenca particular o, más en general, de un clima en particular.

Para el caso de estudio la sub-cuenca se ha dividido en 06 zonas de rangos de elevación de casi 1000 metros.

2.3. Parámetros de entrada al modelo SRM

2.3.1. Coeficiente de escorrentía de lluvia y nieve (C_r, C_s)

Este coeficiente tiene en cuenta las pérdidas, la diferencia entre el volumen de agua disponible (fusión + lluvia) y el caudal saliente de la cuenca, a largo plazo ha de ser el cociente entre la precipitación medida y el caudal medido. El programa admite valores independientes para la nieve, C_s , y para la lluvia, C_r , y permite variar sus valores cada quincena, y si se desea a diario, en cada zona de altura. De acuerdo con las definiciones sobre los coeficientes de escorrentía de C_r y C_s , en las ecuaciones (2) y (3) fueron utilizadas en los estudios de Kaya [7]. Además esas fórmulas se aplicaron también

en otra investigación de Tekeli [8]. Para el estudio también se utilizó la misma metodología, utilizando los hidrogramas de caudales y otras ecuaciones descritas a continuación.

$$C_s = \frac{\text{Volumen de la nieve que contribuye a la escorrentía}}{\text{Volumen total de nieve derretida}} \quad (2)$$

$$C_r = \frac{\text{Volumen de lluvia que contribuye a la escorrentía}}{\text{Volumen total de la lluvia}} \quad (3)$$

Para determinar los coeficientes primero se obtuvo el caudal base del hidrograma desde enero del 2005 a junio 2008. Para determinar los volúmenes de contribución de lluvia y nieve se utilizaron las área de cobertura de nieve generados por imágenes de satélite MODIS de resolución temporal diario, después se utilizó las fórmulas para determinar los coeficientes de lluvia C_r y el coeficiente de nieve C_s para, los hidrogramas representativos que se muestran en la Figura 2.

El hidrograma para los años del 2005 al 2008 está constituido a partir de las medidas y sumatorias que se observaron en las estaciones la Balsa, los Cedros y Quitarsa estaciones que fueron medidos por la empresa Duke Energy Egenor – CENERGIA.

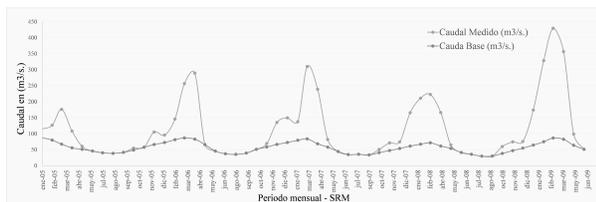


Figura 2: Determinación del coeficiente de lluvia C_r entre el caudal en m^3/s , y el caudal base desde el año enero del 2005 a junio del 2009.

2.3.2. Factor grados día

El factor grados-día a ($cm/(^{\circ}C d)$) convierte el número de grados-día T ($^{\circ}C d$) en espesor diario de agua M (cm) procedente de la fusión de la nieve mediante la ecuación (4).

$$M = aT \quad (4)$$

Una forma de hallar este factor, es comparar los grados-día registrados en una cuenca con la

disminución de agua en forma de nieve. Esta disminución puede calcularse con dispositivos de medida de radioactividad, con las llamadas "almohadas de nieve" o con lisímetros. El método de grados-día da lugar a medidas del factor a muy variables de un día a otro Martinec et al. [3], debido a que no se consideran explícitamente agentes como la radiación solar, velocidad del viento o el calor latente de condensación, que influyen decisivamente en el balance energético. Sin embargo, promediando cada 3-5 días su valor se hace más consistente. El factor de grados-día no es constante. Cambia de acuerdo con las propiedades de la nieve durante el período de fusión. Si no se dispone de suficientes datos, el factor grados-día se puede obtener mediante otras ecuaciones He et al. [9], en este caso se utilizó la siguiente relación empírica en la ecuación (5).

$$a = 1,1 \frac{\rho_s}{\rho_w} \quad (5)$$

Dónde:

a : factor grados-día ($cm/(^{\circ}C d)$).

ρ_s : densidad de la nieve.

ρ_w : densidad del agua.

Para el caso del estudio se utilizó otra fórmula empírica para determinar el factor grados-día en ($cm/(^{\circ}C d)$) Martinec [10], a continuación se muestra la ecuación (6) y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

$$M = 1,56 + 5,338T$$

$$a = 0,1 \frac{M}{T} \quad (6)$$

Donde:

M : profundidad del hielo fundido.

T : temperatura.

2.3.3. Razón de variación de temperatura (γ)

Dado que la variación de temperatura es un factor muy importante para la fusión de nieve/hielo en alta montaña o picos, debido a lo que la tasa de caída es un parámetro importante en el modelo hidrológico como SRM, para determinar la variación de temperatura con la elevación o altitud. La tasa de caída fue determinada a partir de datos históricos de las estaciones de temperatura

Tabla 2: Promedios anuales del factor grados día calculado con las formulas propuestas para los años 2005 al 2009.

Año	Factor Grados Día (cm °C ⁻¹ d ⁻¹)					
	Zona A	Zona B	Zona C	Zona D	Zona E	Zona F
2005	0,5443	0,5443	0,5464	0,5683	0,4855	0,5143
2006	0,5442	0,5442	0,5462	0,5738	0,4992	0,5144
2007	0,5425	0,5455	0,5488	0,5831	0,4785	0,5150
2008	0,5420	0,5446	0,5490	0,5798	0,4399	0,5153
2009	0,5420	0,5446	0,5485	0,6206	0,5419	0,5145

a diferentes altitudes (Yungay y Artesonraju AP2). En la Tabla 3 se muestra el promedio de la razón de variación de temperatura de tres estaciones, dese la estación Yungay a Recuay es de 0,40, desde la estación Yungay a AP2 es de 0,57 y de Recuay a AP2 es de 0,75, las estaciones utilizadas para la determinación de la variación de temperatura, para el modelo se utilizó la variación de temperatura cada 100 metros de 0,75 de la estación de Recuay hasta la estación de AP2, que tienen una diferencia de 1393 metros.

Tabla 3: Temperatura promedio anual y variación de temperatura entre estaciones de menor y mayor altitud.

Año	T_{pa} (°C)			γ		
	Yungay	Recuay	AP2	Yungay Recuay	Yungay AP2	Recuay AP2
2000	17,05	11,89	-	0,55	-	-
2001	16,37	12,07	-	0,46	-	-
2002	16,45	12,60	1,82	0,41	-	0,77
2003	15,38	12,65	1,86	0,29	-	0,77
2004	14,66	12,24	1,76	0,26	-	0,75
2005	14,95	12,48	2,10	0,26	-	0,74
2006	15,06	-	1,85	-	0,59	-
2007	15,74	12,59	1,89	0,34	0,58	0,77
2008	16,75	12,26	1,57	0,48	0,58	0,77
2009	17,00	12,60	1,94	0,47	0,63	0,77
2010	16,90	12,69	2,72	0,45	0,58	0,72
2011	15,49	12,18	1,90	0,35	0,56	0,74
2012	14,56	12,36	1,72	0,24	0,61	0,76
2013	15,37	12,54	2,62	0,30	0,58	0,71
2014	14,55	12,47	2,21	0,22	0,53	0,74
2015	14,11	12,84	2,55	0,14	0,50	0,74
2016	14,35	13,15	2,89	0,13	0,51	0,74
2017	15,15	12,29	2,23	0,31	0,56	0,72
Promedio				0,33	0,57	0,75

T_{pa} : temperatura promedio anual.
 γ : razón de variación de temperatura.

2.3.4. Temperatura crítica, (T_{crit})

La temperatura crítica es el valor preseleccionado de la temperatura que determina si el evento de precipitación es lluvia o nieve. En WinSRM, la temperatura crítica solo se usa en la temporada de derretimiento de la nieve para decidir si la precipitación es inmediatamente contribuye a la escorrentía (si llueve), o al atrasar la contribución (si hay nieve). El modelo mantiene la nieve recién caída almacenada hasta que se derrita en temperaturas cálidas en posteriores días. En general, la temperatura crítica se mantiene más alta que el punto de congelación y disminuido a 0 ° C. La temperatura crítica se calibró para la cuenca en el rango de 0 - 3,5 ° C para todos los años según Martinec et al. [3].

2.3.5. Área de contribución a la precipitación, (RCA)

El área de contribución a la precipitación ayuda a determinar si la escorrentía inducida por la lluvia es agregado a la escorrentía inducida por deshielo solo desde el área sin nieve o desde la totalidad de la zona Para RCA = 0, se supone que la lluvia que cae sobre el manto de nieve a principios de la temporada de deshielo es retenida por la nieve que generalmente es seca y profunda, y la lluvia contribuye a la escorrentía solo desde el área sin nieve. En una etapa posterior, la nieve de la cubierta se vuelve madura (RCA = 1) y si la lluvia cae sobre esta capa de nieve, se supone que la misma cantidad de agua se libera de la capa de nieve para que la lluvia de todo el área de la zona contribuya a la escorrentía. RCA es igual a 0 o 1 o una combinación de 0 y 1 fueron probados en este estudio.

2.3.6. Coeficiente de recesión (x, y)

El coeficiente de recesión resulta importe para el modelo dado que (1-k) indica el decremento del caudal en ausencia de aportaciones de lluvia o fusión de nieve. Una buena forma de hallar k es analizando datos históricos de caudal. Representando Q_{n+1} frente a Q_n . A partir de la relación $k = Q_{n+1}/Q_n$, se puede deducir que k no es constante, aumenta a medida que Q disminuye de acuerdo a las ecuaciones (7) y (8).

$$K_{n+1} = xQ_n^{-y} \tag{7}$$

$$K = \frac{Q_{n+1}}{Q_n} \tag{8}$$

Las constantes x e y se hallaron resolviendo con las ecuaciones (9) y (10).

$$\begin{aligned} k_1 &= xQ_{1-y} \\ \log(k_1) &= \log(x) - y\log(Q_1) \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} k_2 &= xQ_{2-y} \\ \log(k_2) &= \log(x) - y\log(Q_2) \end{aligned} \tag{10}$$

Donde x , y son constantes recuperadas del análisis histórico de caudales. Los valores preliminares de los parámetros se obtuvieron en base al método dado en Martinec y Rango [11]. Estos fueron definidos sobre la base de simulaciones SRM y las recesiones modeladas se aproximaron satisfactoriamente a la descarga, se observan las envolventes del coeficiente de recesión para los años 2005, 2006, 2007 y 2008, y los parámetros calculados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Coeficientes de recesión x e y para los diferentes años.

Años	Coeficiente de recesión promedio anual	
	factor (y)	factor (x)
2004	0,027	0,957
2005	0,012	0,915
2006	0,031	0,982
2007	0,042	1,044

2.3.7. Tiempo de retraso (L)

Uno de los propósitos principales de SRM es detectar el momento de las inundaciones y también calcular el volumen de la escorrentía simulada correctamente. El tiempo de retraso en SRM se usa para hacer coincidir el tiempo de escurrimiento simulado con escorrentía medida. Las fluctuaciones diarias características de la escorrentía de deshielo permiten que el desfase de tiempo sea determinado directamente de los

hidrogramas de los últimos años, el tiempo de retraso se trazó en función de los valores de las áreas de las cuencas Tabla 5. Entonces el tiempo de retraso es calculado para la Sub-cuenca Alto-Santa de (5331,42 km²) aplicando la ecuación (11), ecuación de la línea de tendencia, donde calculando da el tiempo de retraso es de 14 horas.

$$y = 1,606 \ln(x) + 0,2054 \tag{11}$$

Tabla 5: Valores de tiempo de retraso en horas de diferentes cuencas que utilizaron el modelo SRM.

Nombre de la cuenca	Área de la cuenca (km ²)	Tiempo de retraso (hrs)
Basin W - 3	8,42	3
Dischma	43,3	7,2
Dunajec	680	10,5
Durance	2160	12,4

3. Resultados y discusión

3.1. Análisis temporal y tendencia del área de cobertura de nieve, Sub-cuenca Alto-Santa con imágenes del sensor MODIS

El 18 de diciembre de 1999, The Earth Observing System (EOS), Terra Spacecraft fue lanzado con un complemento de cinco instrumentos, uno de ellos es el Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) por sus siglas en inglés, esta información ahora está siendo utilizado para generar mapas de áreas de cobertura de nieve con algoritmos automatizados, la metodología utilizada para determinar el área de cobertura de nieve fue en la plataforma del Google Earth Engine, la cobertura de nieve es un importante componente de la criosfera además juega un rol en la climatología del planeta tierra, por eso es muy importante determinar la tendencia del retroceso o aumento de los glaciares. Las variaciones temporales de cobertura de nieve en (km²) desde el año 2000 al 2017, para el año 2000 había un promedio anual de cerca de los 300 km² de cobertura de nieve llegando como máximo en los meses de acumulación de nieve con 549

km² en el mes de febrero del mismo año, y esto fue disminuyendo debido a diferentes factores de cambio climático, de tal manera que en el año 2009 bajó hasta los 226,3 km² de promedio en área, y un máximo de 376,9 km² en el mes de enero, y para el año 2017 tenía 184,3 km² de promedio de área glaciar, y como máximo llegó en el mes de febrero a 311,6 km², con estos resultados y análisis temporales podemos llegar a la conclusión de que el área de cobertura de nieve continua disminuyendo en estos últimos 18 años. En la Figura 3, se muestra la tendencia de retroceso glaciar desde el año 2000 al 2017, como ya se explicó la tendencia es negativa, es decir que el área de cobertura de nieve está disminuyendo, debido al aumento de la temperatura a nivel nacional y mundial según el quinto informe de la IPCC, y los análisis de temperatura anual y precipitación de algunas estaciones como Yungay, Recuay y Artesonraju AP2, estas estaciones se encuentran dentro del área de estudio, la pérdida del área glaciar desde el año 2000 al 2017 es de orden de 24,7 % con mayor porcentaje de reducción en las áreas pequeñas de los glaciares. Según un informe de la UGRH, desde el año 1970 hasta el año 2003 hay una pérdida de 27,6 % de glaciares en la cordillera blanca.

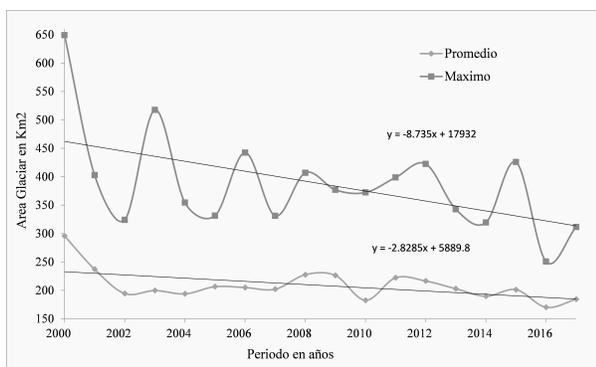


Figura 3: Tendencia del retroceso del área de la cobertura de nieve, promedios y máximos en km² desde el año 2000 al 2017, según: (MOD10A2).

3.2. Análisis de correlación estandarizada

Se realizó un análisis de correlación estandarizada desde el año 2005 al 2009, las estaciones que se encuentran en la parte baja y media del

área de estudio Yungay y Recuay tienen una correlación de -0,56 y -0,71 con el método de DCCA, de igual forma las estaciones que se encuentran en la parte alta de la cuenca a más de 4500 msnm, como son Artesonraju AP1 y AP2 con -0,67 y -0,56 de correlación, son las que tienen mejor correlación con el área glaciar esto significa que el área de la cubierta glaciar y la precipitación son significativamente inversas, podemos deducir que a mayor precipitación hay menor área glaciar durante las épocas de lluvia, lo que puede ser explicado que la precipitación líquida tiene un impacto negativo en el área glaciar, porque genera mayor absorción de energía en la masa de hielo. Las demás estaciones también tienen una buena correlación con el área de cobertura de nieve con el método DCCA Zebende [12], los mejores resultados de correlación se dieron con las estaciones climatológicas que están por encima de los 3400 msnm. Ya que estos juegan un papel importante en la acumulación de nieve durante las estaciones de invierno y otoño y la fusión de nieve durante las estaciones de primavera y verano, los resultados fueron los esperados, mientras que en las estaciones que están por debajo de los 3400 msnm, como Yungay no fueron los esperados. De igual manera en la Figura 4 se muestran las correlaciones estandarizadas entre cuatro variables de entrada, precipitación, temperatura, área de cobertura de nieve y el caudal todos mensuales para el modelo SRM, de las estaciones de Artesonraju AP2, para el periodo de simulación del 2005 al 2009. Donde para la estación Artesonraju AP2 en la gráfica claramente se observa la coherencia del comportamiento de las cuatro variables, la precipitación es una variable negativa para la acumulación de nieve en las estaciones de primavera y verano, de igual forma la temperatura juega un papel importante en la disminución del área de cobertura de nieve durante las dos estaciones, y el caudal aumenta debido a la fusión de nieve y precipitaciones según el gráfico, y en los meses de estiaje es a lo contrario ya que disminuye la temperatura, la precipitación y el caudal estos comportamientos son positivos para la acumulación de nieve desde fines del mes de abril hasta setiembre

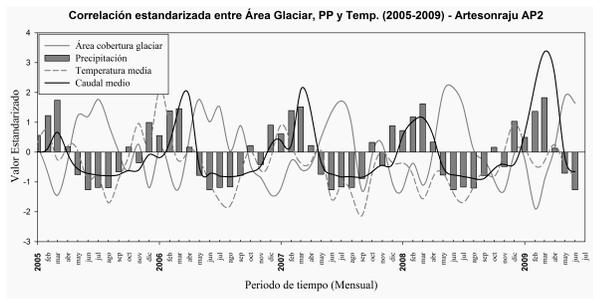


Figura 4: Correlación estandarizada mensual entre la precipitación, temperatura, área glaciar y caudales del (2005 - 2009) de la estación Artesonraju AP2.

3.3. Análisis y discusión de los resultados del modelo SRM

3.3.1. Calibración del modelo SRM para los años 2005

El modelo SRM, fue calibrado para el periodo del año 2005 y la validación se realizó para el año 2007, a continuación se muestran los resultados de la calibración del modelo para el año 2005.

Para el año 2005, se realizó la calibración utilizando la información de caudales observados de la sumatoria de tres estaciones la Balsa, Quitarsa y los Cedros, la estación la Balsa equivale a más del 90 % del caudal de la sumatoria de las tres estaciones desde los 80 a 90 m³/s, según los resultados de la calibración en el gráfico se observa el coeficiente de determinación de nash-sutcliffe fue de 0,77 % con un volumen de diferencia de 3,94 %, como se muestra en la Figura 5 los meses de mayor ajuste se dieron desde noviembre hasta el mes de abril perteneciente a las estaciones de primavera y verano llegando a un caudal promedio de 140 m³/s, esto debido al aporte de las precipitaciones y al aporte del derretimiento de los glaciares, mientras en los demás meses de otoño e invierno no hubo un buen ajuste de los caudales simulados y observados debido a los parámetro que se tuvieron ajustar de Cr y Cs, recomendados por Martinec et al. [3]. De todas maneras la calibración es aceptable ya que supera el 0,75 de coeficiente de determinación, en cuanto a volumen de agua, el resultado de volumen calculado de 3,94 % equivale más de 100 millones de m³, y a la vez esto equivale a un caudal de 3,22 m³/s durante todos los

días del año, por eso es necesario ajustar algunos parámetros para la validación del modelo, para tener un mejor resultado en cuanto a las diferencia de volumen de agua entre el simulado y observado. los valores utilizados para la calibración fueron: razón de variación de temperatura con (0,75 °C/100 m), factor grados día con 0,553 (cm / (°C d)), coeficiente de escorrentía de la lluvia (Cs) con valores de 0,0 – 1,0, coeficiente de escorrentía de la nieve (Cr) con valores de 0,32 a 1,0, temperatura crítica (T_{crit}) de 0,75 – 2 °C, área de contribución RCA 0,0 y 1,0, coeficiente de recesión x con 0,96 y Coeficiente de recesión y con 0,027, el tiempo de retraso (L) de 14 horas y descarga inicial de 104 m³/s.

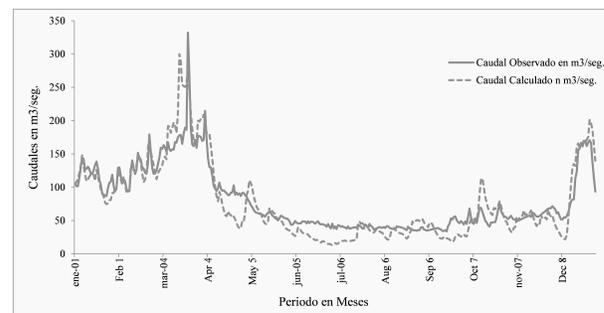


Figura 5: Resultados de la calibración del modelo SRM para el año 2005 en la sub-cuenca Alto Santa – área con glaciares.

3.3.2. Validación del modelo SRM para el año 2007

Los resultados de la validación para el año 2007, según la Figura 6, muestra un ajuste del coeficiente de determinación de nash-sutcliffe de 0,88 %, los mejores ajustes en los caudales observados y calculados se dan en los meses de enero y febrero donde la variación de los caudales es de 110 m³/s a 2015 m³/s, estos perteneciente a la estación de verano donde empieza la fusión de nieve debido al aumento de la temperatura, mientras en los meses de marzo hasta mayo no hubo un buen ajuste entre el observado y calculado se nota que el caudal pico del observado llega hasta los 680 m³/s mientras que en el calculado llego hasta los 550 m³/s. Esto implica que se tendría que hacer un mayor ajuste a uno de los parámetros del modelo, en los demás meses desde junio hasta diciembre tienen una cierta

similitud entre el simulado y el observado, y son las épocas donde hay menor fusión de nieve y mayor demanda de uso de agua, los parámetros utilizados para la validación fueron la razón variación de temperatura con $(0,75\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ m})$, factor grados día con $0,528\text{ (cm }^{\circ}\text{C}^{-1}\text{ d}^{-1})$, coeficiente de escorrentía de la lluvia (C_s) con valores de $0,0 - 1,0$, coeficiente de escorrentía de la nieve (C_r) con valores de $0,23$ a $0,936$, temperatura crítica (T_{crit}) de $0,75 - 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, área de contribución RCA $0,0$ y $1,0$, coeficiente de recesión x con $0,98$ y coeficiente de recesión y con $0,031$, tiempo de retraso (L) de 14 horas y descarga inicial de $188\text{ m}^3/\text{s}$. Para realizar la validación el único parámetro que se utilizó para ajustar el modelo fue el coeficiente de escurrimiento C_r , el resto de los parámetros no se ajustó. El caudal promedio anual del observado y el simulado es de $104\text{ m}^3/\text{s}$, lo que indica una variación de $0,63\%$ de diferencia en el volumen de agua.

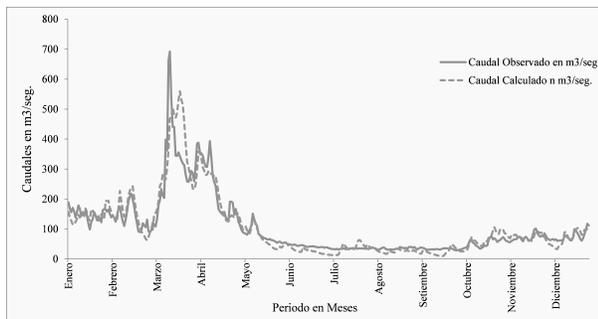


Figura 6: Validación del modelo SRM para el año 2007 en la sub-cuenca Alto Santa – área con glaciares.

4. Conclusiones

El área en estudio fue dividida en 6 zonas de diferentes intervalos con un promedio de 900 m con una altitud mínima de 1410 msnm , y una máxima de 6766 msnm , utilizando un DEM de $12,5\text{ m}$, de resolución espacial, se calculó el área de cobertura de nieve para cada zona denominados A, B, C, D, E y F, de las cuales en las zonas E y F, existían mayor área de cobertura de nieve que está desde los 5000 msnm , hasta los 6766 msnm y con un promedio de área de cobertura de nieve desde los 250 km^2 hasta 350 km^2 con respecto

al área total de la sub-cuenca de 5331 km^2 . Las imágenes MODIS fueron usadas para determinar el área de cobertura de nieve, se procesaron más de 730 imágenes con resolución temporal de un día en la plataforma del Google Earth Engine, y posteriormente utilizados para el modelo SRM de los años 2005 y 2007, para la simulación y validación de caudales diarios, el modelo se calibró para los años 2005 y posteriormente se validó para los años 2007, con resultados eficientes de $0,77$ y $0,88$ de coeficiente de determinación de Nash-Sutcliffe. A consecuencia de las tendencias positivas del aumento de las temperaturas se confirma el continuo retroceso de los glaciares es imparable desde el año 2000 al 2017 de un orden de $24,7\%$, según el análisis y resultados de las imágenes satelitales del sensor MODIS, con mayor sensibilidad de reducción en las áreas pequeñas y en los bordes de los glaciares en la sub-cuenca Alto-Santa. De la aplicación del modelo de escorrentía de fusión de nieve SRM, también se obtuvo resultados del aporte de la fusión de nieve obteniendo un resultado de promedio anual de aporte a los caudales de $35,5\%$.

La plataforma del Google Earth Engine, fue muy importante para el desarrollo de la investigación, trabaja con la base de datos de las imágenes de satélite de los sensores más importantes de diferentes tipos de resoluciones, el procesamiento es en nube, procesa grandes cantidades de información a nivel global en cuestión de segundos, y los resultados salen en gráficos de series temporales.

5. Referencias

- [1] Georg Kaser. A review of the modern fluctuations of tropical glaciers. *Global and Planetary Change*, 22(1-4):93–103, 1999.
- [2] J. Martinec. Snowmelt-runoff model for stream flow forecasts. *Nordic Hydrology*, 6(3):145–154, 1975.
- [3] J. Martinec, Albert Rango, and Ralph Roberts. *The snowmelt-runoff model (SRM) user's manual*. New Mexico State University, 2008.
- [4] Guoqing Zhang, Hongjie Xie, Tandong Yao, Hongyi Li, and Shuiqiang Duan. Quantitative water resources assessment of qinghai lake basin using snowmelt runoff model (srm). *Journal of Hydrology*, 519:976 – 987, 2014.

- [5] Adnan Ahmad Tahir, Pierre Chevallier, Yves Arnaud, Luc Neppel, and Bashir Ahmad. Modeling snowmelt-runoff under climate scenarios in the hunza river basin, karakoram range, northern pakistan. *Journal of Hydrology*, 409(1-2):104–117, 2011.
- [6] Muhammad Adnan, Ghulam Nabi, Muhammad Saleem Poomee, and Arshad Ashraf. Snowmelt runoff prediction under changing climate in the himalayan cryosphere: A case of gilgit river basin. *Geoscience Frontiers*, 8(5):941–949, 2017.
- [7] I. Kaya. Application of snowmelt runoff model using remote sensing and geographic information systems. Master of Science Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turquía, 1999.
- [8] A. E. Tekeli. Integration of remote sensing and geographic information systems on snow hydrology modeling. Master of Science Thesis, Department of Civil Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turquía, 2000.
- [9] Z. H. He, J. Parajka, F. Q. Tian, and G. Blöschl. Estimating degree-day factors from MODIS for snowmelt runoff modeling. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18(12):4773–4789, 2014.
- [10] Jaroslav Martinec. The degree-day factor for snowmelt runoff forecasting. In *IUGG General Assembly of Helsinki*, pages 468–477. IUGG, 1960.
- [11] J. Martinec, Albert Rango, and E. Major. *The snowmelt-runoff model (SRM) user's manual*. Washington, D.C. : National Aeronautics and Space Administration, 1983. April 1983-Cover.
- [12] G. F. Zebende, M. F. da Silva, and A. Machado Filho. DCCA cross-correlation coefficient differentiation: Theoretical and practical approaches. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 392(8):1756–1761, 2013.

Reformulation of latex class A latex paint for interior use, by partial replacement of titanium dioxide by extenders.

Fabiola Sevilla^a, José Luis Muñoz^a, José Antonio Pérez^b, Belén María Paricaguán^{*,b}

^aCentro de Investigaciones Montana, Valencia, Carabobo, Venezuela.

^bDepartamento de Ingeniería Química, Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

Abstract.- The main objective of this research was to reformulate a latex class A semi-precious interior paint by partial replacement of titanium dioxide (TiO₂) by extenders. A titanium dioxide (TiO₂) concentrate was used as a standard mixture, to which partial substitution was made for each of the titanium dioxide (TiO₂) extenders. In percentage mass / mass of 5, 10 and 15 respectively. There were seven extenders of different characteristics: five calcium carbonates, one aluminum silicate and one barium sulphate, among which a selection was made of the three that complied with the physicochemical characteristics of the paint. The extensions that met the requirements of the painting were two of the carbonates under study and the aluminum silicate.

Keywords: semi-matt paint; extenders; latex; pigment; titanium dioxide.

Reformulación de pintura látex clase A Semimate de uso interior, mediante la sustitución parcial del dióxido de titanio por exténderes.

Resumen.- El objetivo principal de esta investigación, fue reformular una pintura látex clase A semimate de uso interior mediante la sustitución parcial de dióxido de titanio (TiO₂) por exténderes. Como mezcla patrón se usó un concentrado dióxido de titanio (TiO₂) al cual se le realizó la sustitución parcial por cada uno de los exténderes del dióxido de titanio (TiO₂) En porcentaje masa/masa de 5, 10 y 15 respectivamente. Se contaron con siete exténderes de distintas características: 5 carbonatos de calcio, 1 silicato de aluminio y 1 sulfato de bario, entre los cuales se realizó una selección de los tres que cumplieron con las características fisicoquímicas de la pintura. Los exténderes que cumplieron con los requerimientos de la pintura fueron dos de los carbonatos en estudio y el silicato de aluminio.

Palabras claves: pintura semimate; extender; látex; pigmento; dióxido de titanio.

Recibido: abril 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción

La pintura es aquel producto en estado líquido, fluido o viscoso que una vez aplicado sobre un soporte o superficie, al cabo de un tiempo, se transforma en una película sólida y opaca, fuertemente adherida a dicha superficie o soporte confiriéndole el color del pigmento que tiene la composición de la pintura. Existen diversos tipos de pinturas (imprimaciones y esmaltes, plásticas,

barnices, entre otros), las cuales cada una está diseñada para un fin específico, el presente trabajo de investigación centra su interés únicamente en las pinturas látex, también llamadas pinturas plásticas, de emulsión o decorativas de base agua. Considerando esto, se procede a definir lo que es una pintura látex como, una dispersión en medio acuoso de partículas aglutinadas mediante un determinado ligante y estabilizadas de forma conveniente, generalmente son empleadas para la decoración y protección de superficies, por ejemplo paredes y fachadas, [1].

Los pigmentos son compuestos orgánicos e inorgánicos, cuya función es proporcionar a la pintura color y poder cubriente. Los pigmentos son opacos tanto en seco como en húmedo.

* Autor para correspondencia:

Correo-e: belenparicaguan@gmail.com (Belén María Paricaguán)

Ruszala y colaboradores [2] enfatizan que el dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los más eficientes pigmentos de dispersión de luz conocidos por el hombre, y como resultado es ampliamente utilizado para entregar opacidad, especialmente en formulaciones de pintura. Sin embargo, debido al costo del mismo, la disminución de los recursos y un proceso de fabricación que consume mucha energía y produce subproductos indeseables, se requieren sustitutos para mantener una fuente de pigmento blanco en el futuro. Existen muchos sustitutos, como caolín (tanto sin tratar como calcinado) y látex. Estos, junto con otras alternativas, son revisados. Hassas y colaboradores [3] en su investigación resaltan el comportamiento del carbonato de calcio precipitado (PCC), y se definió como seudoplástico y su viscosidad se eleva con el aumento del pH. Se encontró aceptable para la sustitución parcial del dióxido de titanio (TiO_2), ya que su contribución a la opacidad es mayor que la de otros sustitutos de la carga. La producción de PCC es un proceso de recristalización de calcita en condiciones bien controladas; por lo tanto, los productos son más puros que los otros minerales. Debido a esta pureza, las pinturas que contienen PCC producen un brillo más alto que las pinturas estándar que contienen calcita molida (GCC) como pigmento. Se observó que el PCC parcialmente sustituido por dióxido de titanio (TiO_2) puede mejorar la estabilidad, la resistencia al fregado, el brillo y la cobertura de las pinturas producidas.

Karakas y colaboradores [4] realizaron un estudio con el carbonato de calcio precipitado (PCC) se sustituyó por TiO_2 en la mezcla de pintura con tres concentraciones diferentes de volumen de pigmento (PVC). Se observó que la sustitución de TiO_2 por PCC depende del valor de PVC en el que hay una cantidad óptima de PCC. La calidad de las pinturas producidas por PCC junto con sus propiedades reológicas se evaluó en función de las características estándar tanto en pinturas húmedas como secas, además, los valores de viscosidad, densidad, opacidad y brillo. La adición de PCC aumenta la opacidad hasta cierto punto. De manera similar, la resistencia al fregado y la viscosidad aumentan con la adición de PCC en todos los PVC, sin embargo, la viscosidad no es tan crítica para la

producción de pintura. Por otro lado, no hay ningún efecto sistemático de PCC en el valor de brillo de la pintura. En general, este estudio demuestra que el PCC puede usarse exitosamente para sustituir TiO_2 solo con un ajuste cuidadoso del PVC y otros exténderes utilizados en la formulación de la pintura.

Asimismo, las cargas, generalmente inorgánicas; aportan cuerpo, materia sólida, estructura y reología a la pintura. Las cargas son opacas cuando están secas pero se vuelven translúcidas en estado húmedo. Una gran diferencia con los pigmentos es su bajo índice de refracción entre 1,5 y 1,7 por lo que su contribución al poder cubriente de la pintura es despreciable. Las cargas pueden ser divididas en dos grupos: cargas de relleno y exténderes. Es necesario destacar, que en función de la carga utilizada variarán las características del producto final[5].

Los exténderes son un tipo de carga funcional, ya que tienen la capacidad de mejorar el rendimiento de los pigmentos cubrientes debido a dos posibilidades, primero, si su forma es laminar (tipo silicato de aluminio), las partículas de extender provocan que el pigmento se distribuya y arregle en forma espaciada evitando su aglomeración, segundo, si la forma del extender es nodular y su tamaño medio de partícula se asemeja al tamaño del dióxido de titanio (TiO_2), (tipo carbonatos de calcio micronizados y sulfato de bario), las partículas del extender se distribuyen entre las partículas de dióxido de titanio (TiO_2), generando un efecto de espaciamiento que igualmente evita su reaglomeración y, en ambos casos, el resultado es una mejora del proceso de dispersión del dióxido de titanio (TiO_2), lo que conlleva a beneficios como mayor cubrimiento, mayor poder de tinteo, mayor retención de brillo y mejor estabilidad contra la sedimentación[6].

En Venezuela por el alto costo del dióxido de titanio se planteó, reformular una pintura látex clase A semimate de uso interior, mediante la sustitución parcial del dióxido de titanio (TiO_2) por exténderes. Se fabricaron alternativas de formulación con reducciones de la concentración en porcentaje en masa de dióxido de titanio (TiO_2) y su sustitución parcial por exténderes, luego de la evaluación de

las propiedades de las pinturas alternativas, fueron seleccionados los tres que mejor exténderes y se ajustaron a los requerimientos de la calidad de la pintura. Así a través de diversas evaluaciones de calidad en la película en pinturas tanto húmedas como secas se obtuvieron las concentraciones adecuadas de sustitución parcial de dióxido de titanio (TiO₂) por los exténderes y se analizó su impacto en las alternativas de formulación planteadas[7].

2. Materiales y Métodos

2.1. Exténderes a evaluar

Se tomó en consideración siete exténderes a estudiar tomando en cuenta su forma, tamaño de partícula, índice de refracción en seco y absorción de aceite. Bhoge y colaboradores [8] realizaron formulaciones con el reemplazo parcial de hasta un 30 % del pigmento dióxido de titanio (TiO₂) utilizando Mica-CaCO₃ en pintura decorativa. Sin embargo, en esta investigación se fijó un rango entre (5-15) %, debido a la poca disponibilidad de materia prima en el mercado venezolano para realizar los ensayos, el mismo fue usado en todas las fórmulas desarrolladas. Los análisis se realizaron por triplicado, usando el mismo sistema de medición, bajo las mismas condiciones de calidad soportadas según las Normas Venezolanas Covenin. Asimismo, para la sustitución parcial del dióxido de titanio (TiO₂), se inició tomando en consideración el valor más alto 15 %, y de esta manera obtener el punto en el cual las propiedades críticas del producto evaluado se encontraron dentro de especificaciones a la mayor reducción posible de dióxido de titanio (TiO₂) [7].

En la Tabla 1 se observan las características de siete exténderes, cinco carbonatos de calcio, un silicato de aluminio y un sulfato de bario.

En principio se tomó como base un concentrado de dióxido de titanio (TiO₂), esto es debido a que posee la mayor cantidad del pigmento y, por ende, permitiría observar con mayor facilidad el efecto de los exténderes sobre el dióxido de titanio (TiO₂) en la pintura en estudio; asimismo, se determinaron propiedades tales como: peso por galón, no volátiles, viscosidad, pH, sedimentación

Tabla 1: Exténderes adquiridos para realizar ensayos.

E_i	Familia	Tamaño de partícula d50(μ m)	Absorción de aceite ($g_{ac}/100g_{ext}$)	Índice de refracción en seco(Adim)
E_1	CaCO ₃ (microniz)*	0,70	17,0	1,57
E_2	CaCO ₃ (microniz)*	1,00	24,0	1,57
E_3	CaCO ₃ (microniz)*	0,80	21,0	1,57
E_4	CaCO ₃ (microniz)*	3,05	22,1	1,57
E_5	CaCO ₃ (microniz)*	0,90	20,5	1,57
E_6	Al ₂ (SiO ₃) ₃ **	5,40	152,3	1,64
E_7	BaSO ₄ *	0,80	16,7	1,65

microniz: micronizado, *:Forma nodular, **:Forma laminar
 E_i : extender i, d50: tamaño medio de partícula

y poder de tinteo, de acuerdo a las alternativas más adecuadas en cuanto a sus especificaciones se eligen tres opciones a desarrollar [7]. En la Tabla 2 se observan las fórmulas 1, 2 y 3 que corresponden a la cantidad de dióxido de titanio (TiO₂) sustituidas y estas fueron 5 %, 10 % y 15 % masa/masa respectivamente.

Tabla 2: Diseño de fórmula para el concentrado de Dióxido de Titanio (TiO₂)

Materia prima	Porcentaje masa/masa			
	F_{actual}	$F_{5\%}$	$F_{10\%}$	$F_{15\%}$
Agua tratada	26,6	26,6	26,6	26,6
Espesante	0,2	0,2	0,2	0,2
*Tensoactivos	2,0	2,0	2,0	2,0
Co-solvente	1,0	1,0	1,0	1,0
Dióxido de titanio	70,0	66,5	63,0	59,5
Extender E_i	0,0	3,5	7,0	10,5
Bactericida	0,2	0,2	0,2	0,2

*Tensoactivos: antiespumantes/dispersantes/humectantes

$F_n\%$:Fórmula al n % de sustitución parcial de TiO₂, E_i : extender i

Nota: Etapa de fabricación dispersión

Las alternativas de formulación presentadas en la Tabla 2 aplican de igual forma para todos los exténderes.

2.2. Caracterización y evaluación fisicoquímica de la pintura clase A semimate de uso interior

En la Tabla 3 se presentan todas las materias primas que conforman la fórmula para la elaboración

de la pintura clase A semimate de uso interior.

Tabla 3: Fórmula actual para la fabricación de la pintura clase A semimate de uso interior [7]

Materia prima	Porcentaje masa/masa
Agua tratada	22,0
Celulosa/Espesante	2
*Tensoactivos	1,0
estabilizante de pH	2,0
Coalescente	19,0
Dióxido de titanio	12,0
Cargas varias	0,5
Co-solvente	1,0
Bactericida / Fungicida	0,5
Resina	40,0
TOTAL	100,0

*Tensoactivos:antiespumantes/dispersantes/humectantes
Nota:etapa de fabricación, dispersión y terminación

La pintura en estudio se evaluó según sus parámetros fisicoquímicos tal como se observa en la Tabla 2 y soportada según lo establecido en la Norma Venezolana Covenin (en caso de regirse por alguna).

Tabla 4: Parámetros fisicoquímicos de la pintura clase A semimate de uso interior

Propiedad	Unidad	Especificación
No volátiles[8]	%	Mín. 40,00
pH [9]	N/A	8,0-9,5
Peso por galón [10]	kg/gal	4,77±0,20
Grado de dispersión[11]	µm	25-35
Viscosidad[12]	KU	85-95
Estabilidad en el envase[13]	N/A	Mín. s/Norma
Brochabilidad[14]	N/A	Mín. fácil
Resistencia al fregado	Ciclos	Mín. 300
Brillo. 60°[15]	N/A	15-25
Blancura	%	(*)
Índice de amarillez	N/A	(*)
Radio contraste[16]	%	Mín. 95
Secamiento libre de huella[17]	h	Máx. 1

N/A: no aplica, KU: Krebs-Stormer, Mín: mínimo, Máx.: máximo
s/norma: según norma, F: fórmula, (*):Comparar con F. actual

2.3. Evaluación de la influencia de la reducción del dióxido de titanio (TiO₂) por los exténderes en la reformulación de la pintura objeto del estudio

Para poder evaluar la influencia de la sustitución parcial del dióxido de titanio en las reformulaciones estudiadas, se quiso conocer el comportamiento de

las fórmulas actuales si se reducen las cantidades de dióxido de titanio sin sustituirlo por otro tipo de carga. Se fabricó cada uno de las pinturas en estudio, restándoles las cantidades de dióxido de titanio que se redujeron en las fórmulas propuestas. Para aquellas fórmulas reformuladas en las cuales existía más de un porcentaje de sustitución posible, se utilizó la menor concentración, con la intención de generar el menor impacto en las propiedades que no eran de interés para esta evaluación. Posteriormente se evaluó el cubrimiento proporcionado por cada una de las pruebas realizadas, con el fin de corroborar que los exténderes cumplieron con su función principal: extender el dióxido de titanio[7].

Se evaluó la influencia de la reducción del dióxido de titanio en las reformulaciones propuestas. Los pasos para dicha evaluación se dividieron en: fabricación de pinturas con cantidades de dióxido de titanio (TiO₂) reducidas, evaluación del cubrimiento proporcionado por dicha pintura y análisis de la variación de las propiedades en las pinturas alternativas con respecto a pinturas con dióxido de titanio (TiO₂) reducido y fórmula actual.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de la pintura clase A semimate de uso interior

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para la pintura clase A semimate de uso interior según fórmula actual.

Los valores obtenidos durante la evaluación de dicha pintura indican que la misma cumple con los parámetros fisicoquímicos exigidos en las Normas Venezolanas Covenin, por lo que no fue necesario un ajuste previo. Asimismo, para la fórmula que contiene una sustitución parcial de 10 % fue sustituido 7 % de dióxido de titanio (TiO₂) y la fórmula que contiene una sustitución parcial de 15 % fue sustituido 10,5 % de dióxido de titanio (TiO₂).

La fórmula actual contiene un 70 % de dióxido de titanio, por lo que para la fórmula que contiene una sustitución parcial de 5 % fue sustituido 3,5 % de dióxido de titanio (TiO₂) por el extender correspondiente en el concentrado de dióxido

Tabla 5: Propiedades de la pintura clase A semimate de uso interior según fórmula actual

Propiedad	Unidad	Especificación	F. Actual
No volátiles[8]	%	Mín. 40,00	51,31
pH [9]	N/A	8,0-9,5	8,88
Peso por galón[10]	kg/gal	4,77 ±0,20	4,89
Grado de dispersión [11]	µm	25-35	25
Viscosidad[12]	KU	85-95	92,6
Brochabilidad [14]	N/A	Mín. fácil	Fácil
Resistencia al fregado	Ciclos	Mín. 300	> 400
Brillo. 60°[15]	N/A	15-25	25,0
Blancura	%	(*)	84,24
Índice de amarillez	N/A	(*)	2,70
Radio contraste[16]	%	Mín. 95	95,41
Secamiento libre de huella[17]	h	Máx. 1	1

N/A: no aplica, KU: Krebs-Stormer, Mín.: mínimo, Máx.: máximo s/norma: según norma, F: fórmula, (*):Comparar con F. actual.

de titanio llamado desde ahora (intermedio). Asimismo, para la fórmula que contiene una sustitución parcial de 10 % fue sustituido 7 % de dióxido de titanio (TiO₂) y la fórmula que contiene una sustitución parcial de 15 % fue sustituido 10,5 % de dióxido de titanio (TiO₂).

Una vez fabricadas las 7 alternativas al 5 %, 10 % y 15 % masa/masa de sustitución del intermedio, se realizaron las evaluaciones de las características físicas y químicas.

3.1.1. Viscosidad

Al variar los tipos de carga en la fabricación de una misma pintura se observan variaciones en la viscosidad de la pintura, dependiendo de las características asociadas a dicha carga, tal y como se presenta en la Tabla 7, los distintos valores obtenidos a medida que se realizan cambios en la formulación.

La mayoría de las alternativas de los intermedios, excepto para el E₇, presentaron valores de viscosidad por encima de la especificación, esto ocurre debido a que al sustituir el dióxido de titanio (TiO₂) por los exténderes se incrementa la absorción de aceite total del dióxido de titanio (TiO₂) más extender, exceptuando el caso de E₇, cuya absorción de aceite particular es muy cercana a la del dióxido de titanio (TiO₂), en los demás casos la absorción de aceite del extender

Tabla 6: Variación de la viscosidad en las distintas alternativas

E _i	Viscosidad (KU)		
	% Sustitución de TiO ₂		
	5 %	10 %	15 %
E ₁	102,2	101,0	100,1
E ₂	96,1	96,4	97,1
E ₃	101,0	110,1	101,2
E ₄	101,7	98,7	98,1
E ₅	99,1	98,8	98,1
E ₆	103,3	105,2	106,0
E ₇	94,5	93,7	89,9

E_i: extender i, KU: Krebs-Stormer
F. actual:95,0 KU
Especificación: (85,0-95,0) KU

es superior a la del dióxido de titanio (TiO₂). El índice de absorción es un factor importante que influye en forma considerable, sobre la viscosidad y propiedades de flujo y nivelación o extensibilidad de la película de pintura [18].

Asimismo, las partículas redondeadas producen menor espesamiento que las que tienen formas laminares y también mientras más alto sea el índice de absorción de aceite, mayor será la viscosidad de la pintura. Si en la fórmula hay carga de tamaño muy grande comparadas con el dióxido de titanio (TiO₂), estas obligan a las partículas de titanio a juntarse entre ellas y de este modo vuelven a perder eficacia, es necesaria la presencia de cargas finas para separar las partículas de dióxido de titanio.

El E₆ presentó los valores más altos en cuanto a viscosidad del intermedio entre (103,3 y 106,0) KU; incrementando a medida que aumentaba la concentración del extender, esto es debido a que, dicho extender corresponde a un silicato de aluminio cuya forma de partícula es laminar y posee el valor de absorción de aceite más alto entre los exténderes evaluados, la combinación de cargas laminares de varios tamaños aumenta la porosidad en pintura con una concentración en volumen de pigmentos (PVC) por encima de PVC crítico esto aumenta la opacidad en seco, pero puede perjudicar características como lavabilidad.

Para la evaluación del E₇, ocurre todo lo contrario, ya que en este caso se obtuvieron, los mínimos valores de viscosidad entre (89,9-94,5) KU, disminuyendo a medida que la concentración

del extender se incrementa, lo cual coincide con lo esperado, debido a que al ser un sulfato de bario presenta una forma de partícula nodular, su área de superficie es reducida, lo cual trae como consecuencia que la absorción de aceite de este producto sea baja ($16,7g_{ac}/100g$) e incluso menor a la del TiO_2 ($17,1g_{ac}/100g$).

Finalmente, se observa que para los exténderes asociados a carbonatos, que van desde el 1 hasta el 5, los valores de viscosidad son altos y similares entre sí. Generalmente, a menor tamaño de partícula mejor dispersión, y a mayor dispersión menor será la cantidad de solvente libre en la mezcla, por ende, el concentrado o pintura presentará una mayor viscosidad[5].

3.1.2. Brillo

Esta propiedad es crítica para la pintura en estudio por lo que se tuvo que verificar en el concentrado de pigmentos y así evitar la selección de exténderes que puedan afectar el brillo. Para realizar estas pruebas, se utilizó una base estándar sin dióxido de titanio (TiO_2) de una pintura satinada en la cual fue añadida, en proporción 90 % de base y 10 % de concentrado de dióxido de titanio (TiO_2) (% masa/masa) para su posterior aplicación a espesor constante, una vez seca la película de pintura se obtuvieron los resultados representados en la Figura 1.

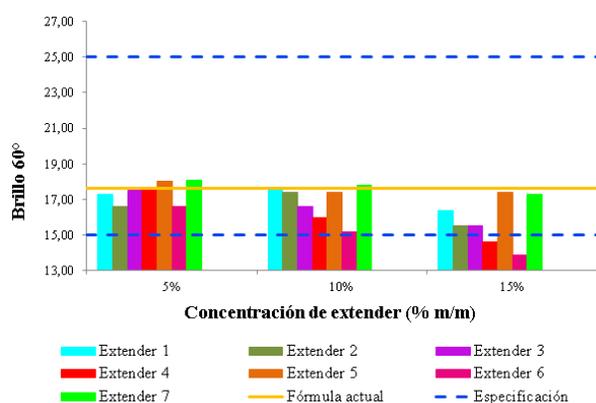


Figura 1: Variación del brillo en función de la concentración en porcentaje masa/masa de dióxido de titanio (TiO_2) sustituido parcialmente por cada extender evaluado.

El brillo es afectado por dos características: absorción de aceite y finura de partícula de

los exténderes utilizados, [6]. Debido a esto y considerando que el dióxido de titanio posee un índice de absorción de aceite relativamente bajo ($17,1g_{ac}/100g_{pig}$) y pequeño tamaño de partícula ($0,3\mu m$); en la medida en que se redujo la concentración del porcentaje masa/masa del mismo, sustituyéndose por cada uno de los exténderes se evidenció, que el brillo de la película de la pintura seca disminuía con respecto al brillo presentado por la pintura de la fórmula actual (F. actual). Sin embargo, los valores de brillo obtenidos se encuentran dentro de especificaciones respecto a las normas, a excepción de E_6 correspondiente al silicato de aluminio, ya que si bien, a una concentración de 5 % masa/masa en sustitución parcial del dióxido de titanio (TiO_2) este presenta un valor de brillo medianamente aceptable (brillo 60° al 5 %: 16,6), se aprecia una caída brusca de esta propiedad a medida que es incrementada la concentración del extender por lo cual para un 15 % masa/masa en sustitución parcial de dióxido de titanio, el valor de brillo obtenido es menor al mínimo requerido en especificaciones (brillo 60° prueba E_6 al 15 %: 13,9; brillo 60° especificación: entre 15,0 y 25,0) en concordancia con lo esperado, esto es debido a la alta absorción de aceite y gran tamaño que presenta este silicato (absorción de aceite: $152,3g_{ac}/100g$; tamaño de partícula: $5,40\mu m$). Asimismo de forma opuesta, sucede con el E_7 cuya baja absorción de aceite y reducido tamaño (absorción de aceite: $16,7g_{ac}/100g$; tamaño de partícula: $0,80\mu m$), le confiere los valores más altos de brillo (entre 17,6 y 18,1 manteniéndose prácticamente constante en la medida que es disminuida la concentración de dióxido de titanio (TiO_2)).

En el caso de los carbonatos de calcio micronizados (de E_1 a E_5) estos presentaron distintos comportamientos, esto es debido a los diferentes tamaños medios de partícula (variando desde $0,70\mu m$ hasta $3,05\mu m$), así como, sus índices de absorción de aceite cercanos, pero no iguales entre sí (entre $17,0g_{ac}/100g_{ext}$ y $24,07g_{ac}/100g_{ext}$). Sin embargo, considerando ambas propiedades, se tienen que estos exténderes cumplieron con el comportamiento esperado, puesto que a menor tamaño y menor índice de absorción de aceite, más

alto era el brillo proporcionado por la película de pintura asociada. De igual forma, se hace notar que el carbonato de calcio correspondiente a E_5 presenta un comportamiento muy similar al sulfato de bario, esto se debe a que es un carbonato diseñado para usarse en productos de alto brillo, fabricado mediante un proceso controlado de molienda que garantiza la distribución cerrada y el tamaño de partículas finas, generando una dispersión y espaciado del (TiO_2) eficientes con mínima afectación del brillo.

3.1.3. Relación radio contraste y cubrimiento

Se toman los intermedios preparados con la fórmula actual y con sustituciones por los distintos exténderes y se incorporan a paridad de condiciones a base estándar donde el aporte del dióxido de titanio (TiO_2) al cubrimiento es máximo. Asegurando un espesor constante de 3mils en cartulinas barnizadas no absorbentes. Los valores de cubrimiento obtenidos por las distintas alternativas superan el mínimo requerido en especificaciones 95,0 %.

Tabla 7: Variación porcentaje de blancura y relación radio contraste

	Propiedad					
	Blancura(%)			Radio contraste(%)		
	% Sustitución de TiO_2			% Sustitución de TiO_2		
	5 %	10 %	15 %	5 %	10 %	15 %
E_1	69,78	71,07	70,17	95,69	95,94	95,66
E_2	70,83	70,79	69,53	96,88	96,78	95,35
E_3	71,88	71,55	70,14	95,55	95,9	95,22
E_4	70,02	69,78	69,71	95,93	95,28	95,37
E_5	70,19	70,92	71,18	95,44	95,88	95,51
E_6	71,55	71,57	71,29	97,37	96,69	96,34
E_7	70,78	70,89	70,71	96,05	96,42	96,07

En cuanto al porcentaje de blancura se observa en la Tabla 8 que el mejor comportamiento fue presentado por E_2 (carbonato de calcio micronizado), E_5 (carbonato de calcio micronizado), E_6 (silicato de aluminio) y E_7 (sulfato de bario) puesto que mantuvieron niveles de blancura relativamente altos a mayores porcentajes de sustitución (15 % masa/masa) parcial del dióxido de titanio (TiO_2). Sin embargo, aquellos pigmentos que tienen

tamaño de partícula extremadamente pequeño permiten una buena distribución del color sobre la superficie y de aquí su poder colorante. En el caso del sulfato de bario, según el autor [5] los cristales son nodulares rómbicos e inertes, su resistencia química y poca solubilidad en el agua la predestinan para recubrimientos a la intemperie, tienen un índice de refracción bajo y absorción de aceite extremadamente baja. Y para el silicato de aluminio es de estructura laminar y flexible sirve para estabilizar la distribución de pigmentos funcionando como un extender de dióxido de titanio (TiO_2) fortaleciendo el poder de cubrimiento. Al analizar los resultados de radio contraste y porcentaje de blancura para los distintos porcentajes de sustitución parcial de dióxido de titanio (TiO_2) reportados en la Tabla 8, se seleccionan los exténderes E_2 , E_5 y E_6 para la reformulación y evaluaciones de propiedades críticas de la pintura en estudio.

3.2. Determinar las cantidades adecuadas de exténderes a utilizar en la nueva fórmula pintura látex tipo A semimate de uso interior.

Para esta pintura, al reducir en un 15 % masa/masa la concentración del dióxido de titanio (TiO_2) y sustituirlo parcialmente por cada uno de los tres exténderes evaluados, en ninguno de los casos se alcanzaron valores de cubrimiento que cumplieran con especificaciones, esto es debido, a que la pintura clase A semimate de uso interior posee una baja concentración en volumen de pigmentos (PVC) de 30 %, lo que la hace mucho más susceptible a los cambios en el material sólido contenido en la misma[5].

3.3. Evaluación de las propiedades críticas de la pintura en estudio

Al observar los valores presentados en la Tabla 9, el extender 6 correspondiente al silicato de aluminio a una concentración de 15 % masa/masa en sustitución parcial de dióxido de titanio (TiO_2), arrojó los mejores resultados en cubrimiento (94,7 %) y blancura (87,3 %), ocurriendo lo contrario en el caso del brillo 60°, propiedad en la cual obtuvo valores inferiores al establecido en especificaciones debido a que este extender

posee los valores más altos en cuanto a tamaño de partícula ($5,40\mu\text{m}$) e índice de absorción de aceite ($152,3\text{gac}/100\text{gext}$) que tiene como consecuencia una menor cantidad de resina libre en el producto causando bajo brillo en la pintura terminada. Entonces, al reducir el porcentaje de sustitución parcial del TiO_2 a un 10% masa /masa se tiene que el extender 6 cumple especificaciones de cubrimiento con un 0,1% por encima del presentado por la fórmula actual así como un % blancura 0,2% mayor; en el caso de los exténderes 2 y 5 se hizo necesaria la reducción de la concentración masa/masa de extender sustituido por dióxido de titanio (TiO_2) a un 5%, concentración en la cual dichos exténderes lograron alcanzar el cubrimiento mínimo requerido por especificaciones 95,0%, sin embargo, no alcanzaron la blancura presentada por la fórmula actual permaneciendo ambos exténderes un 1,4% por debajo de la misma.

Tabla 8: Evaluación de propiedades críticas para la pintura clase A semimate de uso interior

Sustitución (masa/masa)	Propiedad	E_6	Δ	E_2	Δ	E_5	Δ
15 %	R/C (%)	94,5	0,9	92,8	2,6	91,1	4,3
	Brillo 60°	4,6	20,4	14,5	10,5	14,7	10,3
	Blancura (%)	87,3	1,1	79,5	6,7	80,3	5,9
10 %	R/C (%)	95,5	0,1	94,3	1,1	93,6	1,9
	Brillo 60°	15,2	9,8	18,4	6,6	18,6	6,4
	Blancura (%)	86,4	0,2	82,3	3,9	82,4	3,8
5 %	R/C (%)	93,5	1,9	95,3	0,1	96	0,6
	Brillo 60°	23,5	24,5	20,1	4,9	20,3	4,7
	Blancura (%)	86,4	0,2	84,8	1,4	84,8	1,4

R/C: Relación de contraste, Mín.: mínimo.
 F: fórmula, Δ : variación con respecto a fórmula actual.
 R/C (%): Especificación: Mín. 95,0; F. actual: 95,4
 Brillo 60°: Especificación: (15-25); F. actual: 25
 Blancura (%): Especificación: Comp. con F. actual; F. actual:86,2

3.4. Estandarizar las fórmulas actuales y las reformulaciones con los exténderes alternativos en producto terminado

3.4.1. Formulación y evaluación de propiedades fisicoquímicas de las alternativas propuestas para pintura látex tipo A semimate de uso interior.

Las alternativas de formulación con los exténderes 6, 2 y 5 correspondientes a silicato de

aluminio E_6 , carbonato de calcio micronizado E_2 y carbonato de calcio micronizado E_5 . Asimismo, en la Tabla 10 se proporcionan las fórmulas alternativas para la pintura látex clase A semimate de uso interior.

Tabla 9: Fórmulas alternativas para pintura clase A semimate de uso interior

Materia prima	Alternativas % masa/masa		
	E_6	E_2	E_5
Agua tratada	22,00	22,00	22,00
Celulosa / Espesantes	2,00	2,00	2,00
*Tensoactivos	1,00	1,00	1,00
estabilizante de pH	2,00	2,00	2,00
Dióxido de titanio	17,10	18,05	18,05
Extender	1,90	0,95	0,95
Cargas varias	12,00	12,00	12,00
Coalescente	0,50	0,50	0,50
Co-solvente	1,00	1,00	1,00
Bactericida/Fungicida	0,50	0,50	0,50
Resina	40,00	40,00	40,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00

*Tensoactivos: antiespumantes/dispersantes/humectantes

En la Tabla 10 se evidencian los resultados obtenidos para la concentración en volumen de pigmentos (PVC) de las alternativas formuladas para la pintura látex clase A semimate de uso interior.

Tabla 10: Variación de la concentración de pigmento en volumen (PVC) en las alternativas propuestas para la pintura látex clase A semimate de uso interior.

F.actual	PVC(%) Alternativas					
	E_6	Δ (%)	E_2	Δ (%)	E_5	Δ (%)
30,00	31,09	1,09	30,47	0,47	30,47	0,47

*Tensoactivos: antiespumantes/dispersantes/humectantes

Se tiene que la concentración de pigmento en volumen de las alternativas presentó incrementos con respecto a la fórmula actual debido a las diferencias de densidad entre el dióxido de titanio, silicato de aluminio y carbonatos de calcio (PVC fórmula actual: 30,00%; PVC E_6 : 31,09%; PVC E_2 y E_5 : 30,47%), a pesar de ello las alternativas de formulación presentadas se mantuvieron con

valores de PVC dentro del rango recomendado para las pinturas clase A semimate de uso interior entre (30-40) %.

En la Tabla 11 se presentan los resultados obtenidos durante la evaluación de la pintura látex clase A semimate de uso interior en la fórmula actual y alternativas correspondientes.

3.4.2. Evaluación del brillo en la pintura

En la Figura 2 se observa la evaluación del brillo de la película a 60°, se tiene que las fórmulas alternativas arrojaron valores menores al presentado por la fórmula actual (F. actual: 25,0; E_6 : 15,2; E_2 : 20,1 y E_5 : 20,3), esto es debido a que la absorción de aceite de los exténderes (E_6 : 152,3; E_2 : 24,0 y E_5 : 20,5) es mayor a la del dióxido de titanio (17,1) teniendo entonces valores de brillo decrecientes conforme la absorción de aceite del extender incrementa, siendo entonces E_6 el que presenta el valor más bajo entre las alternativas propuestas.

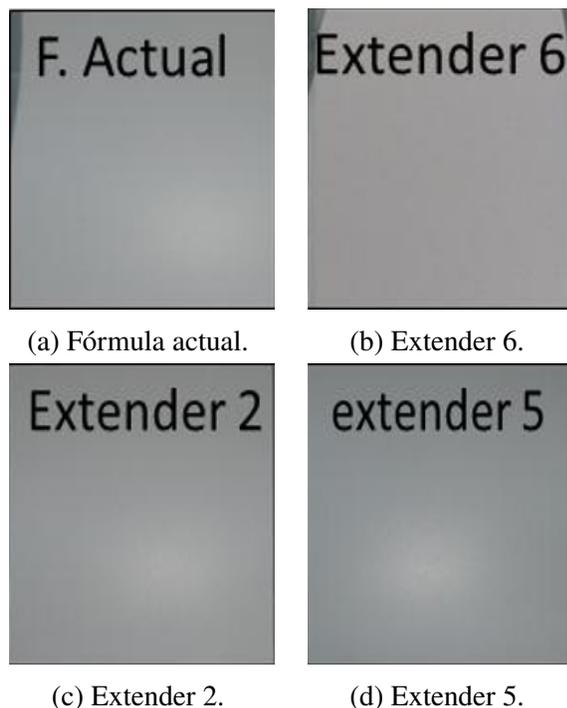


Figura 2: Prueba de brillo 60° aplicada a pintura látex de uso interior clase A semimate según fórmula actual y alternativas.

Al evaluar el cubrimiento proporcionado por las distintas alternativas, se tiene que los exténderes

6 (silicato de aluminio) y 5 (carbonato de calcio micronizado) superan el valor proporcionado por la fórmula actual (f. actual: 95,4 %; E_6 : 95,5 % y E_5 : 95,9 %), siendo el E_5 el que presenta el mejor comportamiento, sin embargo, su concentración en la alternativa propuesta para la pintura clase A semimate de uso interior es de 5 % masa/masa de sustitución, mientras que E_6 se encuentra propuesto para una sustitución parcial de 10 % masa/masa, por lo que continua siendo este último el que presenta los mejores resultados.

En cuanto al E_2 , este suministró el menor valor de radio contraste entre las pruebas realizadas (95,3 %), sin embargo, cumple con el requerimiento mínimo de opacidad exigido en especificaciones 95,0 % por lo que es también una alternativa válida de formulación para esta pintura.

Se observa que el uso de E_6 mejora en mayor medida la blancura e índice de amarillez de la película de pintura, debido a su alto grado de pureza y luminosidad, mientras que los carbonatos micronizados, exténderes E_2 y E_5 , involucran pequeñas mejoras en dichas propiedades, que pueden considerarse como que se mantienen inalteradas a los % de sustitución estudiados (f. actual: 84,24 % y 2,70; E_6 : 86,40 % y 1,86; E_2 : 84,83 % y 2,67; E_5 : 84,76 % y 2,65).

3.4.3. Identificación del extender con mejor performance

De las tres alternativas propuestas para la pintura evaluada, la correspondiente a E_6 (silicato de aluminio) presentó el mejor comportamiento en cuanto a cubrimiento, porcentaje blancura para todos los casos. Este es el desempeño esperado ya que dicho extender posee una forma de partícula laminar siendo entonces el mejor espaciando y redistribuyendo el dióxido de titanio en las pinturas a diferencia del resto de los exténderes estudiados, los cuales poseían una forma de partícula nodular. Referente al resto de las propiedades, las variaciones con respecto a la fórmula actual no generaron grandes impactos ya que en todos los casos se mantuvieron dentro de especificaciones. Debido a lo anterior, aunque en la pintura semimate el brillo se ubica en el mínimo de la especificación, se considera que el silicato de

Tabla 11: Propiedades de la pintura látex clase A semimate de uso interior

Propiedad	Unidad	Alternativas			
		F.actual	E_6	E_2	E_5
No volátiles	%	51,90	52,00	51,93	52,12
pH	N/A	8,88	8,90	8,90	8,91
Peso por galón	kg/gal	4,89	4,88	4,87	4,89
Grado de dispersión	μm	25	25	25	25
Viscosidad	KU	92,6	95,0	93,1	94,2
Brochabilidad	N/A	Fácil	Fácil	Fácil	Fácil
Resistencia al fregado	Ciclos	>400	> 400	> 400	> 400
Brillo. 60°	N/A	25,0	15,2	20,1	20,3
Radio contraste	%	95,4	95,5	95,3	95,9
blancura	%	84,24	86,40	84,83	84,76
Índice de amarillez	N/A	2,70	1,86	2,67	2,65
Secamiento libre de huella	Min	60	45	60	60

N/A: no aplica, KU: Krebs-Stormer. Mín.: mínimo, Máx.: máximo

F: fórmula, E_i : extender i

aluminio es el extender con mejor performance en la línea estudiada.

3.5. Evaluación de la influencia de la reducción del TiO_2 por los nuevos exténderes en las reformulaciones de pintura látex clase A semimate de uso interior.

La evaluación de la influencia de la reducción del dióxido de titanio en las reformulaciones propuestas se realizó con el fin de comprobar la funcionalidad de los exténderes como espaciadores del dióxido de titanio (TiO_2) en las pinturas, se tomó en consideración, parámetros fisicoquímicos de las pinturas y una propiedad crítica como lo es el poder cubriente a través de la prueba de radio contraste.

3.5.1. Evaluación del cubrimiento proporcionado por productos con cantidades de dióxido de titanio reducidas para pintura látex clase A semimate de uso interior

El porcentaje de reducción y sustitución parcial de dióxido de titanio (TiO_2) fue de un 5% masa/masa del mismo ya que a porcentajes de sustitución más altos los exténderes E_2 y E_5 , asociados a carbonatos de calcio micronizado, no cumplirían con los requerimientos de calidad de esta pintura en cuanto a cubrimiento.

En la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos durante la evaluación del cubrimiento a un 5% masa/masa de reducción de dióxido de

titanio en la pintura clase A semimate de uso interior.

En este caso, el cubrimiento ofrecido por la pintura clase A semimate de uso interior con una reducción del 5% masa/masa en la concentración de dióxido de titanio es mucho menor al obtenido por la fórmula actual con un 3,0% menos de opacidad, ubicándose 2,6% por debajo del valor establecido en especificaciones, debido a que se reduce la cantidad de dióxido de titanio (TiO_2) en la pintura siendo este el principal responsable del cubrimiento proporcionado por la pintura, caso contrario al comportamiento obtenido al sustituir por los exténderes al 5% masa/masa, exceptuando E_6 que si bien supera el cubrimiento presentado por la pintura con dióxido de titanio reducido (RDT: 92,4%) proporcionando un cubrimiento de 93,5% no alcanza el valor mínimo requerido por especificaciones 95,0%, indicando entonces que para la pintura clase A semimate de uso interior, este extender solo es capaz de mejorar el cubrimiento de la misma a un 10% de sustitución.

3.5.2. Análisis de la variación de propiedades en las pinturas alternativas con respecto a las pinturas actuales.

En términos generales, las variaciones ocasionadas por el uso de exténderes fueron similares en la pintura estudiada.

Sin embargo, para el caso de la pintura con E_6 , este es un silicato de aluminio, debido a su forma

Tabla 12: Comportamiento del cubrimiento proporcionado por la pintura de uso interior semimate clase A en las distintas pruebas realizadas

Propiedad	Especificación	F.Actual	Prueba RDT		E_6		E_2		E_5	
			RDT 5 % masa/masa	Δ (%)	5 % masa/masa	Δ (%)	5 % masa/masa	Δ (%)	5 % masa/masa	Δ (%)
Radio Contraste (%)	Min. 95,0	95,4	92,4	3,0	93,5	1,9	95,3	0,1	95,9	0,5

Mín.: mínimo, RDT: reducción de dióxido de titanio, F: fórmula, Δ : variación del radio contraste con respecto a la fórmula actual. E_i : extender i

y tamaño cuenta con una alta absorción de aceite ($152,3g_{ac}/100g_{ext}$), lo cual genera el incremento de la viscosidad en la pintura terminada, aunque en ninguno de los casos, dicho incremento fue de magnitud lo suficientemente grande como para salir de especificaciones. Del mismo modo, al poseer un valor relativamente alto de absorción de aceite, el brillo para la pintura clase A semimate de uso interior, se encontró muy cercano al límite inferior establecido en especificaciones.

En cuanto al porcentaje de blancura, usando la pintura con el extender E_6 , este supera en todos los casos los valores establecidos por la fórmula actual. Para el cubrimiento, se logró mantener el comportamiento de la pintura fabricada según fórmula actual, además se redujo el tiempo de secado a 45 minutos, sin ocasionar problemas en las características físicas de la película seca.

Por otra parte, las alternativas correspondientes a E_2 y E_5 experimentalmente presentaron un comportamiento similar, debido a que ambos pertenecen a la familia de los carbonatos de calcio y cuyas discrepancias radican en las características físicas de cada uno de ellos. En el caso de la viscosidad, el extender E_5 , arrojó un valor mayor con respecto a E_2 , esto es debido a su menor tamaño. En lo que a blancura se refiere, ambas alternativas mantienen los valores arrojados por la fórmula actual.

4. Conclusiones

Los exténderes E_2 (carbonato de calcio), E_5 (carbonato de calcio) y E_6 (silicato de aluminio) presentaron los mejores porcentajes de blancura y cubrimiento cuando se sustituyó el mayor porcentaje de dióxido de titanio (TiO_2). Para la alternativa asociada al uso de silicato de aluminio

como extender de la pintura clase A semimate de uso interior, la concentración adecuada en porcentaje masa/masa para sustituir el dióxido de titanio (TiO_2) por dicho extender es de 10 %. Para la alternativa asociada al uso de carbonatos de calcio micronizado como extender de la pintura clase A semimate de uso interior, la concentración adecuada en porcentaje masa/masa para sustituir el dióxido de titanio (TiO_2) por dicho extender es de 5 %. Al disminuir las concentraciones de dióxido de titanio (TiO_2) en las pinturas sin realizar la sustitución parcial por algún extender, el cubrimiento proporcionado por estas se reduce hasta en un 5,1 % con respecto a la fórmula actual.

5. Recomendaciones

Evaluar sustituciones de dióxido de titanio (TiO_2) entre (5-10) % respectivamente con silicato de aluminio en la pintura semimate de uso interior, para determinar el punto donde se garantice un valor de brillo que no se encuentre en el límite inferior de la especificación. Realizar pruebas en las cuales se evalúe el comportamiento de los exténderes combinándose entre sí para conocer si es posible que los mismos puedan realizar entre sí compensaciones en las propiedades fisicoquímicas de las pinturas, es decir, comprobar si la sinergia entre los materiales mejora el comportamiento individual.

6. Referencias

- [1] Alcalde Cruz. Optimización de pinturas decorativas base agua mediante aditivos dispersantes y espesantes. Trabajo especial de grado, Escola Técnica Superior de Enginyeria Industrial de Barcelona- Enginyeria Química, Universitat politècnica de Catalunya, España, 2014.

- [2] M. J. A. Ruszala, N. A. Rowson, L. M. Grover and R. A. Choudhery. Low Carbon Footprint TiO₂ Substitutes in Paint: A Review. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 6(5), October 2015.
- [3] B. Hassas, F. Karakaş and M. Çelik. Substitution of TiO₂ with PCC (precipitated calcium carbonate) in waterborne paints. In *3rd International Mining Congress & Exhibition of Turkey*, Antalya, Turkey, April 2013.
- [4] F. Karakaş, B.V. Hassas and M. Çelik. Effect of precipitated calcium carbonate additions of waterborne paints at different pigment volume concentrations. *Progress in Organic Coatings. Revista Elsevier*, 83:64–70, February 2018.
- [5] E. Schweigger. *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*. Editorial Díaz de Santos, 1era edition, 2005.
- [6] J. Calvo. *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología*. Díaz de Santos. 1era edición, España, 2009.
- [7] Fabiola Sevilla. Reformulación de pinturas latex clase A y B mediante la sustitución parcial de dióxido de titanio por nuevos exténderes. Trabajo especial de grado, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo, Venezuela, 2018.
- [8] Pinturas y productos afines. Determinación del contenido de material no volátil. 3^{ra} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 680. (Norma COVENIN 680:2008), Caracas, Venezuela, 2008.
- [9] Sistemas acuosos. Determinación de pH. Norma Técnica FONDONORMA (NTF 676-2011), Caracas, Venezuela, 2011.
- [10] Pinturas, barnices, lacas y productos relacionados. Determinación de la densidad. 2^{da} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 737. (Norma COVENIN 737:1999), Caracas, Venezuela, 1999.
- [11] Pinturas y productos afines. determinación del grado de dispersión del sistema pigmento vehículo. 1^{era} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 1580. (Norma COVENIN 1580:1996), Caracas, Venezuela, 1996.
- [12] Determinación de la viscosidad mediante el viscosímetro Stormer. Norma Venezolana FONDONORMA (NVF 684-2007), Caracas, Venezuela, 2007.
- [13] Pinturas. Determinación de la estabilidad en el envase. Comisión Venezolana de Normas Industriales 682. (Norma COVENIN 682-1996), Caracas, Venezuela, 1996.
- [14] Pintura y barnices. Determinación de la brochabilidad y apariencia de la película. 3^{era} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 472. (Norma COVENIN 472-93), Caracas, Venezuela, 1993.
- [15] Pintura y Productos afines. Determinación de brillo especular. Norma Técnica FONDONORMA (NTF 1142-2009), Caracas, Venezuela, 2009.
- [16] Pinturas y productos afines. Determinación de la relación contraste. 2^{da} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 3258. (Norma COVENIN 3258:1996), Caracas, Venezuela, 1996.
- [17] Pinturas y productos afines. Determinación de los tiempos de secamiento. Norma Venezolana FONDO-NORMA (NVF 690:2008), Caracas, Venezuela, 2008.
- [18] Henry Fleming. *Tecnología de Pinturas*. Tomo II. Editorial Blume, Madrid, España, 1973.

A Management Plan for Hazardous Substances in the Toxicology-Pharmacology and Organic Chemistry Laboratories

William Peñaloza, Nasser Jamul, Angelina Correia, Cristina De Sousa*

Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

Abstract.- This research aimed to propose a plan for the proper handling of hazardous substances handled in the Laboratory of Toxicology-Pharmacology and Organic Chemistry at the School of Bioanalysis, Faculty of Health Sciences at the University of Carabobo, based on the Current Environmental Regulation. The research was of a documentary and field type, using as tools of data collection, interviews, surveys and visits to the study sites. substances used in practice were classified as hazard level, and the effluents were characterized by assessing physicochemical parameters as Biochemical Oxygen Demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), chlorides, sulphates and total nitrogen. After the data collection it was evident that all the discharges are discarded without previous treatments to the drainage and that they do not comply with the maximum permissible limits established by Decree N° 3219. Finally, it is proposed to apply a plan that includes the conditioning of laboratories and the deposit of waste, the realization of labels and safety sheets for chemical substances, the management of accounting for substances and the incineration of waste.

Keywords: waste; incineration; sulfates; regulations; biochemical oxygen demand.

Un plan de manejo de las sustancias peligrosas en los laboratorios de toxicología-farmacología y química orgánica

Resumen.- La presente investigación tuvo como finalidad proponer un plan para el manejo adecuado de sustancias peligrosas manipuladas en los Laboratorios de Toxicología-Farmacología y Química Orgánica de la Escuela de Bioanálisis, en la Facultad de Ciencias de la Salud de la Universidad de Carabobo, basado en la Normativa Ambiental Vigente. La investigación fue de tipo documental y de campo, empleando como herramientas de recolección de datos, entrevistas, encuestas y visitas a los sitios de estudio. Se clasificaron las sustancias empleadas en las prácticas según su nivel de peligrosidad, y se caracterizaron los efluentes evaluando parámetros físico-químicos como Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), cloruros, sulfatos y nitrógeno total. Luego de la recolección de datos se evidenció que todos los vertidos son desechados sin tratamientos previos al desagüe y que los mismo no cumplen con los límites máximos permisibles establecidos por el Decreto N° 3219. Finalmente se propone la aplicación de un plan que incluye el acondicionamiento de los laboratorios y del depósito de desechos, la realización de etiquetas y hojas de seguridad para las sustancias químicas, el manejo de contabilidad para las sustancias y la incineración de los desechos.

Palabras claves: desechos; incineración; sulfatos; normativa; demanda bioquímica de oxígeno.

Recibido: septiembre 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción

Las sustancias químicas forman parte integral de la vida y de todo lo que la rodea. Es indudable que sus usos conllevan a beneficios, y se emplean en prácticamente todos los ámbitos de la actividad humana. Sin embargo, bajo ciertas condiciones

de exposición y de manejo inadecuado, estas sustancias pueden representar riesgos importantes para el ambiente y para la salud humana. El manejo adecuado de estas sustancias es un tema de por sí complejo a escala global. Además, cada país se enfrenta a desafíos particulares relacionados con su nivel de desarrollo, la dificultad de diseñar y aplicar normas es un tema complicado así como la falta de información y de capacitación de la población sobre la peligrosidad de dichas sustancias [1].

En este mismo orden de ideas, Ferro *et al* [2] exponen que el desarrollo industrial y el empleo de tecnologías y sustancias químicas potencialmente

*Autor para correspondencia: C. De Sousa cdesou-sa@uc.edu.ve

peligrosas han generado diferentes tipos de contaminación ambiental, lo que ha provocado efectos negativos sobre la salud y el medio ambiente, razón por la cual actualmente, organizaciones y empresas prestan una mayor atención a la regulación y el control de estas sustancias, así como también de los desechos tóxicos, persistentes y bioacumulables que pudieran contribuir a un mayor deterioro del entorno. En respuesta a la creciente preocupación que supone el empleo o generación de estos compuestos, a nivel internacional se han establecido un conjunto de medidas orientadas a la reducción y/o eliminación de las liberaciones de productos químicos tóxicos, incluyendo el desarrollo de planes de acción nacionales, dirigidos a la identificación y aplicación de alternativas de solución.

Venezuela no escapa de la contaminación, la cual ha generado daños perjudiciales para el medio ambiente, siendo uno de ellos el manejo inadecuado de los residuos sólidos. Estos pueden presentar una serie de características reactivas, inflamables, corrosivas, biológicas y algunas otras netamente dañinas para la población, que en cantidades o concentraciones elevadas pueden causar un gran impacto a la salud y al medio ambiente. Los materiales peligrosos son actualmente un tema fundamental y urgente para todos los que están interesados en la seguridad de los seres humanos. Podemos considerar un material peligroso, a toda sustancia capaz de producir un daño a la salud de los seres vivos o para el medio ambiente. A diferencia de lo que ocurría hasta hace algún tiempo, estos materiales son producidos, utilizados, transportados, almacenados y expendidos no sólo en las grandes industrias especializadas, sino también en pequeñas empresas, en el comercio, en instituciones educativas e incluso en el ámbito doméstico.

Tal como ya se ha mencionado, la problemática ambiental es una realidad de la cual no se escapa ningún ciudadano del mundo, ya que sus daños a afectado y seguirá afectando a la población mundial mientras no se busque soluciones definitivas para estos problemas, entre los mayores agravantes para tal situación tenemos los materiales y desechos peligrosos, los cuales al no recibir un tratamiento

eficaz de acuerdo a su naturaleza pueden generar daños a los cuerpos de aire, suelo, agua y en general a los seres humanos. Enfocados en este impacto es netamente necesario el estudio y evaluación a profundidad de los desechos producidos en las actividades industriales y educativas. En Venezuela existen normativas legales para la regulación de sustancias peligrosas como lo son los Decretos 2635 (Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos) [3], Decreto 883 (Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos) [4] y Ley 55 (Ley sobre sustancias, materiales y desechos peligrosos) [5], estos suministran directrices para el manejo y almacenaje adecuado de mencionados desechos.

Como parte del alcance del fenómeno ambiental el Estado Carabobo no escapa de esta situación, producto de la existencia de uno de los más grandes sectores industriales que posee Venezuela, los cuales generan desechos peligrosos en sus actividades. Así lo confirman investigaciones realizadas en el Instituto de Estudios Superiores de Administración (IESA), estas afirman que empresas de la región carabobeña tienen almacenadas un aproximado de 24.600 toneladas de desechos peligrosos en tambores dispuestos en terrenos de su propiedad, sin embargo “se presume” que esta cantidad puede ser superior. Tal situación hace constar la ausencia de lugares técnicamente adecuados para el manejo y almacenaje de estos desechos, así como insuficientes empresas que dominen métodos o estrategias para su disposición final. Así mismo vale la pena destacar, que algunas organizaciones del sector industrial vierten inmensas cantidades de productos contaminantes a los ríos, lagos y mares posiblemente ignorando el gran daño que causan a la población en general [6].

En el mismo orden de ideas específicamente en el Municipio Naguanagua perteneciente al Estado Carabobo, la Universidad de Carabobo en los distintos laboratorios de las diferentes facultades, al igual que otras organizaciones educativas presentes en la región carabobeña, dentro de sus procesos inherentes a la planificación del desarrollo de sus actividades académicas, manejan una serie

de sustancias peligrosas. Muchas de las prácticas experimentales realizadas en la mencionada casa de estudio, generan variados desechos dentro de los cuales, se hallan aquellos considerados como peligrosos, por sus efectos hacia el medio ambiente y en consecuencia a los seres vivos, por tal razón el manejo correcto de dichas sustancias ayudaría a disminuir el impacto ambiental.

Por lo expuesto anteriormente ha surgido la necesidad de realizar el diagnóstico en las áreas educativas referentes a la Universidad de Carabobo, lo cual ha generado investigaciones en algunos laboratorios de las diferentes facultades de esta casa de estudio, entre las cuales podemos mencionar la de Blanco y Travieso [7], que exponen una propuesta para mejorar el manejo de sustancias peligrosas en los laboratorios del Departamento de Biología de la Facultad de Ciencia y Tecnología; así como también la de López y Urbina [8], pero en las áreas clínicas de Imagenología y Endodoncia de la Facultad de Odontología.

Tomando en cuenta las debilidades observadas en cuanto al manejo y disposición final de sustancias peligrosas en los diversos Laboratorios de Docencia e Investigación en nuestra casa de estudios, surgió la de Diseñar un Plan para el Manejo Adecuado de Sustancias Peligrosas, en la Escuela de Bioanálisis de la Facultad de Ciencias de la Salud, específicamente en los Laboratorios de Toxicología–Farmacología y Química Orgánica, ya que éstos son los que generan mayor número de desechos peligrosos; además de que no cuentan con un control para las sustancias que se emplean a diario, y los residuos generados son envasados y almacenados, y otros simplemente vertidos en los desagües sin ningún control previo.

Por lo tanto, luego de una revisión en los Laboratorios de Toxicología–Farmacología y Química Orgánica de la Escuela de Bioanálisis, nace la necesidad de incorporar una metodología precisa que garantice la organización para el manejo, almacenaje y la disposición final de sustancias peligrosas. Por lo que esta investigación tuvo como objetivo general el Diseño de un Plan de Manejo de las Sustancias Peligrosas en los laboratorios mencionados anteriormente, con la finalidad de que con su aplicación se

disminuya el impacto al medio ambiente, basado primordialmente en el adecuado almacenamiento, manipulación y disposición final de las sustancias químicas usadas.

Para la ejecución de este trabajo de investigación, en primera instancia se realizó un diagnóstico del manejo de las sustancias químicas y desechos generados mediante la realización de entrevistas a los estudiantes, profesores y personal técnico, posteriormente se clasificaron las sustancias químicas que se utilizan en los laboratorios, según los niveles de riesgo tal como lo establece la Normativa Ambiental Vigente. Luego se realizó la caracterización los vertidos que se generan en las diferentes actividades de los laboratorios, determinando parámetros como Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), cloruros, sulfatos y nitrógeno total. Seguidamente se efectuó la propuesta de métodos de recuperación de los materiales peligrosos de acuerdo a la normativa que rige la materia. De manera consecuente se diseñó el plan de manejo, haciendo una comparación entre la situación deseada y la actual de las condiciones, basado primordialmente en el Decreto N° 2635 y la Ley N° 55, Ley Sobre Sustancias, Materiales y Desechos Peligrosos. Por último se estimaron los costos derivados de la implementación del plan de manejo diseñado, que abarca la realización de hojas de seguridad y etiquetado, adquisición de estantería, acondicionamiento del depósito de desechos, adquisición de equipos de protección personal y los costos de incineración de desechos.

2. Metodología

2.1. Diagnóstico

La fase de diagnóstico del manejo de las sustancias químicas y desechos generados en las actividades realizadas en los laboratorios será tratado a continuación.

Esta fase consistió en visitar a los laboratorios de Toxicología–Farmacología y Química Orgánica de la Escuela de Bioanálisis de la Facultad de Ciencias de la Salud, efectuándose un chequeo del manejo de las sustancias químicas y los distintos desechos generados de acuerdo a las prácticas realizadas,

además de un recorrido por el depósito de desechos. Mediante la realización de entrevistas a los técnicos y profesores se obtuvo mayor información sobre la problemática existente.

Se aplicó una encuesta a profesores, técnicos y estudiantes que hacen vida en los laboratorios, a modo de profundizar un poco más en el diagnóstico de las condiciones de trabajo; se emplearon dos (2) cuestionarios, uno (1) para los profesores y personal técnico que constó de doce (12) preguntas y otro para los estudiantes de nueve (9) preguntas, ambos con dos (2) modalidades de respuestas de tipo dicotómicas. En el laboratorio de Toxicología-Farmacología se tiene un total de ciento veinte (120) estudiantes, 3 profesores y 2 técnicos; mientras que en el laboratorio de Química Orgánica se tiene un total de 300 estudiantes, 7 profesores y 2 técnicos. La muestra en el laboratorio de Farmacología-Toxicología fue de 42 personas y en el laboratorio de Química Orgánica de 54, y se calcularon mediante el uso de la Ecuación 1

$$n = \frac{N \cdot P \cdot Q \cdot Z^2}{P \cdot Q \cdot Z^2 + E^2 \cdot (N + 1)}, \quad (1)$$

donde:

n : tamaño de la muestra;

N : tamaño de la población;

P : variabilidad positiva (0,50);

Q : variabilidad negativa (0,50);

Z : nivel de confianza (1,64) y

E : precisión o error (0,1) [9].

2.2. Clasificación

En esta fase fueron clasificadas las sustancias químicas utilizadas en los laboratorios, según los niveles de riesgo.

Se procedió a realizar un inventario para todas las sustancias presentes en ambos laboratorios. Posteriormente se documentaron las sustancias químicas que se utilizan en cada práctica, y se clasificaron de acuerdo a sus características de peligrosidad demostrada mediante el rombo de seguridad, número de CAS y el número de código de las naciones unidas (ONU).

2.3. Caracterización

Los vertidos generados en los laboratorios fueron caracterizados en esta etapa.

Se realizaron entrevistas con los profesores y técnicos en ambos laboratorios con el fin de saber cuántas prácticas, nombre de las mismas y la disposición final de los desechos en cada una de ellas, para así determinar los parámetros analizar. Con la información recolectada se determinó que todos los desechos son descartados por el desagüe. El método de recolección utilizado en cada laboratorio, se realizó según la Norma COVENIN 2709:02 (Guías para técnicas de muestreo) [10]. La toma de muestra se realizó a través de recipientes plásticos donde los estudiantes fueron descartando los desechos líquidos.

En el laboratorio de Farmacología-Toxicología se realizaron un total de 7 prácticas, las muestras fueron trasladadas al Centro de Investigación Microbiológicas Aplicadas de la Universidad de Carabobo (CIMA-UC) y refrigeradas hasta obtener la totalidad de todas las muestras, con la finalidad de tener una muestra mixta o compuesta. Se realizó un estudio de los reactivos utilizados en cada práctica para determinar los parámetros fisicoquímicos a analizar, los cuales son: DQO (Demanda Química de Oxígeno), Cloruros, Nitrógeno y sulfatos. En cuanto al Laboratorio de Química Orgánica se realizaron un total de 3 prácticas, donde se ejecutó un procedimiento similar al realizado en el laboratorio anterior, tomándose de igual forma una muestra mixta, donde el parámetro escogido fue la DQO (Demanda Química de Oxígeno); a excepción de la práctica de aldehídos y cetonas, la cual por contener materia orgánica que puede ser biodegradada por microorganismos, se procedió a realizar los análisis de DQO (Demanda Química de Oxígeno), seguido de una DBO (Demanda Biológica de Oxígeno). Una vez culminados los estudios se procedió a comparar los resultados con los que establece el Decreto 3219, mediante el cual dictan las “Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de las Aguas de la Cuenca del Lago de Valencia” [11].

2.4. La propuesta

La propuesta de métodos de recuperación de los materiales peligrosos fue realizada en esta fase.

Luego de efectuar varias visitas a las actividades prácticas realizadas en los laboratorios

en estudio, se evidenció que todos los residuos eran descartados al desagüe. Por lo tanto se propone la utilización de métodos que permitan la recuperación de reactivos o en otros casos la neutralización de algunos otros y de esta forma disminuir el impacto ambiental. Los métodos a proponer son:

- **Biorremediación:** Es una tecnología que utiliza el potencial metabólico de los microorganismos (bacterias, hongos y levaduras), para transformar contaminantes orgánicos en compuestos más simples poco o nada contaminantes, y por tanto, se puede utilizar para limpiar terrenos o aguas contaminadas. También se puede definir como un grupo de tratamientos, contra la contaminación de un medio, que aplica sistemas biológicos para catalizar la destrucción o transformación de compuestos químicos en otros menos tóxicos. Estos microorganismos utilizan su potencial enzimático para mineralizar los compuestos contaminantes o degradarlos hasta productos intermedios, en un ambiente aerobio o anaerobio [12].
- **Destilación:** Es el proceso de separar las distintas sustancias que componen una mezcla líquida mediante vaporización y condensación. Dichas sustancias se separan aprovechando los diferentes puntos de ebullición de cada, ya éste es una propiedad intensiva de cada sustancia. Se propone emplear dos tipos destilación
 1. **Destilación simple:** Se utiliza cuando la mezcla de productos líquidos a destilar contiene únicamente una sustancia volátil, o bien, cuando ésta contiene más de una sustancia volátil, pero el punto de ebullición del líquido más volátil difiere del punto de ebullición de los otros componentes en al menos 80 °C.
 2. **Destilación fraccionada:** Se utiliza para separar mezclas (generalmente homogéneas) de líquidos mediante el calor, y con un amplio intercambio calorífico y másico entre vapores y líquidos. Se emplea cuando es necesario separar

soluciones de sustancias con puntos de ebullición distintos pero cercanos [13].

- **Incineración:** Es un proceso de tratamiento de residuos que implica la combustión completa de sustancias orgánicas contenidas en los materiales de desecho. La incineración convierte la basura en cenizas, gases de combustión y calor. La ceniza es en su mayoría formada por los componentes inorgánicos de los residuos, y puede tomar la forma de grumos o partículas sólidas transportadas por los gases de combustión. Los gases de combustión se deben limpiar de gases y partículas contaminantes antes de que se dispersen en la atmósfera. En algunos casos, el calor generado por la incineración puede ser utilizado para generar energía eléctrica [14].

2.5. Diseño del Plan de manejo

Mediante una revisión documental y apoyándose en la Normativa Ambiental Vigente, se procedió a realizar el diseño del plan de manejo de las sustancias químicas y de los desechos, primeramente efectuando un análisis comparativo mediante el uso de tablas para seccionar las condiciones actuales y las deseadas en lo que respecta a los escenarios

- a) acondicionamiento del área de trabajo;
- b) almacenamiento de sustancias químicas;
- c) etiquetado de los envases y hojas de seguridad;
- d) inventario de las sustancias químicas en uso, ubicadas en el almacén y en depósito
- e) normas de protección personal para los estudiantes, profesores y personal técnico; y por último
- f) depósito de desecho.

Al realizar un estudio comparativo se justifica la aplicación de esta propuesta, asegurando así el cumplimiento de la normativa ambiental vigente, el resguardo de la seguridad del personal técnico, docente y de los estudiantes, además de la armonía con el medio ambiente.

Tabla 1: Características de algunas de las Sustancias Químicas utilizadas en el laboratorio de Toxicología-Farmacología en la Escuela de Bioanálisis de la Facultad de Ciencias de la Salud

Sustancia	Fórmula	Número CAS	Rombo de seguridad	N° de código de las Naciones Unidas
Acetona	CH ₃ COCH ₃	67-64-1		1090
Ácido acético	CH ₃ COOH	64-19-7		2798
Ácido clorhídrico	HCl	7647-01-0		1789
Anhídrido acético	CH ₃ COOCOCH ₃	108-24-7		1715
Cloroformo	CHCl ₃	67-66-3		1888

3. Resultados y discusión

3.1. Diagnóstico del manejo de las sustancias químicas y desechos generados en las actividades realizadas en los laboratorios

Una vez analizados los resultados de las encuestas aplicadas a los profesores, técnicos y estudiantes, se obtiene que

1. Los profesores y técnicos consideran que el manejo de sustancias peligrosas no es óptimo en el laboratorio y que las condiciones ambientales en las que se labora no son aptas para la salud, a su vez, disponen de un inventario de sustancias manejadas en el laboratorio. En el mismo orden de ideas, todos consideraron que si conocen las normas y leyes que rigen la materia ambiental referente al manejo de desechos peligrosos.

2. Tanto el personal técnico y docente, así como los estudiantes indicaron que si existen las hojas de seguridad de los reactivos con los cuales trabajan. De igual manera el personal que labora en los laboratorios en estudio expuso que no poseen las planillas de registro para el control de entrada y salida de sustancias al laboratorio.
3. Tanto técnicos, docentes como estudiantes indicaron que si usan el equipo de seguridad adecuado para la realización de las práctica. De igual manera consideran que el desecho inadecuado de sustancias peligrosas genera un daño al ambiente, y que en los laboratorios no existe una medida de reutilización de los desechos.
4. Docentes, técnicos y estudiantes afirman que los desechos de sustancias peligrosas generan un daño a su salud, y en caso de tener

Tabla 2: Características de algunas de las Sustancias Químicas utilizadas en el laboratorio de Química Orgánica en la Escuela de Bioanálisis de la Facultad de Ciencias de la Salud

Sustancia	Fórmula	Número CAS	Rombo de seguridad	N° de código de las Naciones Unidas
Ácido nítrico	HNO ₃	7697-37-2		2031
Amoniaco	NH ₃	7664-41-7		1005
Anilina	C ₆ H ₇ N	62-53-3		1547
Benceno	C ₆ H ₆	71-43-2		1114
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	75-09-2		1593

un plan de manejo de sustancias peligrosas, estarían dispuestos a colaborar con la puesta en práctica del mismo

3.2. Clasificación de las sustancias químicas utilizadas en los laboratorios, según los niveles de riesgo

En esta fase de la investigación se clasificaron todas las sustancias químicas orgánicas e inorgánicas que se utilizan en las prácticas de ambos laboratorios. En dicha clasificación se indica el número de cas, rombo de seguridad y el número de las naciones unidas. Las Tablas 1 y 2 muestran algunas de las sustancias que se emplean en los laboratorios de estudio.

3.3. Caracterización de los vertidos generados en los laboratorios

En esta etapa se procedió a la toma de muestras (desechos líquidos que son vertidos por el desagüe)

Tabla 3: Resultados de la caracterización de los efluentes del Laboratorio de Farmacología-Toxicología

Parámetros	Valores Obtenidos (ppm)
DQO	25.000
Cloruros	2.630
Nitrógeno Total	4.367
Sulfatos	19,6

de los laboratorios en estudio, tal como lo dicta la Norma COVENIN 2709:02, para su análisis en el CIMA-UC, donde fue analizada una sola muestra mixta o compuesta para el estudio de los parámetros de interés. Una vez obtenidos los resultados se realizó la comparación con lo establecido en el Decreto 3219, donde se dictan las Normas para la Clasificación y el Control de

Tabla 4: Resultados de la caracterización de los efluentes del Laboratorio de Química Orgánica

Parámetros	Valores Obtenidos (ppm)
DQO _{Total}	544.000
DQO	8.140
DBO _{5,20°C}	3.700

la Calidad de las Aguas de la Cuenca del Lago de Valencia. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4.

Al comparar los resultados obtenidos con los indicados en el Decreto, se evidencia que el valor del DQO (Demanda Química de Oxígeno) está muy elevado, ya que el límite máximo permitido es de 350. En cuanto a los cloruros el valor máximo es de 1.000 ppm y el obtenido fue 2.630 ppm, observándose que tampoco se encuentra dentro del límite permitido. Siguiendo el mismo orden de ideas para el Nitrógeno Total, el valor máximo permitido es 10 ppm y el obtenido es 4.367 ppm, comprobando que no cumple con lo establecido en el Decreto; y por último sabiendo que el límite máximo permitido para sulfatos es de 600 ppm y el obtenido fue de 19,6 ppm, se evidencia que éste si se encuentra dentro del parámetro establecido por la ley.

En el laboratorio de Química Orgánica se realizó: una DQO_{Total} (Demanda Química de Oxígeno) proveniente de la mezcla mixta o compuesta, DQO (Demanda Química de Oxígeno) y DBO_{5,20°C} (Demanda Bioquímica de Oxígeno) de la práctica de “aldehídos y cetonas”, puesto que de las prácticas realizadas, ésta es la que contenía materia orgánica que puede ser degradada por los microorganismos. En la Tabla 4, se puede observar que el DQO_{Total} y DQO es de 544.000 ppm y 8.140 ppm respectivamente, esto quiere decir que no cumple con lo establecido en el Decreto 3219, y el DBO_{5,20°C} es de 3.700 ppm por lo cual tampoco cumple con lo establecido en la normativa ambiental vigente.

3.4. Proposición de métodos de recuperación de los materiales peligrosos

Mediante una revisión de campo se evidenció que los Laboratorios de Toxicología-Farmacología y Química Orgánica en la Escuela de Bioanálisis de la Facultad de Ciencias de la Salud de la Universidad de Carabobo, no cuentan con métodos de recuperación para ninguno de los desechos químicos que se generan. Fundamentados en el método de incineración como principal propuesta para los desechos generados en los laboratorios en estudio, se recomienda una recolección semestral o anual de las prácticas, donde los desechos serán envasados y clasificados como orgánicos (fase orgánica) e inorgánicos (fase acuosa) previo a una extracción líquido-líquido. A la fase orgánica se le realiza destilación fraccionada y la acuosa se incinera o aplica técnicas de biorremediación. Cabe mencionar que estas fases serán mezclas mixtas o compuestas de todas las prácticas en cada laboratorio.

3.5. Plan de manejo de las sustancias químicas y de los desechos

3.5.1. Acondicionamiento del área de trabajo

a. *Condiciones actuales.* Ambos laboratorios poseen deficiencias en cuanto a condiciones del área de trabajo, en las cuales podemos mencionar insuficiente ventilación, campanas extractoras con poca eficiencia, mala distribución general de equipos, materiales de trabajo y sustancias químicas, y el piso de granito tiende a ser un poco resbaloso.

b. *Condiciones deseadas.*

- Cumplir y hacer cumplir las normas básicas de permanencia en un laboratorio químico, enfocado principalmente en el comportamiento de quienes hacen vida en los mismos.
- Perfecta iluminación.
- Limpieza general del laboratorio
- Campanas extractoras en funcionamiento, y además que las mismas no sean usadas para almacenar productos químicos ya que esto

produce problemas en la ventilación de la cabina.

- Ventilación continua mediante la colocación de ventanas en sitios estratégicos.
- Orden para la distribución de equipos, generando mayor facilidad en cuanto a la manipulación durante las jornadas de trabajo.
- Diseño de depósitos de almacenamiento basando su estructuración en lo establecido por la Normativa Ambiental Vigente Decreto N°2635, Título II Capítulo II, artículos 16, 17, 18, 19 y 20.
- Piso anti-resbalante, a fin de evitar accidentes
- Inventariado general de las sustancias químicas presentes.
- Identificación general de las sustancias químicas presentes.

3.5.2. Almacenamiento de sustancias químicas

a. Condiciones actuales. En ambos laboratorios se observaron envases de sustancias químicas en el piso, además de la presencia de estantes afectados por la corrosión, los cuales son utilizados para almacenar reactivos. No poseen un control de almacenamiento o depósito. Hay la presencia de ciertos envases de sustancias en las inmediaciones del laboratorio en general y algunos sin tapas ni etiquetado.

b. Condiciones deseadas. Los productos químicos no deben almacenarse sobre los mesones, ni en el piso, ya que de esta manera se encuentran desprotegidos y expuestos a la participación de una fácil situación de peligro, por lo que se recomienda un área establecida para el almacenamiento dotada de estantería siguiendo los patrones

- La estantería debe poseer bordes adelante y detrás para evitar la caída de frascos.
- Identificar cada renglón de los estantes de modo tal que sea más fácil ubicar mediante el inventariado los envases deseados.

- La estantería debe estar asegurada a un sitio permanente, y ser rígidos que soporten el peso de las sustancias presentes.
- Evitar estantes con exceso de envases y de esta forma lograr el fácil acceso a los frascos requeridos.
- Todos los productos inflamables deben almacenarse en un sitio adecuado para tal, y separados de los ácidos, bases o reactivos oxidantes.

El Decreto N°2635 establece que los materiales peligrosos deben clasificarse según clases variantes entre 1 y 5, por lo que es necesario conocer la clase de la sustancias para su previo almacenaje.

3.5.3. Etiquetado de los envases y hojas de seguridad

a. Condiciones actuales. Los Laboratorios de Toxicología-Farmacología y Química Orgánica no poseen un etiquetado estándar que permita la fácil identificación de las sustancias químicas, ni los niveles de peligrosidad de los mismos, además se observaron ciertos envases sin etiquetado. De igual forma no poseen todas las hojas de seguridad de las sustancias químicas utilizadas en las prácticas ni de las almacenadas.

b. Condiciones deseadas. Así como lo indica el Artículo 17 de la ley N°55 [5], las Normas COVENIN 3059 (2002) [15] y 3060 (2002) [16] explican que toda institución pública o privada que manipule sustancias químicas debe etiquetarlos y envasarlos, además de indicar información referida a identificación de sus componentes, advertencias y riesgos a la salud y al ambiente incluyendo medidas de protección personal, rombo de seguridad, así como procedimientos de primeros auxilios, por lo que se recomienda la creación de etiquetas para cada una de las sustancias almacenadas en los laboratorios y la realización de hojas de seguridad, las cuales a su vez deben estar archivadas en un sitio de fácil acceso en caso de emergencia. Esto debe realizarse para cada una de las sustancias almacenadas en los laboratorios.

3.5.4. Sistema de contabilidad para las sustancias químicas en uso y almacenadas en los laboratorios

a. *Condiciones actuales.* Los Laboratorios de Toxicología-Farmacología y Química Orgánica no poseen un sistema que permita contabilizar la entrada y salida de las sustancias químicas utilizadas durante sus actividades inherentes.

b. *Condiciones deseadas.* Se recomienda llevar una hoja de contabilidad preferiblemente realizada en una hoja de cálculo digital que permita adicionar o sustraer información de cantidades, número y tipo de envases, estado de la materia, número de etiqueta y ubicación para una mejor localización y almacenaje de las sustancias químicas usadas en los laboratorios, la cual sea únicamente manipulada por los profesores y el personal técnico.

3.5.5. Depósito de desechos

a. *Condiciones actuales.* En la Escuela de Bioanálisis de la Facultad de Ciencias de la Salud de la Universidad de Carabobo, existe actualmente un depósito de desechos el cual posee sustancias químicas vencidas y algunos desechos de origen químico con tiempos que exceden los permitidos por la Normativa Ambiental Vigente, además este no cuenta con ningún sistema de seguridad para almacenar las mencionadas sustancias.

b. *Condiciones deseadas.* Basado en el Decreto N° 2635 específicamente, Título III, Capítulo II, artículo 40 y Título I, Capítulo II, artículo 8:

- Ningún desecho peligroso puede permanecer más de cinco (5) años en un almacén o sitio de carácter temporal.
- Los desechos deben estar envasados dependiendo de su estado físico y sus características, además de un cierre hermético.
- Los envases deben estar rotulados con la identificación de su proveniencia, fecha de envasado cantidad y símbolo de peligrosidad.
- El sitio de almacén debe estar asilado de sitios de calor y otras fuentes de energía, en zona

no inundable, no expuesta a contingencias como derrumbes, descargas, emisiones u otros vertidos industriales.

- El piso debe ser de material impermeable o impermeabilizado con canales de desagüe que conduzcan a una fosa de retención, si los desechos son almacenados en tambores esto deben estar sobre paletas de maderas.
- Este almacén debe permitir el desplazamiento de personal y movimiento de bomberos.
- Las instalaciones deben tener un sistema de detección y extinción de incendios y kit anti derrames.
- El área debe estar delimitada con señalización de peligro colocada en sitios visibles.
- La ventilación debe ser natural, si es forzada será calculada con base a la característica de los desechos y las condiciones ambientales.
- El área debe estar dotada de un sistema de iluminación, con protección de cortocircuitos y contra la intemperie. Si los desechos o envases son susceptibles al efecto del calor y la lluvia debe contar con sistemas de alarma contra incendios.
- El acceso a este almacén debe estar restringido a personal capacitado y autorizado, debe llevarse un control de entrada y salida de desechos.
- Los desechos incompatibles deben almacenarse en áreas separadas o asiladas físicamente.

El Decreto N°2635 establece que los materiales peligrosos deben clasificarse según clases entre 1 y 5, por lo que es necesario conocer la clase de la sustancias para su previo almacenaje.

3.5.6. Normas de protección personal para los estudiantes, profesores y personal técnicos

a. *Condiciones actuales.* Se observaron deficiencias en lo que a normas de protección personal respecta, evidenciando usos de teléfonos celulares durante las prácticas, zapatos abiertos, cabello

suelto, comportamientos no apropiados, partes del cuerpo descubierta, colocando en riesgo la salud de los alumnos en general, profesores y personal técnico.

b. Condiciones deseadas.

- Los alumnos deben poseer un comportamiento adecuado durante las horas de trabajo.
- Queda terminantemente prohibido el uso de teléfonos celulares o cualquier equipo electrónico que desvíen la atención del estudiante.
- Queda prohibida la ingesta de alimentos y bebidas durante la permanencia en las inmediaciones del laboratorio.
- Es obligatorio el uso de bata, lentes de seguridad y zapatos cerrados durante la permanencia en el laboratorio.
- El cabello siempre debe permanecer recogido.

4. Conclusiones

Finalmente, se puede concluir que los laboratorios en estudio no cuentan con las condiciones de seguridad necesarias para los estudiantes, técnicos y profesores que hacen vida en estos, así como el depósito de desechos no sigue los parámetros establecidos en la Normativa Ambiental Vigente. Por otra parte, los resultados de la DQO y DBO referentes al Laboratorio de Química Orgánica superan los límites permisibles de acuerdo al Decreto 2635; así como también el Laboratorio de Toxicología-Farmacología, excede los valores permisibles en cuanto a la DQO, cloruros y nitrógeno total. El plan de manejo de sustancias químicas garantiza una adecuada manipulación, identificación, transporte y almacenamiento de sustancias basado principalmente en la normativa ambiental que rige la materia. El procedimiento de incineración es el más apropiado como método de disposición final.

5. Referencias

- [1] A. Mendoza and I. Ize Lema. Las sustancias químicas en México. perspectivas para un manejo adecuado. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(4):719–745, 2017.
- [2] A. Ferro, I. Morales, S. Bárcenas, and González B. Plan de manejo de productos químicos ociosos en campus universitario holguinero. *Ciencias Holguín*, 23(2), 2017.
- [3] Decreto 2635. Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos. Gaceta Oficial de la República de Venezuela, Número 5.245 Extraordinario, Caracas, Venezuela, 1998.
- [4] Decreto 883: Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Gaceta Oficial de la República de Venezuela, Número 5.021 Extraordinario, Caracas, Venezuela, 1995.
- [5] Ley sobre sustancias, materiales y desechos peligrosos. Gaceta Oficial de la República de Venezuela, Número 5.554 Extraordinario, Caracas, Venezuela, 2001.
- [6] Edilberto Guevara. Diagnóstico de la situación ambiental y ecológica del estado carabobo. *Revista Ingeniería UC*, 7(1):7–13, 2000.
- [7] M. Blanco and F. Travieso. Propuesta para mejorar el manejo de sustancias peligrosas en los laboratorios del departamento de biología de la facultad de ciencia y tecnología de la universidad de carabobo. Trabajo especial de grado, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo., Valencia, Venezuela, 2013.
- [8] M. López and E. y Urbina. Propuesta de mejoras para el manejo de sustancias peligrosas en las áreas clínicas de imagenología y endodoncia de la facultad de odontología de la universidad de carabobo. Trabajo especial de grado, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo., Valencia, Venezuela, 2011.
- [9] R. Walpole, R. Myers, and S. Myers. *Probabilidad y Estadística para Ingenieros*. Prentice-Hall Hispanoamérica, S.A., México, 6ta edición edition, 1998.
- [10] Aguas naturales, industriales y residuales. guía para la técnica de muestreo. Comisión Venezolana de Normas Industriales 2709. (Norma COVENIN 2709:2002), Caracas, Venezuela, 2002.
- [11] Decreto 3219. Normas para la clasificación y el control de las aguas de la cuenca del lago de valencia. Gaceta Oficial de la República de Venezuela, Número 5.305 Extraordinario, Caracas, Venezuela, 1999.
- [12] EH. González-Rpjas. Concepto y estrategias de biorremediación. *IngeUAN*, 1(1), 2011.
- [13] José Manuel Otero. *Notas para la Historia de la Destilación*. Editorial Tébar Flores, Madrid, 2003.
- [14] Xavier Elías Castells. *Sistemas de tratamiento térmico*.

La incineración: Tratamiento y valorización energética de residuos. Ediciones Díaz de Santos, Madrid, 2012.

- [15] Materiales peligrosos. Hoja de datos de seguridad de los materiales (HDSM). 1era Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 3059. (Norma COVENIN 3059:2002), Caracas, Venezuela, 2002.
- [16] Materiales peligrosos. Clasificación, símbolos y dimensiones de señales de identificación. 1era Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 3060. (Norma COVENIN 3060:2002), Caracas, Venezuela, 2002.

Smith Chart *ad hoc* using GNU Octave for didactics purposes

A. J. Zozaya*

Departamento de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Tecnológica Israel, Quito, Ecuador

Abstract.- In this paper, for didactic purposes, the classic problem of transmission line matching using a single parallel stub is reviewed altogether with two programs written in GNU Octave, which gradually draw a simplified Smith Chart and on it the curves, circles and points of interest from the matching procedure. The matching network obtained from this method is simulated and the accuracy of results is checked using QucsStudio.

Keywords: Smith chart; single-stub matching; GNU Octave; QucsStudio.

Diagrama de Smith *ad hoc* usando GNU Octave para fines didácticos

Resumen.- En el presente artículo se recrea, para fines didácticos, un ejercicio clásico de adaptación de una línea de transmisión con un *stub* en paralelo acompañado de dos programas escritos en GNU Octave, los cuales paulatinamente trazan una Carta de Smith *ad hoc* simplificada y sobre esta las curvas, círculos y puntos de interés del procedimiento de adaptación. La red de adaptación que se obtiene de este procedimiento se simula usando QucsStudio y se comprueba la exactitud de los resultados.

Palabras claves: carta de Smith; adaptación con un *stub* en paralelo; GNU Octave; QucsStudio.

Recibido: septiembre 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción

La carta de Smith es una herramienta gráfica ampliamente utilizada en telecomunicaciones, especialmente en las áreas del conocimiento de diseño de circuitos de comunicaciones, líneas de transmisión, ingeniería de antenas y microondas, inventada en la década de los 30 del siglo pasado, casi simultáneamente, por Mizuhashi Tosaku [1] (1937) y Phillip Hagar Smith [2] (1939).

La carta de Smith permite el cálculo gráfico de numerosos parámetros técnicos de interés cuyo computo analítico comprende operaciones tediosas con números complejos que, si bien en la primera mitad del siglo pasado eran difíciles de llevar a cabo y hoy día con la enorme capacidad de computo de cualquier PC o teléfono inteligente no tanto, mantiene una importante vigencia, formando parte sustancial del currículo de Ingeniería en Telecomunicaciones en todo el mundo.

La comprensión y uso de la carta de Smith por parte de los estudiantes es crucial no solo para resolver problemas de carácter práctico sino también para el aprendizaje de conceptos fundamentales dentro del currículo de Ingeniería en Telecomunicaciones.

Desde su creación, numerosas iniciativas se han emprendido para facilitar la comprensión de los conceptos subyacentes en la construcción de la varta de Smith y su uso en la solución de problemas prácticos. Se han divulgado códigos en diferentes lenguajes de programación [3, 4, 5] así como cartas de Smith interactivas. De estas, algunas están basadas en la *web*, como por ejemplo QuickSmith-Web (<https://niyeradori.github.io/QuickSmithWeb/>), Smith Chart Tutorial (<http://www.fourier-series.com/rf-concepts/smith-chart.html>) e *Interactive Smith Chart* de la Universidad Politécnica de Valencia, España (<http://labvirtual.webs.upv.es/flash/frames/smith.html>) [6].

Otras están disponibles en forma de programas autónomos como por ejemplo Smith V4.1 (<http://fritz.dellsperger.net/smith.html>) y SimSmith (http://www.ae6ty.com/Smith_Charts.html).

*Autor para correspondencia: A. J. Zozaya azozaya@uisrael.edu.ec

En este artículo, si bien emulamos iniciativas similares [7, 8, 9], proponemos un ejercicio sobre la carta de Smith el cual acompañamos con dos programas escritos en GNU Octave que agregan un enorme valor didáctico a la experiencia facilitando el estudio autónomo de parte del estudiante. Se trata de un ejercicio clásico que es bastante simple y sumamente rico en valor didáctico. Nos referimos al diseño de una red de adaptación usando un stub en paralelo. Con las dos rutinas de acompañamiento escritas en GNU Octave el estudiante, en la medida que sigue el procedimiento de adaptación, puede comprobar la exactitud de sus decisiones observando las salidas de estas rutinas las cuales van dibujando una carta de Smith *ad hoc* con los puntos y curvas de interés. Para reforzar la confianza del estudiante hemos incluido, también, una simulación de la red de adaptación resultante usando QucsStudio.

El resto de este artículo está organizado de la siguiente manera: en la Sección 2 se describe analíticamente la carta de Smith y se dan algunos detalles de la primera de las rutinas diseñadas (SmithChartDelgado.m) la cual traza una carta de Smith simplificada cuyo script completo se incluye en el Apéndice 1. En la Sección 3 se describe el procedimiento de adaptación con un stub en paralelo y se desarrolla un ejemplo en el que se muestran los resultados paulatinos que arroja la segunda rutina diseñada (adap1stub.m). No se incluye en este artículo el script de adap1stub.m por razones de espacio pero la misma puede ser compartida via e-mail con cualquier lector interesado. En la Sección 4 se muestran los resultados de simulación de la red de adaptación y en la Sección 5 se concluye.

2. Carta de Smith

La carta de Smith de admitancias e impedancias es una representación 6D de todos los valores posibles de cargas pasivas de una línea de transmisión. Las admitancias e impedancias se conectan con el coeficiente de reflexión dada en la ecuación 1

$$\frac{1 - \gamma}{1 + \gamma} = \Gamma = \frac{z - 1}{z + 1} \quad (1)$$

donde γ es la admitancia normalizada: $\gamma = Y/Y_0$, Γ es el coeficiente de reflexión, z es la impedancia normalizada: $z = Z/Z_0$, y Y_0 y Z_0 son la admitancia y la impedancia características de la línea de transmisión, respectivamente. Las cantidades γ , Γ y z son complejas:

$$\frac{1 - g - jb}{1 + g + jb} = u + jv = \frac{r + jx - 1}{r + jx + 1} \quad (2)$$

En la ecuación (2) los parámetros g , r , b y x son la conductancia, la resistencia, la susceptancia y la reactancia normalizadas, respectivamente, u y v son las partes real e imaginaria de Γ .

La ecuación (2) representa dos transformaciones bilineales: una desde el plano de γ y la otra desde el plano de z , ambas hacia el plano complejo de Γ . La manipulación de la ecuación (2) permite obtener las ecuaciones de las familias de los lugares de puntos iso- g , iso- b , iso- r e iso- x siguientes.

La familia de lugares iso- r e iso- x están dadas en las ecuaciones 3 y 4

$$\left(u - \frac{r}{r + 1}\right)^2 + v^2 = \left(\frac{1}{r + 1}\right)^2 \quad (3)$$

$$(u - 1)^2 + \left(v - \frac{1}{x}\right)^2 = \left(\frac{1}{x}\right)^2 \quad (4)$$

La familia de lugares iso- g e iso- b están dadas en las ecuaciones 5 y 6

$$\left(u + \frac{g}{g + 1}\right)^2 + v^2 = \left(\frac{1}{g + 1}\right)^2 \quad (5)$$

$$(u + 1)^2 + \left(v - \frac{1}{b}\right)^2 = \left(\frac{1}{b}\right)^2 \quad (6)$$

El dibujo de cierto número de miembros de estas familias de curvas dentro del círculo de radio unitario del plano complejo de Γ da lugar a la carta de Smith. En la Figura 1 se muestra una carta de Smith de impedancias simplificada obtenida con la función SmithChartDelgado([0 0.5 1 2], [0.5 1 2]) (ver Apéndice 1).

La programación de las ecuaciones de la (3) a la (6) para dibujar una carta de Smith *ad hoc* constituye en si mismo un gran ejercicio didáctico. Esta programación se puede enfrentar de múltiples maneras, siendo clave para ello la

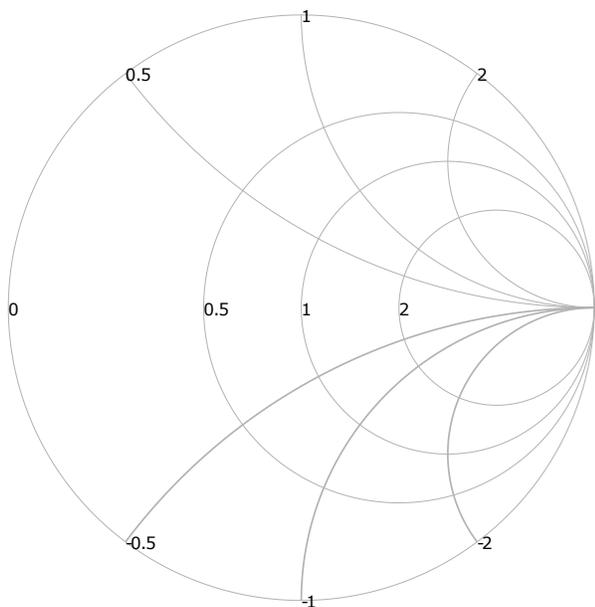


Figura 1: Carta de Smith obtenida con la función `SmithChartDelgado([0 0.5 1 2],[0.5 1 2])`.

transformación de las ecuaciones (3) a (6) a coordenadas Cartesianas.

Debido a su elegancia y a su carácter analítico, en contraposición con un enfoque numérico, en el presente trabajo hemos preferido las ecuaciones de Delgado [4] para construir nuestra carta de Smith de impedancias *ad hoc*

$$u_r = \frac{\cos \phi_i + r}{1 + r} \quad (7)$$

$$v_r = \frac{\sin \phi_i}{1 + r} \quad (8)$$

$$\phi_i = 0, \dots, 2\pi \quad (9)$$

para trazar un lugar de puntos iso-*r* determinado; y

$$u_x = 1 + \frac{\cos \theta_i}{x} \quad (10)$$

$$v_x = \frac{\sin \theta_i + 1}{x} \quad (11)$$

$$\theta_i = \theta_1, \dots, \theta_2 \quad (12)$$

para trazar un lugar de puntos iso-*x* inductiva determinado; donde

$$\theta_1 = \begin{cases} 2\pi - \arccos\left(-\frac{2x}{1+x^2}\right); & \text{si } x < 1 \\ \arccos\left(-\frac{2x}{1+x^2}\right); & \text{si } x \geq 1 \end{cases} \quad (13)$$

$$\theta_2 = \frac{3\pi}{2} \quad (14)$$

Los lugares de puntos iso-*x* capacitiva se trazan como una imagen especular de los inductivos.

Usando las ecuaciones desde (7) a (14) hemos escrito en GNU Octave la función `SmithChartDelgado(r,x)` que traza tantas curvas iso-*r* e iso-*x* cuanto se indiquen, y cuyo script hemos transcrito en el Apéndice 1 para fines didácticos.

Elementos claves de la carta de Smith:

1. Una carga determinada se puede ubicar sobre la carta de Smith siempre que nos sea dado uno de los siguientes tres parámetros: su coeficiente de reflexión Γ_L , su impedancia Z_L o su admitancia Y_L . Dado uno cualquiera de estos, los restantes se pueden leer directamente sobre la carta de Smith sobre las curvas correspondientes.
2. Si nos es dada la impedancia Z_L , o la admitancia Y_L , la primera se ha de normalizar respecto de $Z_0 = 50 \Omega$, y la segunda respecto de $Y_0 = 20 \text{ mMHos}$.
3. Los puntos de igual módulo de Γ_L yacen sobre un círculo de radio $|\Gamma_L|$ con centro en el origen. Un movimiento desde $z_\ell = Z_L/Z_0$ hacia el generador implica un desplazamiento en sentido horario sobre el círculo iso- $|\Gamma_L|$ correspondiente en la carta de Smith.
4. Los lugares de puntos iso- $|\Gamma_L|$ son también lugares de puntos iso-ROE ya que $\text{ROE} = \frac{1+|\Gamma_L|}{1-|\Gamma_L|}$.

3. Adaptación de impedancias con un stub en paralelo

Hay un problema clásico cuya solución en la carta de Smith permite captar más del 50% de toda su potencialidad [10, 11, 12]. Se trata de la adaptación de impedancias con un stub en paralelo. La adaptación con un stub en paralelo se prefiere sobre la adaptación con un stub en serie por la mayor dificultad de implementación física que presenta este último en comparación con el primero.

Situación inicial: se tiene una línea de transmisión de impedancia característica Z_0 conectada a una impedancia de carga Z_L , siendo Z_L distinta de Z_0 , como se ilustra en la Figura 2a. En el problema de adaptación con un stub se plantea como meta

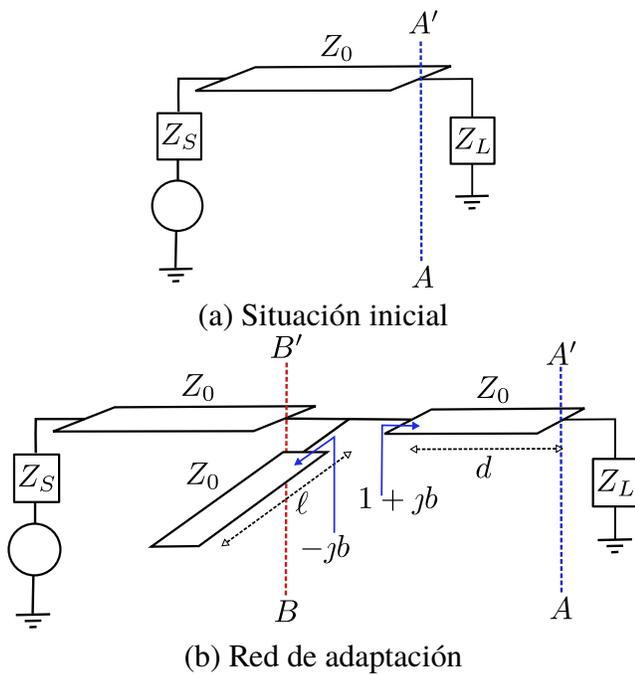


Figura 2: Adaptación con un stub en paralelo.

convertir Z_L en el plano AA' en Z_0 en el plano BB' tal como se muestra en la Figura 2b. Para ello se ha de incorporar una red de adaptación compuesta por un tramo de L. de T. de longitud d en serie y por un stub en paralelo cortado a ℓ unidades de λ , terminado en corto circuito o circuito abierto, según convenga (Figura 2b). La longitud d del tramo de línea se determina de modo que la conductancia normalizada de entrada en d sea unitaria $y_{in}(-d) = 1 + jb_{in}(-d)$. Y la longitud ℓ del stub se fija tal que $y_{in}^{stub}(-\ell) = -b_{in}(-d)$.

Sobre la carta de Smith el procedimiento paso a paso es el siguiente:

1. Dada la impedancia de carga Z_L , esta se normaliza dividiéndola por Z_0 : $z_\ell = \frac{Z_L}{Z_0}$.
2. Se ubica z_ℓ sobre la carta de Smith.
3. Con el compás, haciendo pivote en el centro de la carta, partiendo desde z_ℓ , se traza un arco de circunferencia en sentido horario hasta intersectar el círculo iso- g unitario.
4. En esta intersección $y_{in} = 1 +$ cierta susceptancia b .
5. Esta cierta susceptancia b debe ser «eliminada», por lo que se debe añadir otra, en paralelo,

de polaridad contraria, la cual llamaremos de compensación.

6. La susceptancia de compensación se sintetiza mediante un stub.
7. Aunque por razones de compatibilidad electromagnética se pudiera preferir un stub terminado en corto circuito, aquí procederemos de la siguiente manera:
 - a) Si $b < 0$ (susceptancia inductiva) utilizaremos un stub terminado en circuito abierto.
 - b) Si $b > 0$ (susceptancia capacitiva) utilizaremos un stub terminado en corto circuito.

Para acompañar al estudiante en la ejecución de este procedimiento se ha escrito un pequeño programa en GNU Octave denominado `adap1stub.m` el cual dibuja paso a paso los distintos círculos, arcos y puntos de interés dando lugar a una carta de Smith simplificada *ad hoc*. Este programa permite al estudiante comprobar la exactitud de sus decisiones en la medida que las toma siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. El lector interesado puede obtener una copia del script solicitándolo por *e-mail* al autor.

3.1. Ejemplo

Se desea adaptar una carga compuesta de una resistencia de 60Ω y un inductor de $L = 1,33nH$ a una línea de transmisión de $Z_0 = 50\Omega$ a 2,4 GHz usando un stub en paralelo. A continuación se indican los pasos que debe seguir el estudiante en conjunto con las gráficas que `adap1stub.m` va generando en cada instancia.

Paso 1. Se calcula Z_L y se normaliza respecto de $Z_0 = 50\Omega$.

$$Z_L = 60 + j\omega L = 60 + j20\Omega$$

$$z_\ell = \frac{60 + j20}{50} = 1,2 + j0,4$$

Luego se traza z_ℓ sobre la carta de Smith. El programa `adap1stub.m` genera la gráfica que se muestra en la Figura 3.

En la Figura 3 se muestran el círculo de resistencia normalizada iso-1.2, el arco de reactancia

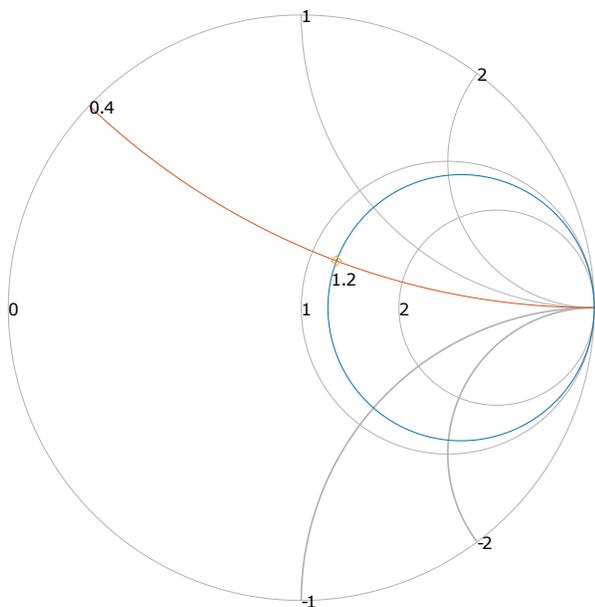


Figura 3: Paso 1: trazado de z_l sobre la carta de Smith.

normalizada iso-0.4 y, en la intersección de estos, z_l .

Paso 2. Nos desplazamos sobre la circunferencia iso- $|\Gamma_L|$ en sentido horario hasta intersectar el círculo de conductancia unitaria iso-1. El programa adap1stub.m devuelve la Figura 4 en este punto.

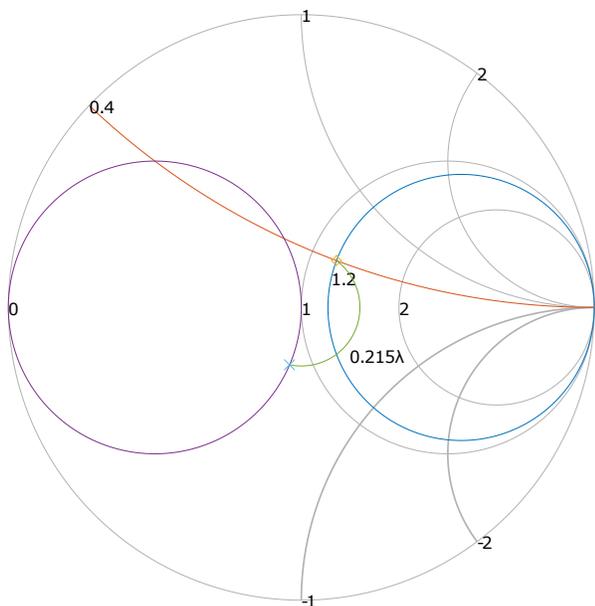


Figura 4: Paso 2: círculo de conductancia unitaria y su intersección con el círculo iso- $|\Gamma_L|$.

En la Figura 4 se muestra el círculo de conductancia unitaria y su intersección con el semicírculo iso- $|\Gamma_L|$. La gráfica generada por adap1stub.m muestra, también, la longitud d de la línea de transmisión que es necesario añadir para ubicarnos en el punto indicado sobre la carta. En este caso se puede leer $d = 0,215\lambda$.

Paso 3. Sobre la carta se lee el valor de $b_{in}(-d) = 0,40844$. En este punto el programa adap1stub.m resalta la curva de $b_{in}(-d)$ tal como se muestra en la Figura 5.

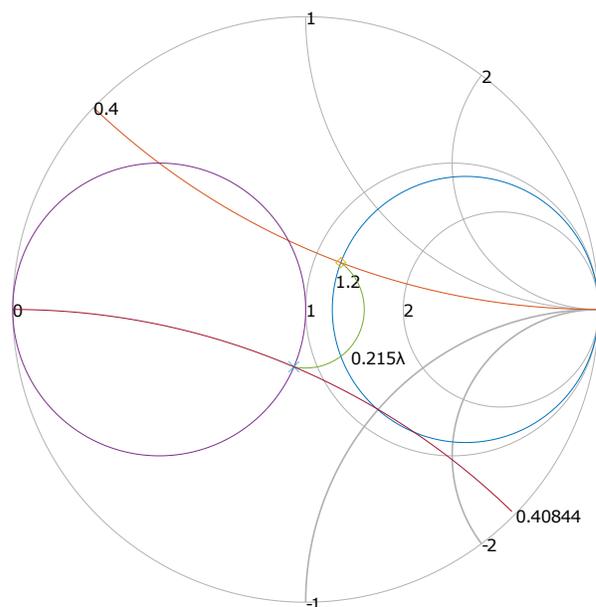


Figura 5: Paso 3: trazado del lugar de puntos de igual $b_{in}(-d)$.

Paso 4. Se ubica sobre la carta tanto el lugar de puntos de igual $-b_{in}(-d) = -0,40844$ como la intersección de este con el círculo de $|\Gamma_L| = 1$. Sobre la escala exterior de la carta de Smith se lee la longitud ℓ del stub en unidades de λ . Al completar este paso el programa adap1stub.m devuelve el diagrama que se muestra en la Figura 6 indicando, además, el valor de ℓ en unidades de λ : $\ell = 0,18829\lambda$.

4. Resultados de simulación con QucsStudio

Como acompañamiento del procedimiento de adaptación con la carta de Smith recomendamos a nuestros estudiantes la comprobación de los

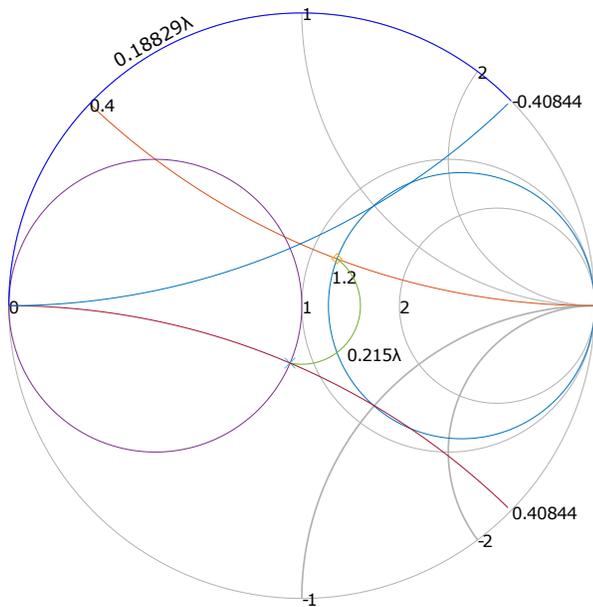


Figura 6: Paso 4: trazado del lugar de puntos de igual $-b_{in}(-d)$ y determinación de la longitud ℓ del stub.

resultados obtenidos mediante la simulación de la red de adaptación usando un software de simulación circuital de distribución gratuita. En este sentido QucsStudio ha demostrado ser de gran utilidad didáctica en nuestros cursos de Líneas de Transmisión y Antenas. QucsStudio es un simulador circuital evolucionado a partir de Qucs de libre distribución y uso, el cual se puede descargar en <http://dd6um.darc.de/QucsStudio/qucsstudio.html>.

Tabla 1: Resumen de los datos y resultados obtenidos en el ejemplo desarrollado en el Apartado 3.1.

Parámetro	Valor
f	2,4 GHz
L	1,33 nH
Z_L	$60 + j2\pi fL$
Z_0	50Ω
d	$0,215 \lambda$
ℓ	$0,18829 \lambda$

Para comprobar la validez de los resultados obtenidos en el apartado anterior, los cuales se resumen en la Tabla 1, se ha recreado en

QucsStudio una réplica del circuito resultante.

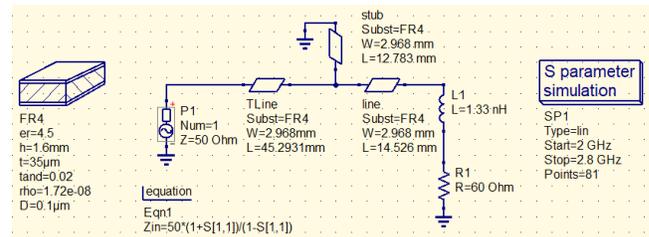


Figura 7: Modelo en QucsStudio del circuito con la red de adaptación diseñada en el Apartado 3.1.

El circuito resultante está compuesto de la carga Z_L , la red de adaptación diseñada en el Apartado 3.1 con la ayuda de la carta de Smith, una línea de transmisión de 50Ω de impedancia característica y un generador con una impedancia de fuente igualmente de 50Ω , tal como se muestra en la Figura 7. Las líneas de transmisión de la Figura 7 han sido diseñadas para un sustrato FR4 usando la herramienta de cálculo correspondiente disponible en el menú de Herramientas de QucsStudio.

Al correr la simulación se han obtenido los resultados que se muestran en la Figura 8.

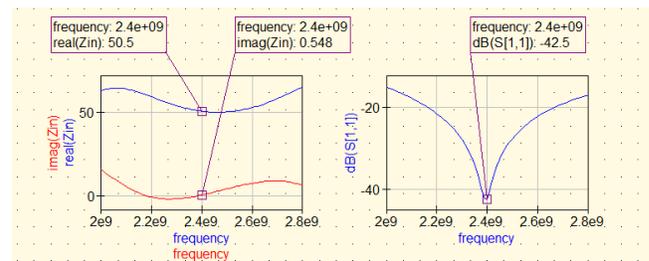


Figura 8: Resultados de simulación de la red de adaptación diseñada en el Apartado 3.1 obtenidos con QucsStudio.

Como se puede apreciar en la Figura 8 los resultados obtenidos concuerdan bastante bien con los esperados validando de esta forma la exactitud del procedimiento gráfico seguido sobre la carta de Smith.

5. Conclusión

Se ha desarrollado un ejercicio clásico de adaptación de una línea de transmisión con un stub

en paralelo. Se han escrito dos programas en GNU Octave de acompañamiento, a saber: `adap1stub.m` y `SmithChartDelgado.m`. Con el primero se puede trazar una carta de Smith *ad hoc* simplificada. Con el segundo las curvas, círculos y puntos de interés del procedimiento de adaptación. Se ha simulado la red de adaptación en QucsStudio comprobando la exactitud de los resultados obtenidos de la aplicación del procedimiento de adaptación. En su conjunto, el material y la información compartida en este documento poseen un importante valor didáctico y facilitarán el estudio autónomo de los estudiantes en el contexto del currículo de Ingeniería en Telecomunicaciones.

Apéndice 1: Función `SmithChartDelgado.m`

```
function SmithChartDelgado(r,x)
% SmithChartDelgado construye una Carta de Smith
% ad hoc con las curvas iso-r e iso-x segun los
% valores contenidos en los vectores de entrada
% r y x, usando las ecuaciones analíticas
% provistas por (Delgado, 1998)
% r=[0 0.25 0.5 1 2]
% x=[0.25 0.5 1 2]

close all
%% Trazado de las circunferencias iso-r
phi=linspace(0,2*pi,360);
M=length(r);
for m=1:M
clear ur vr;
ur=(cos(phi)+r(m))./(1+r(m));
vr=sin(phi)./(1+r(m));
plot(ur,vr,'b','color',[0.7 0.7 0.7])
text((r(m)-1)./(1+r(m)),0,num2str(r(m)));
axis equal;
axis([-1 1 -1 1]);
box off
axis off
hold on
end

%% Trazado de los arcos de circunferencia iso-x
N=length(x);
theta_2=(3*pi)/2;
for n=1:N
clear u v theta;
if x(n)<1
theta_1=(2*pi)-acos(-(2*x(n))/(1+x(n)^2));
elseif x(n)>=1
theta_1=acos(-(2*x(n))/(1+x(n)^2));
end
theta=linspace(theta_1,theta_2,100);
u=1+cos(theta)./x(n);
v=(sin(theta)+1)./x(n);
plot(u,v,'b','color',[0.7 0.7 0.7],u,-v,'b','color',[0.7 0.7 0.7],'linewidth',1)
text(1+cos(theta_1)./x(n),
(sin(theta_1)+1)./x(n),num2str(x(n)));
text(1+cos(theta_1)./x(n),-(sin(theta_1)+1)./x(n),
num2str(-x(n)));
end
```

6. Referencias

- [1] T. Mizuhashi. Theory of four-terminal impedance transformation circuit and matching circuit (in japanese). *The Journal of the Institute of Electrical Communication Engineers of Japan*, pages 1053–1058, December 1937.
- [2] P. H. Smith. Transmission line calculator. *Electronics*, 12(1):29–31, January 1939.
- [3] Joseph W. Verzino. Computer Programs for Smith-Chart Solutions. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, pages 1–2, August 1969.
- [4] Heriberto J. Delgado and Michael H. Thursby. Derivation of the smith chart equations for use with mathcad. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, 40(2):99–101, April 1998.
- [5] Fong Mak and Ram Sundaram. A matlab-based teaching of the two-stub smith chart application for electromagnetics class. *38th ASEE/IEEE Frontiers in Education Conference*, October 2008.
- [6] Francisco Ramos. Interactive smith chart for microwave engineering students. In *2009 EAEEIE Annual Conference*, November 2009.
- [7] Jose R. Pereira and Pedro Pinho. Using modern tools to explain the use of the smith chart. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, 52(2):146–150, April 2010.
- [8] José R. Pereira and Pedro Pinho. Bandwidth analysis of a single-stub matching system using the smith chart. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, 54(6):203–206, December 2012.
- [9] Zhijun Zhang. *Antenna Design for Mobile Devices*. John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd, 2017.
- [10] B.C. Wadell. Smith charts are easy. i. *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine*, 2(1):37–40, March 1999.
- [11] B. C. Wadell. Smith charts are easy. ii. *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine*, 2(2):45–47, June 1999.
- [12] B.C. Wadell. Smith charts are easy. iii. *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine*, 2(3):38–42, September 1999.

Impedance spectroscopy in water/oil emulsions in a range of intermediate frequencies

José Jorge^{*,a}, Juan Carlos Pereira^c, María Rodríguez^b, Nelson Barrios^c, David Oliva^a, José Antonio Navia^a

^a*Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.*

^b*Laboratorio de Separaciones Mecánicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.*

^c*Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD), Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Venezuela.*

Abstract.- Impedance spectroscopy is the study of interaction between electromagnetic radiation and matter with absorption or emission of radiant energy; thus making a quick and non-destructive characterization of fluids, such as synthetic emulsions or natural ones (e.g. emulsified crude oil). Heterogeneous mixture composed of two immiscible liquids which differs on its electrical permittivity and conductivity shows a dielectric dispersion process due to interfacial polarization, according to the Maxwell-Wagner effect. In this work, water in oil emulsions (W/O) with 0,5:10, 1,0:10, 1,5:10 ratios are synthesized; complex electrical permittivity and conductivity are obtained in a frequency range from 400 kHz to 4,7 MHz through electrical impedance measurements using an impedance analyzer HP 4193A Vector Impedance Meter and a cell of flat and parallel plates of stainless steel of 40 ml of volume in its interior. The results showed that the real part of the electric permittivity and the conductivity of the emulsions increase with the water content. It is found that the behavior of the permittivity and electrical conductivity of the emulsions agree with Wagner's theory. The micrograph through an optical microscope showed that the droplet size of the emulsions is between 2,3 and 3,0 μm .

Keywords: spectroscopy; impedance; water:oil emulsions; permittivity; conductivity.

Espectroscopia de impedancia en emulsiones agua/aceite en un rango de frecuencias intermedias

Resumen.- La espectroscopia de impedancia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía radiante, por lo que facilita una caracterización rápida y no destructiva de fluidos como emulsiones sintéticas o naturales v.g. crudos emulsionados. Una mezcla heterogénea compuesta de dos fases líquidas inmiscibles que difieren en la constante dieléctrica y en la conductividad eléctrica muestra un proceso de dispersión dieléctrica debido a la polarización interfacial de acuerdo al efecto Maxwell-Wagner. En este trabajo se sintetizan emulsiones agua en aceite (W/O) con relaciones 0,5:10, 1,0:10 y 1,5:10, para determinar tanto la permitividad eléctrica, como la conductividad eléctrica compleja en un rango de frecuencia entre 400 kHz y 4,7 MHz a partir de medidas de impedancia eléctrica, a través de un analizador de impedancias *HP 4193A Vector Impedance Meter* y una celda de placas planas y paralelas de acero inoxidable de 40 ml de volumen en su interior. Los resultados obtenidos muestran que la parte real de la permitividad eléctrica y la conductividad de las emulsiones, aumentan con el contenido de agua. Se encuentra que el comportamiento de la permitividad y conductividad eléctrica de las emulsiones concuerdan con la teoría de Wagner. La micrografía a través de un microscopio óptico arrojó que el tamaño de gota de las emulsiones se encuentra entre 2,3 y 3,0 μm .

Palabras claves: espectroscopia; impedancia; emulsiones agua:aceite; permitividad; conductividad.

Recibido: febrero 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción.

Las emulsiones son una mezcla entre dos líquidos inmiscibles en los que la fase dispersa consiste de gotas con un tamaño que varía de 0,1 a 100 μm de diámetro, una fase continua y un estabilizador como agente emulsionante. La

* Autor para correspondencia:

Correo-e: josejorgea@gmail.com (José Jorge)

mayoría de las emulsiones tienen una fase acuosa y una fase oleosa. La dispersión que contiene aceite como fase continua y agua como fase dispersa, se denomina emulsión de agua en aceite (W/O).

Las gotas de agua se dispersan en el medio continuo produciendo una interfase, originando el aumento de la energía libre del sistema y conduciendo a un estado termodinámicamente inestable. Por lo tanto, se observa una tendencia a la separación de las fases debido a la coalescencia de las gotas, que provoca una disminución en el área interfacial, reduciendo la energía libre del sistema. Para lograr la estabilidad cinética de la emulsión, es necesario agregar un tercer componente llamado emulsionante. El emulsionante o surfactante es una sustancia química que, en baja concentración (0,5-3 %), tiene la característica de disminuir la tensión interfacial entre las fases de agua y aceite; por lo que, debido a la disminución de la energía interfacial y, considerando que las emulsiones contienen un área interfacial grande, las fuerzas responsables de la coalescencia de las gotas se reducen promoviendo la estabilidad del sistema [1].

La espectroscopia de impedancia facilita una caracterización rápida y no destructiva de fluidos como emulsiones sintéticas o naturales, entre las cuales se encuentran los crudos emulsionados. En la producción de petróleo, la emulsión está constituida por el agua contenida en los yacimientos o por agua inyectada a los pozos por métodos de extracción y recuperación, en cuyo caso la fase de aceite es el crudo. Esta mezcla, al ser bombeada y transportada por tuberías, genera la emulsión. Sin embargo, la emulsión W/O puede generarse durante diferentes procesos como en la recuperación, el transporte y la refinación de petróleo. Las emulsiones se producen cuando el petróleo y el agua se ponen en contacto en presencia de fuerzas de fricción entre la tubería y el fluido, o cuando se inyectan mezclas de vapor de agua en el pozo. Un gran porcentaje de los crudos explotados a nivel mundial están en estado emulsionado [2]. La concentración volumétrica de agua en la producción de petróleo es un parámetro importante que se monitorea constantemente para tener una estimación del contenido neto de la producción de petróleo.

Entre las técnicas de medición de la concentración volumétrica de agua en emulsiones de petróleo se encuentran *Near Infra Red* (NIR) y mediciones de rayos gamma, pero suelen ser muy costosas; sin embargo, los sensores capacitivos son sencillos y económicos, y son frecuentemente usados por diferentes técnicas eléctricas para medir la constante dieléctrica de diferentes materiales, incluidos los fluidos [1]. La espectroscopia de impedancia frecuentemente se emplea en emulsiones de agua en aceite (W/O) para obtener la constante dieléctrica en un rango de 10 mHz a 10 MHz utilizando sensores capacitivos de placas paralelas o cilíndricas.

Se conoce en la literatura que una mezcla heterogénea compuesta de dos fases que difieren en la constante dieléctrica y en la conductividad eléctrica muestran un proceso de dispersión dieléctrica debido a la polarización interfacial. Para partículas esféricas dispersas, con constante dieléctrica ϵ_p y conductividad eléctrica σ_p (S/m) en un medio continuo de constante dieléctrica ϵ_m y conductividad eléctrica σ_m , es posible conocer la permitividad eléctrica compleja y conductividad eléctrica compleja en función de la fracción volumétrica de la fase dispersa, de acuerdo a la Teoría de Wagner. Esta teoría es aplicable a emulsiones W/O en bajas proporciones de la fase dispersa. [3, 4].

La espectroscopia de impedancia consiste en aplicar una diferencia de potencial alterna a una celda, $V(j\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$, donde ω es la frecuencia angular $\omega = 2\pi f$ y f la frecuencia en Hz, midiendo las partes real e imaginaria de la corriente $I(j\omega) = I_0 \exp[j(\omega t + \theta)]$ que circula por la celda, con el fin de obtener la impedancia $Z(j\omega)$ a través de la ley de Ohm $Z(j\omega) = V(j\omega) / I(j\omega)$. El espectro de frecuencia se obtiene al cambiar la frecuencia angular. Varios factores intrínsecos al material dentro de la celda, como la composición química, las estructuras moleculares o cristalinas, la homogeneidad, la presencia de portadores de carga y sus tipos, pueden afectar la respuesta del espectro [1].

La permitividad eléctrica compleja es una función de la frecuencia y de la temperatura, se origina en diferentes procesos: (i) fluctuaciones

microscópicas de dipolos moleculares (difusión rotacional), (ii) propagación de los portadores de carga móvil (difusión traslacional de electrones, protones o iones), y (iii) la separación de cargas en las interfases da lugar a una polarización adicional. Esta última puede tener lugar en capas límite dieléctricas internas (polarización Maxwell/Wagner/Sillars) en una escala mesoscópica y/o en los electrodos externos que entran en contacto con la muestra (polarización del electrodo), en una escala macroscópica. Su contribución a la pérdida dieléctrica puede ser de órdenes de magnitud mayor que la respuesta dieléctrica debido a las fluctuaciones moleculares [5].

En este trabajo se realiza un estudio de *espectroscopia de impedancia* en emulsiones W/O con relaciones agua/aceite de 0,5:10, 1,0:10 y 1,5:10. Se determinará la permitividad eléctrica y conductividad eléctrica compleja a partir de las medida de impedancia, en un rango de frecuencia de 400 kHz a 4,7 MHz, usando una celda de electrodos de placas planas y paralelas de acero inoxidable; y se estudia el comportamiento de la permitividad y conductividad eléctrica en función de la fracción volumétrica de agua de las emulsiones.

2. Aspectos teóricos.

La impedancia, permitividad y conductividad eléctrica complejas están descritas por:

$$Z^* = Z' + jZ''$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\varepsilon^* = \frac{1}{j\omega C_o Z} = \varepsilon' - j\varepsilon''$$

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' = j\omega\varepsilon_0\varepsilon^*$$

Donde, $j = \sqrt{-1}$, ω es la frecuencia angular; Z' y Z'' , ε' y ε'' y σ' y σ'' son la partes reales e imaginarias de la impedancia, permitividad y conductividad eléctrica descritas en las ecuaciones (1), (2), (3) y (4).

$$\varepsilon' = \frac{-Z''}{|Z|^2 \omega C_o} \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{|Z|^2 \omega C_o} \quad (2)$$

$$\sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \quad (3)$$

$$\sigma'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon' \quad (4)$$

Donde $C_o = \frac{\varepsilon_0 A}{t}$ es la capacitancia de la celda con aire, ε_0 es la permitividad en el vacío ($8,854 \times 10^{-12} F/m$), A es el área de sección transversal de las láminas del capacitor, t es la separación entre los electrodos [6].

3. Sección experimental

Emulsiones. Se sintetizaron tres emulsiones con proporciones distintas de agua;aceite. La muestra **A** tiene una proporción agua:aceite de 0,5:10. La muestra **B**, una proporción de 1,0:10 y la muestra **C**, una proporción de 1,5:10 como se muestra en la Tabla 1, donde también se exponen los volúmenes de agua, aceite empleados.

Tabla 1: Preparación de emulsiones fase externa aceite.

	$V_a \pm 0,1$ ml	$V_s \pm 0,1$ ml	$V_o \pm 0,2$ ml	Relación Agua: Aceite
A	5,0	23,8	71,2	0,5:10
B	10,0	22,5	67,5	1,0:10
C	15,0	21,3	63,7	1,5:10

V_a : Volumen de agua. V_s : Volumen de surfactante. V_o : Volumen de aceite.

Se utilizó aceite mineral Vassa 9, como fase continua aceite, agua destilada; y como agente emulsificante se utilizó el tensoactivo nonilfenol Etoxilado de 4 moles de óxido de etileno. Se preparó una dispersión de NFE-4 al 4% v/v en el aceite para su incorporación en la emulsión. Las emulsiones se formaron mediante agitación manual (10 golpes verticales). Se realizó prueba de fase externa resultando todas las emulsiones fase externa aceite.

Equipos. Se utilizó el analizador de impedancia *HP 4193A Vector Impedance Meter*, el cual posee un rango de frecuencia desde 400 kHz a 110 MHz. También se hizo uso de un microscopio óptico

NIKON MED 600 con cámara CCD incluida para la captura de imágenes, con el propósito de determinar el área promedio y diámetro promedio de las gotas de agua.

Celda. La celda consiste en un bloque rectangular de teflón, con un sistema de refrigeración y con electrodos de acero inoxidable en su interior de área $55 \times 105 \text{ mm}^2$ separados por 5,5 mm. La capacidad del condensador C_0 resulta ser 8,79 pF. En la Figura 1 se grafica el módulo de la impedancia del condensador o celda en función de la frecuencia para un rango entre 400 kHz y 10 MHz, la celda se comporta como un condensador ideal hasta una frecuencia de 4,7 MHz. El módulo de la impedancia decae como $1/\omega C_0$ y el ángulo es aproximadamente $-\pi/2$. Por encima de 4,7 MHz el ángulo comienza a disminuir debido a efectos inductivos. Debido a este efecto las medidas realizadas en las emulsiones están comprendidas en ese rango.

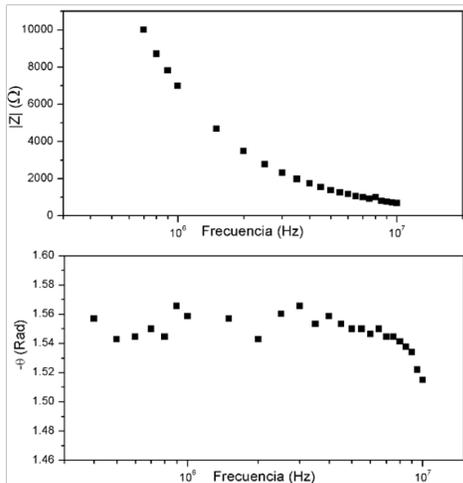


Figura 1: Diagramas de Bode de la celda con aire.

4. Resultados y Análisis.

En las Figuras 2a, 2b y 2c se muestran los diagramas de Bode de las tres muestras en un rango de frecuencias entre los 400 kHz y 4,7 MHz. En las tres gráficas se observa como el módulo de la impedancia disminuye a medida que aumenta la frecuencia y también disminuye con el aumento del volumen de agua; el ángulo de fase aumenta

a medida que aumenta la frecuencia tendiendo a $-\pi/2$, dándole características capacitivas al conjunto celda-fluido.

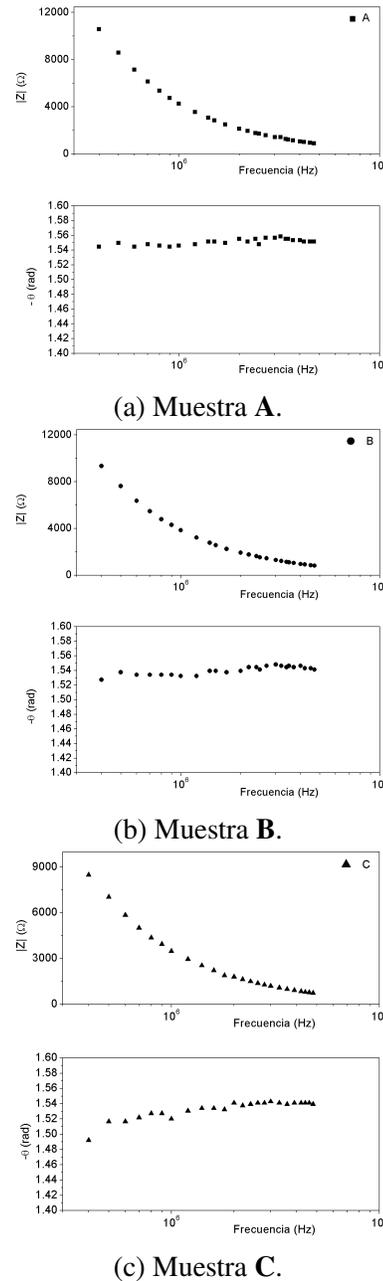


Figura 2: Diagramas de Bode de las muestras A, B y C.

En la Figura 3 se grafica la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad eléctrica en función de la frecuencia. Los datos de las gráficas se obtienen a partir de las ecuaciones (1) y (2). La parte real de la permitividad eléctrica de las tres emulsiones presentan un comportamiento

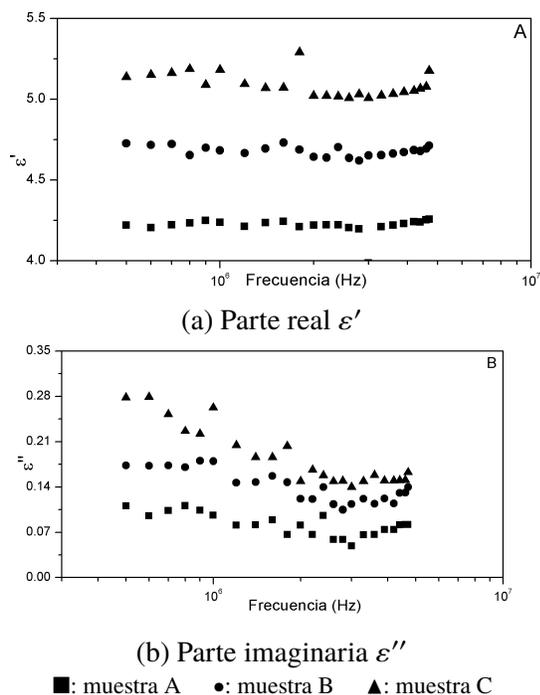


Figura 3: Permitividad eléctrica de las diferentes muestras.

prácticamente constante en todo el rango de frecuencias. Para las muestras A, B y C se obtiene un valor para la parte real de la permitividad eléctrica de alrededor de 4,28, 4,84 y 5,32, respectivamente. Se observa un aumento de (ϵ') con el aumento de la fracción volumétrica de agua.

En la Figura 3b, para las tres muestras se observa un decaimiento de la parte imaginaria de la permitividad eléctrica ϵ'' a medida que aumenta la frecuencia, obteniéndose valores más altos mientras crece la fracción volumétrica de agua.

La polarización dieléctrica describe cómo las cargas, dentro de un dieléctrico, responden a un campo eléctrico aplicado externamente. Las cargas que son libres de moverse en una escala macroscópica son las responsables de la conducción. Si el movimiento de las cargas está restringido, se dice que están polarizadas. La polarización puede ser expresada en términos de la permitividad compleja como la permitividad real ϵ' o constante dieléctrica, y el libre movimiento de cargas está relacionada como la parte imaginaria ϵ'' o pérdida dieléctrica (en inglés, *dielectric loss*). La permitividad eléctrica tiene dos contribuciones

que dependen de la frecuencia.

La dispersión dieléctrica en las emulsiones está caracterizada por un tiempo de relajación $\tau = \epsilon/\sigma$, que surge cuando una densidad de corriente J atraviesa dos medios con permitividad y conductividad eléctrica diferentes o tiempos de relajación diferentes $\tau_p \neq \tau_m$ o $\epsilon_p\sigma_m \neq \epsilon_m\sigma_p$, en estas condiciones se presenta una acumulación de carga en la interfase del material, la cual se conoce como efecto Maxwell-Wagner [7, 3]

Cuando una emulsión se encuentra dentro de un campo eléctrico uniforme establecido por una diferencia de potencial eléctrico que se aplica entre dos electrodos planos y paralelos, las cargas en la interfase y la polarización de las moléculas de agua se agrupan de acuerdo a la ley de Coulomb, en consecuencia, la suma de las fuerzas en las cargas debido al campo eléctrico externo es cero y las gotas de agua no se mueven. Si el campo eléctrico se invierte repentinamente, la polarización de las gotas de agua y las cargas superficiales se redistribuirán con un tiempo de retardo correspondiente al tiempo de relajación $1/\tau$. Este es un tipo de polarización conocida como polarización interfacial [8]. Existe una frecuencia de excitación alrededor de $1/\tau$ donde la contribución a la conductividad debido a la carga interfacial tiene una mayor contribución a la permitividad compleja de la emulsión.

Wagner demostró que, para un sistema de dispersión dieléctrica donde las partículas esféricas están distribuidas en el medio continuo, la permitividad y conductividad eléctrica dependen de la fracción volumétrica de la fase dispersa ϕ y de la frecuencia. Las ecuaciones están descritas en términos de la permitividad y conductividad para los límites de baja (ϵ'_l, σ'_l) y alta frecuencia (ϵ'_h, σ'_h) [3].

En la Tabla 2 se muestran los valores de la parte real de la permitividad eléctrica en el límite de baja y alta frecuencia ϵ'_l y ϵ'_h para las tres emulsiones.

En la Figura 4 se grafican los datos de la Tabla 2; la parte real de la permitividad eléctrica ϵ' para la frecuencia más baja del rango estudiado (400 kHz) ϵ'_l y a alta frecuencia (4,7 MHz) ϵ'_h en función de la fracción volumétrica de agua ϕ . Se observa un aumento de ϵ'_l y ϵ'_h con el aumento de la fracción

Tabla 2: Parte real de la permitividad eléctrica ϵ_l a 400 kHz y ϵ_h a 4,7 MHz.

	Proporción agua	ϵ'_l	ϵ'_h
A	0,05	4,21	4,25
B	0,10	4,74	4,71
C	0,15	5,32	5,17

volumétrica de agua. Para $\phi = 0,05$ los valores de ϵ'_l y ϵ'_h son muy cercanos. Para $\phi = 0,1\epsilon'_l$ es un poco mayor que ϵ'_h y para $\phi = 0,15$ la diferencia entre ϵ'_l y ϵ'_h es aun mayor de acuerdo con la teoría de Wagner [3]. Ésta predice que para bajas fracciones volumétricas de agua menores a 0,2 ϵ'_l y ϵ'_h tienen comportamientos similares y a medida que aumenta ϕ , ϵ'_l crece más rápido que ϵ'_h . Esto se debe a que la parte real de la permitividad eléctrica disminuye al aumentar la frecuencia, disminuyendo la contribución a la permitividad compleja que se caracteriza frecuentemente con el nombre de constante dieléctrica.

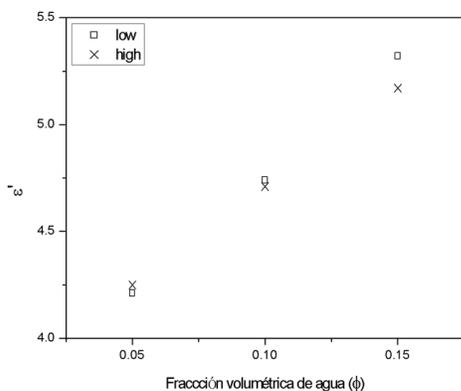
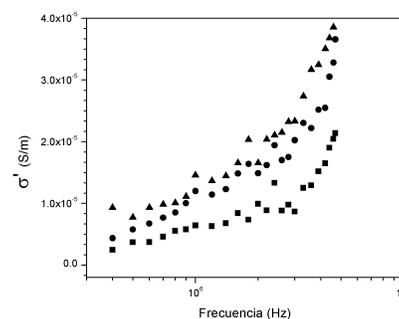


Figura 4: Parte real de la permitividad eléctrica para el límite de baja ϵ'_l y alta frecuencias ϵ'_h en función de la fracción volumétrica de agua de las emulsiones.

En la Figura 5 se grafican los datos obtenidos a través de la ecuación (3) para cada una de las emulsiones. Se observa que la conductividad crece a medida que aumenta la frecuencia, siendo mayores los valores de conductividad a medida que aumenta la fracción volumétrica de agua ϕ . En la Figura 6 se grafica la conductividad para los límites de baja σ'_l y alta frecuencia σ'_h . Se observa

como σ'_l y σ'_h aumentan con el incremento de la fracción volumétrica de agua, siendo mayor las conductividades para el límite de alta frecuencia de acuerdo con la teoría de Wagner, la cual predice que para una frecuencia de excitación mayor que $1/\tau$ disminuye la contribución de la permitividad como constante dieléctrica o polarización dieléctrica, y comienzan a tener mayor importancia los efectos conductivos. En la Tabla 3 se muestran los valores de la parte real de la conductividad eléctrica en el límite de baja y alta frecuencia σ'_h y σ'_l de las tres emulsiones [3].



■: muestra A ●: muestra B ▲: muestra C

Figura 5: Parte real de la conductividad vs. frecuencia para las tres emulsiones.

Tabla 3: Parte real de la conductividad eléctrica σ'_l para 400 kHz y σ'_h 4,7 MHz.

	Proporción agua	σ'_l (S/m)	σ'_h (S/m)
A	0,05	2.49×10^{-6}	2.14×10^{-5}
B	0,10	4.70×10^{-6}	3.66×10^{-5}
C	0,15	9.32×10^{-6}	4.25×10^{-5}

La Figura 7 muestra una imagen de las tres emulsiones donde se observa claramente círculos de diferentes diámetros correspondientes a las gotas de agua como fase dispersa en el medio continuo. Se observa una distribución de tamaños de gota en las tres emulsiones. De acuerdo a la micromarca, se aprecia que el diámetro de las gotas es menor a 20 μm . Se observa que el tamaño de las gotas se mantiene constante en

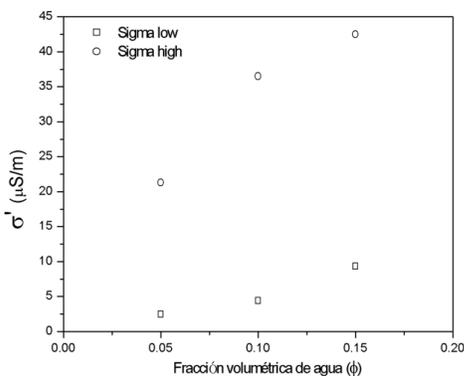
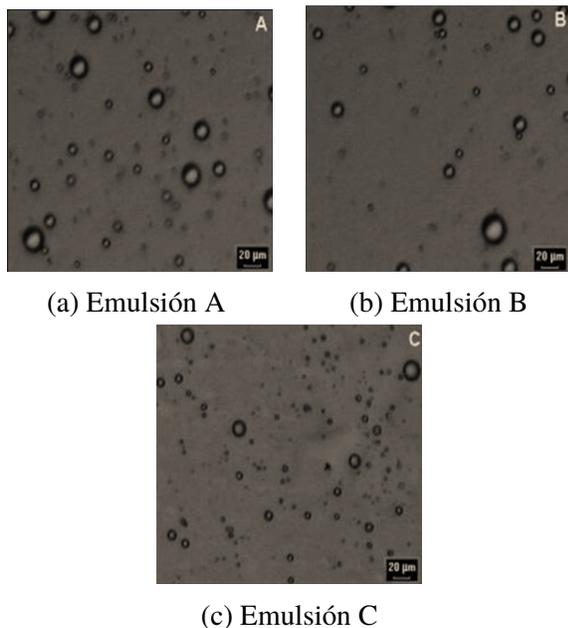


Figura 6: Parte real de la conductividad eléctrica para el límite de baja σ'_l y alta frecuencias σ'_h en función de la fracción volumétrica ϕ de agua de las emulsiones.

las muestras estudiadas, ya que las variaciones encontradas están en $\pm 1 \mu\text{m}$. Las micrografías indican emulsiones normales del tipo agua en aceite (W/O). Se observa ausencia de floculación y de emulsiones múltiples.



(a) Emulsión A

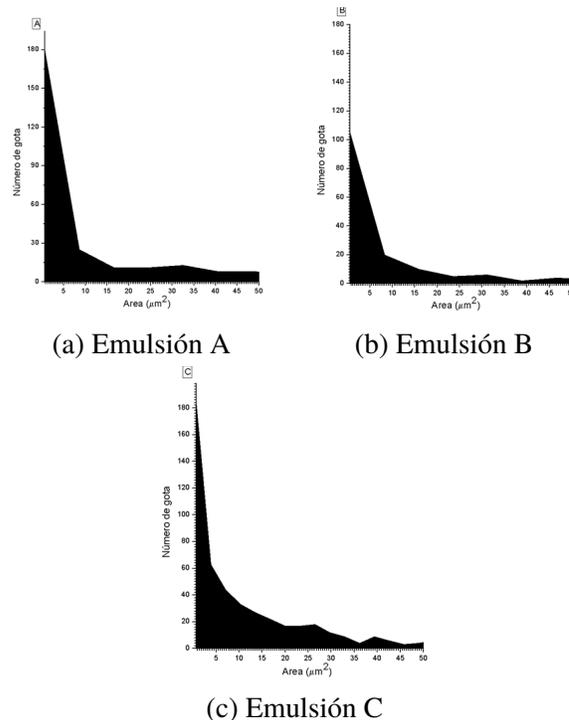
(b) Emulsión B

(c) Emulsión C

Figura 7: Micrografía de las emulsiones A, B y C.

En la Figura 8 se muestran las distribuciones log-normal del número de gotas en función del área de cada gota. El ancho a media altura de las distribuciones equivale al área promedio de las gotas correspondientes a cada emulsión, con este valor se calculó el diámetro promedio de las gotas.

En la Tabla 4 se reportan los valores del área y diámetro promedio, confirmando lo observado en la Figura 7.



(a) Emulsión A

(b) Emulsión B

(c) Emulsión C

Figura 8: Distribución de gota en las emulsiones A, B y C.

Tabla 4: Área y diámetro promedio de las gotas de agua para cada muestra.

	Área (μm^2)	Diámetro (μm)
A	7,2	3,028
B	5,4	2,622
C	4,0	2,257

5. Conclusiones.

La espectroscopia de impedancia resulta ser un método sencillo y útil para investigar las propiedades eléctricas de emulsiones, en este caso de emulsiones W/O con baja fracción volumétrica de agua. El rango de frecuencias empleado fue determinado de acuerdo a las características del analizador de impedancia *HP 4193A* y de la celda, resultando un rango de 400 kHz a 4,7 MHz. De

acuerdo a las ecuaciones derivadas de la teoría electromagnética en la materia y del concepto de impedancia eléctrica es posible determinar la permitividad y conductividad eléctrica compleja en función de la frecuencia. En el intervalo de frecuencias estudiado, la parte real de la permitividad eléctrica disminuye ligeramente con la frecuencia tendiendo a un comportamiento casi constante y crece con el aumento de fracción volumétrica de agua. La conductividad eléctrica crece con el aumento de la frecuencia de acuerdo al proceso de dispersión dieléctrica debido a la polarización interfacial y también aumenta con la fracción volumétrica de agua. Tanto la parte real de la permitividad eléctrica como la conductividad obtenida a través de medidas de impedancia, empleando un analizador de impedancia y una celda de placas planas y paralelas en el rango de frecuencia estudiado, están en buen acuerdo con la teoría de Wagner. Con las imágenes obtenidas a través de un microscopio óptico y la distribución log-normal del número de gotas en función del área de cada gota se determinó que el diámetro promedio de las gotas de agua en las emulsiones se encuentra entre 2,3 y 3,0 μm .

6. Referencias

- [1] Matheus Puttinati Casari, Niederauer Mastelari, Eugênio Spano Rosa, Vanessa Cristina Bizotto Guersoni, and Fabiana de Assis Perrechil. Determination of water concentration in water-in-oil emulsions by the impedance spectroscopy method. In *22nd International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2013)*, Ribeirão Preto, SP, Brazil, 2013.
- [2] Ingrid Velásquez and Juan C. Pereira. Emulsiones de agua en crudo. Aspectos generales. *Revista Ingeniería UC*, 21(3):45–54, 2014.
- [3] Tetsuya Hanai. Theory of the dielectric dispersion due to the interfacial polarization and its application to emulsions. *Kolloid-Zeitschrift*, 171(1):23–31, 1960.
- [4] Tetsuya Hanai and Naokazu Koizumi. Dielectric relaxation of w/o emulsions in particular reference to theories of interfacial polarization (commemoration issue dedicated to Professor Eiji Suito on the occasion of his retirement). *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*, 53(2):153–160, 1975.
- [5] F. Kremer and A. Schonhals, editors. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003.
- [6] Lamia Goual. Impedance spectroscopy of petroleum fluids at low frequency. *Energy & Fuels*, 23(4):2090–2094, 2009.
- [7] Bharat Bhushan, editor. *Encyclopedia of nanotechnology*. Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2012.
- [8] David J. Bakewell, Nuria Vergara-Irigaray, , and David Holmes. Dielectrophoresis of biomolecules. *JSM Nanotechnology & Nanomedicine*, 1(1):1–14, 2013.

Mechanical behavior model of stainless steel 304 H at high temperature

Franklin Acevedo^{*,a}, Laura Sáenz^b

^aÁrea de Postgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.

^bCentro de Investigaciones en Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.

Abstract.- The purpose of this research is to determine the precipitation degree of sigma and chi phases and their effect on the mechanical behavior of stainless steel 304 H with more than 15 years of service. Material verification was carried out using portable equipment for Positive Materials' Identification, a replication study was carried out on the external face of the element studied to measure the degree of precipitation of the sigma and chi phase using optical microscopy and an image analyzer. It evidenced that depending of to increase the presence of intermetallic phases for impact tenacity decreases, transforming stainless steel 304 H into a fragile material, likewise, manufactured components of 304 H that operate at high temperatures with identical service time may have different degrees of precipitation of the sigma and chi phases along it. Finally, it is proposed based on the results of metallographic replicas, a model that allows to predict the impact tenacity of degraded 304H steel in order to define the acceptance or non-acceptance of component in service without requiring destructive tests.

Keywords: stainless steel 304 H; intermetallic phases sigma y chi; embrittlement; impact toughness.

Modelo del comportamiento mecánico de un acero inoxidable 304 H expuesto a elevada temperatura

Resumen.- El propósito de la presente investigación es determinar el grado de precipitación de las fases sigma y chi y su afectación en el comportamiento mecánico del acero inoxidable 304 H con más de 15 años de servicio. Se realizó verificación del material mediante un equipo portátil para la Identificación Positiva del Material, se realizó estudio de replicado en la cara externa del elemento estudiado para medir el grado de precipitación de la fase sigma y chi mediante microscopía óptica y un analizador de imágenes. Se evidenció que en función al aumento de la presencia de fases intermetálicas disminuye la tenacidad de impacto, transformando el acero inoxidable 304 H en un material frágil, así mismo, componentes fabricados de 304 H que operan en elevadas temperaturas con tiempo en servicio idénticos pueden tener diferentes grados de precipitación de las fases sigma y chi a lo largo del mismo. Finalmente, se propone basado en los resultados de réplicas metalográficas, un modelo que permite predecir la tenacidad al impacto del acero 304 H degradado de manera de definir la aceptación o rechazo del componente para el servicio sin requerir realizar pruebas destructivas.

Palabras claves: acero inoxidable grado 304 H; fases intermetálicas sigma y chi; fragilización; tenacidad de impacto.

Recibido: julio 2018

Aceptado: octubre 2018

1. Introducción

La industria de refinación está compuesta de procesos complejos que ameritan materiales especiales para cumplir su función de producir derivados del petróleo. Comúnmente se utiliza acero inoxidable para aplicaciones cuya temperatura supera los 1000 °F, específicamente los aceros inoxidables austeníticos son los más utilizados

por su elevada resistencia a los mecanismos de degradación en elevada temperatura, tales como: termofluencia, corrosión bajo tensión, fragilización por fase sigma/chi, oxidación y ácidos poliónicos, tal y como lo describe los mecanismos de deterioro en la API 571 [1]. El mecanismo de degradación por fragilización (fase sigma/chi) en los aceros inoxidables austeníticos, debe ser monitoreada por los departamentos técnicos en las refinerías, a través de métodos destructivos que contemplan la extracción de muestras del metal base de tuberías y/o recipientes para realizar ensayos de impacto, de manera de determinar la capacidad de absorber energía [2], acción limitada por la

*Autor para correspondencia:

Correo-e:acevedofo@gmail.com (Franklin Acevedo)

inversión de tiempo y costos en parada de planta. En la Figura 1, se muestra una falla catastrófica por fragilización por fase sigma en la línea de tope de un regenerador de una unidad de FCC, fabricada de acero inoxidable austenítico SS 304 H, con tiempo de operación superior a 15 años [3].



Figura 1: Falla catastrófica en línea de tope de un Regenerador de la FCC [3].

Según Lo et al. [4], las condiciones para la formación de fase sigma ha sido estudiada por diferentes científicos, permitiendo definir que la fase sigma es enriquecida por el cromo, por lo que el control de la difusión del cromo es usualmente uno de los factores a controlar para su precipitación. Adicionalmente, estudios por Sasikala et al. [5] ha determinado que la difusión de otros elementos como el molibdeno han formado importante cantidades de fase sigma. Finalmente, se determinó que la nucleación de fase sigma es el paso limitante para la transformación de ferrita a sigma, mientras el enriquecimiento de la ferrita con cromo no es suficiente condición para la formación de sigma [5]. Haun et al. [2] determinaron que la formación de fase sigma es un proceso de envejecimiento que ocurre en el SS 304H y otros aceros inoxidables austeníticos expuestos a temperatura de 1300°F, siendo una cantidad significativa de fase sigma durante la primera corrida de las plantas de refinación. La recomendación para el monitoreo está asociada a colocar probetas de muestras soldadas en los ciclones del regenerador, para hacer pruebas destructivas y determinar las pérdidas de propiedades con respecto al tiempo, sin embargo no

está establecida una relación de la cantidad de fase sigma con el tiempo de operación de las unidades.

Un estudio realizado por Barcik [6] propone que la formación de fase sigma en aceros austeníticos está altamente relacionado con el tamaño de grano, por cuanto esto afecta los lugares de nucleación. Recientemente, Schwind et al. [7] concluyó que el tamaño de grano y la forma del grano influyen en la precipitación de la fase sigma.

Esta investigación tiene el propósito de determinar el grado de precipitación de las fases sigma y chi y su afectación en el comportamiento mecánico del acero inoxidable 304 H con más de 15 años de servicio.

2. Metodología

2.1. Material

El material utilizado corresponde a un acero inoxidable austenítico 304 H en forma de planchas, correspondiente a una tubería de 60 pulgadas de diámetro asociada al tope de un regenerador de una unidad de FCC con un tiempo en servicio de 15 años. Para verificar el tipo de material, se utilizará un equipo portátil de identificación positiva de materiales, marca Oxford, modelo PMI Master Pro.

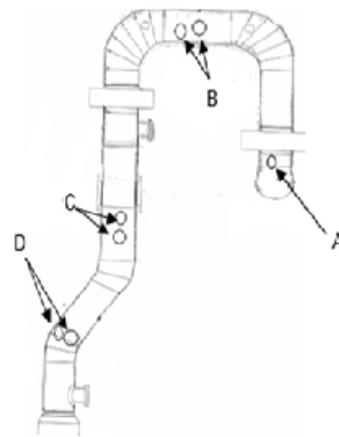


Figura 2: Estudio de tubería de pared caliente en tope de regenerador de planta FCC.

2.2. Réplicas Metalográficas

Se realizará un barrido con réplicas metalográficas en la tubería de 60 pulgadas de diámetro

asociada al tope del regenerador, tal y como se observa en la Figura 2. Se atacó el acero inoxidable con 10 % ácido oxálico.

2.3. Microscopia óptica

Las muestras serán preparadas metalográficamente por el método del desbaste grueso, medio y fino respectivamente para luego ser pulida por la pulidora metalográfica. El reactivo de ataque a utilizar es 45 gramos de KOH en 60 ml de agua, tal y como lo describe en la ASTM E 407 [8]. Las muestras fueron observadas al microscopio marca Buehler modelo Viewmet.

3. Resultados y discusión

3.1. Material

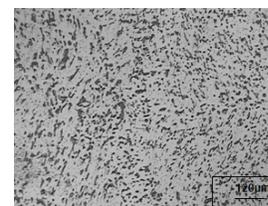
Se realizó la identificación positiva de materiales a través de un PMI marca Oxford, modelo PMI Master Pro, obteniéndose que el metal base presenta una composición química que corresponde a un acero inoxidable 304 H, tal y como se muestra en la Tabla 1. Es importante aclarar que los valores obtenidos del metal base están en el límite inferior del 304 H, sin embargo aun en el rango permisible, esto debido a que el material estuvo en operación por 15 años, y en función a su degradación metalúrgica en altas temperaturas, el carbono migra parcialmente para formar elementos nocivos como carburos y en el caso como el cromo, éste migra parcialmente para formar fase sigma/chi.

Tabla 1: Resultado de ensayo de identificación positiva en muestra.

Material	Elementos químicos (%) en peso			
	Carbono	Cromo	Níquel	Azufre
Diseño 304H	0,04-0,10	18,0-20,0	8,0-10,50	0,03
Metal base	0,04	18,31	8,21	0,017

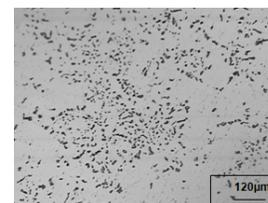
3.2. Réplicas Metalográficas

El perfil de las réplicas metalográficas a lo largo de la tubería indica mayor precipitación de fase sigma en el punto A, con un menor tamaño de



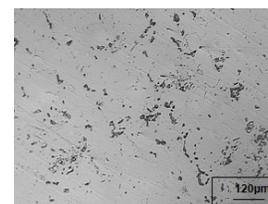
120 μm

Figura 3: Micrografía al SS 304 H en el punto A de la Figura 2. Ataque con 10 % ácido oxálico. Porcentaje de sigma en 21,3 %.



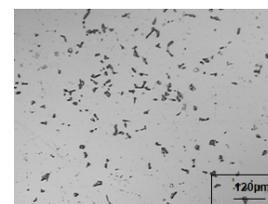
120 μm

Figura 4: Micrografía al SS 304 H en el punto B de la Figura 2. Ataque con 10 % ácido oxálico. Porcentaje de sigma en 11,17 %.



120 μm

Figura 5: Micrografía al SS 304 H en el punto C de la Figura 2. Ataque con 10 % ácido oxálico. Porcentaje de sigma en 4,3 %.



120 μm

Figura 6: Micrografía al SS 304 H en el punto D de la Figura 2. Ataque con 10 % ácido oxálico. Porcentaje de sigma en 3,98 %.

la fase intermetálica pero mayor densidad con respecto a los puntos de estudio B, C y D. Aun

cuando la tubería fue confeccionada del mismo material, operó a una temperatura idéntica en todos sus puntos y un tiempo de operación similar, se evidenció diferentes grados de precipitación. En la Tabla 2, se presenta los resultados de la cuantificación de las fases. Así mismo, en las Figuras 3, 4, 5 y 6, se observan las microfotografías y el porcentaje de fase sigma determinado en un analizador de imágenes.

Tabla 2: Grado de precipitación de fase sigma.

Punto	Tiempo en Servicio (años)	Promedio de % Fase sigma
A	14	21,3
B	14	11,17
C	15	4,3
D	15	3,98

Este estudio indica que la toma de decisiones sobre la condición de integridad de la tubería basada en probetas soldadas puede resultar una elevada incertidumbre, por cuanto la probeta no necesariamente representa la condición más crítica del componente. Para ello, es necesario realizar un barrido de réplicas metalográficas en el componente, para determinar la zona de mayor precipitación de fase sigma para posteriormente realizar la toma de la muestra del material base para hacer pruebas Charpy.

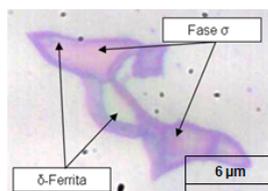


Figura 7: Micrografía en 500x. Ataque con KOH, solución electrolítica de 2,5 V en pocos segundos.

3.3. Microscopía óptica

Las microfotografías realizadas muestran de color amarillo/marrón/rojo, las fases sigma y chi, y de color azul o gris, la ferrita, basado en el ataque definido en la ASTM E 407 [8].

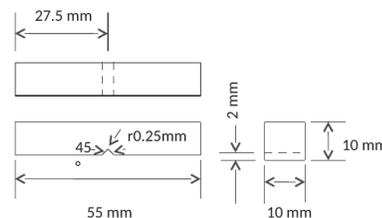


Figura 8: Dimensiones de las probetas de impacto Charpy según ASTM E-23 [9].

En la Figura 7, se muestra una fotomicrografía a 500X, indicando la delta ferrita y las fases sigma/chi.

Por otro lado, las probetas de impacto Charpy en V cumplieron las dimensiones definidas en la norma ASTM E 23-90 [9], tal y como se muestra en la Figura 8.

El ensayo Charpy, es el ensayo utilizado para determinar la capacidad de absorber energía de un material degradado metalúrgicamente, en la actualidad, este ensayo define el criterio de aceptación y rechazo para tuberías o recipientes a presión fabricados en acero inoxidable serie 300 que presenten fragilización por fase sigma [2]. Hau et al. [2] indican que el ensayo Charpy permite estimar el efecto general de las partículas o fases intermetálicas, así mismo se define que el criterio de aceptación es el siguiente: El resultado del ensayo Charpy no debe ser menor a 20 J (15 lbf-ft) para al menos un juego de 3 muestras, pero ninguno inferior que 13 J (10 lbf-ft). En la Tabla 3, se muestra la recopilación de los resultados de estudios similares en aceros inoxidables SS-304 H.

Se evidencia que a medida que aumenta el porcentaje de fase sigma, menor es la tenacidad de impacto (70°), permitiendo concluir que a medida que aumenta la presencia de fases intermetálicas duras disminuye la tenacidad, lo cual demuestra que existe una relación entre la estimación del porcentaje de fase sigma con el resultado del ensayo mecánico de impacto.

En la Figura 9 se observan los resultados de la estimación del porcentaje de fase sigma/chi con el resultado del ensayo Charpy, determinándose una clara disminución de la capacidad de deformarse plásticamente a medida que aumenta el porcentaje

Tabla 3: Resultado de ensayos Charpy (70° F/1300°F) de estudios similares.

Años en servicio	% sigma	Charpy @70°F	Charpy @1300°F	Referencia
0	0	90	104	Pérez [10]
17	4	63	107	Intevep [3]
21*	5	31	44	Pérez [10]
21*	8,3	23	37	Pérez [10]
17	8,7	27	74	Hau et al. [2]
19	11	4	11	Intevep [3]
19	11,6	3	11	Intevep [3]
19	12	9	32	Hau et al. [2]

*: SS 304 H modificado.

de fase sigma/chi.

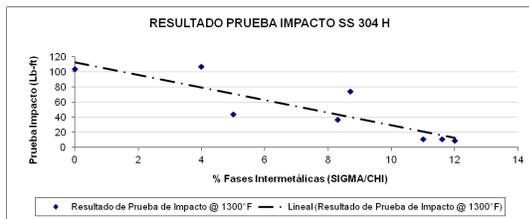


Figura 9: Relación prueba de impacto @70°F vs % de Fases intermetálicas.

Evidentemente, la Figura 9, muestra una relación lineal entre la cantidad de fases intermetálicas sigma/chi y la tenacidad de impacto. La condición de pérdida de ductilidad propicia un riesgo de integridad, por cuanto las fallas en sistemas de tuberías y en recipientes a presión pueden ser catastróficas, similar a la observada en la Figura 1.

Definitivamente se demuestra, la tenacidad de impacto presenta relación con el porcentaje de las fases intermetálicas en el acero inoxidable austenítico 304 H, lo que permitirá proponer un modelo de predicción en función del resultado del % de fases intermetálicas estimadas por las réplicas metalográficas determinadas en las zonas de estudio.

Otro aspecto interesante es la relación entre la energía absorbida a 1300°F contra la energía absorbida a 70°F, la cual presenta un comportamiento exponencial, resaltando que a medida que se precipita las fases intermetálicas en el acero

inoxidable SS304H, la relación se incrementa casi a 3 veces, tal y como se observa en la Figura 10.

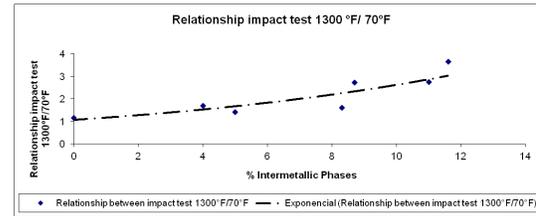


Figura 10: Relación entre energía absorbida 1300°F/70°F en función al porcentaje de fases intermetálicas.

Las plantas de refinación usualmente están diseñadas para un ciclo de corrida entre 4 a 5 años (tiempo entre paradas de planta), por lo que en cada parada se debe monitorear mediante réplicas metalográficas el grado de precipitación de la fase sigma y chi, de manera de determinar el punto más crítico para su estudio, seguidamente el custodio de la instalación puede tomar la decisión de extraer una muestra para ensayar destructivamente o estimar la capacidad de absorber energía mediante el siguiente modelo propuesto por los autores del presente trabajo. Se desarrolló un modelo de regresión, el cual supone que existe una variable respuesta que depende de k variables independientes. Éste se utiliza para analizar datos de experimentos no planeados, como es el caso de fenómenos no controlados o de registros históricos. En el diseño se consideró la tenacidad al impacto como variable respuesta y dos variables independientes, en este caso el porcentaje de fases intermetálicas y el tiempo de operación del componente, resultando esta última por encima del error permisible, 13,6 % (Valor P=0,136), por lo que no es significativa para determinar la tenacidad al impacto. El R² de predicción resultó en 29,27 %, estando muy por debajo del valor aceptable (85 %).

En lo sucesivo, se muestra el resultado del análisis de varianza del modelo de regresión realizado en el programa Minitab:

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Regresión	2	6261,3	3130,67	48,89	0,001
%Fases	1	2006,9	2006,92	31,34	0,003
Tiempo	1	201,3	201,32	3,14	0,136
Error	5	320,2	64,03		

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad.(ajustado)	R-cuad.(pred)
8,00196	95,14 %	93,19 %	29,27 %

En función a los resultados, se aplicó un nuevo diseño con la tenacidad de impacto como variable respuesta y una variable independiente que es el porcentaje de fases intermetálicas, resultando ser significativa y presenta una relación lineal con respecto a la variable respuesta. En análisis de varianza realizado en el programa Minitab, resultó lo siguiente:

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Regresión	1	6060,0	6060,02	69,72	0,000
%Fases	1	6060,0	6060,02	69,72	0,000
Error	6	521,5	86,91		
Total	7	6581,5			

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad.(ajustado)	R-cuad.(pred)
9,32273	92,08 %	90,76 %	85,20 %

El modelo presenta un R² de predicción en 85,20 %, siendo éste por encima de lo aceptable, indicando que este modelo (ecuación (1)) presenta una alta probabilidad de predicción

$$I = 83,76 - 6,932\sigma \quad (1)$$

Donde:

I: Tenacidad al impacto (Lb-ft).

σ : Porcentaje (%) de fases intermetálicas (sigma/chi).

Considerando como límite para el reemplazo de 15 lb-ft, se estima un resultado de alarma de fases intermetálicas del 9,91 %.

Adicionalmente, el monitoreo de las fases intermetálicas en función al tiempo, no presenta una relación que permita ser insumo para el plan de mantenimiento en función del tiempo, por cuanto la zona de estudio debe ser adecuadamente seleccionada mediante un barrido de replicas metalográficas que especifique la zona crítica, esto con la finalidad de cerrar la brecha de diferentes autores que han planteado que se debe considerar el tiempo como una variable importante para definir el reemplazo del componente estudiado. La data manejada en el presente estudio indica

un incremento en la precipitación de fases intermetálicas en función al tiempo, sin embargo no debe ser utilizada para proyectar la precipitación en el futuro, resaltando lo indicado por Hau y Seijas [2] donde en los primeros años de puesta en servicio, se puede obtener altos porcentajes de precipitación de fase sigma.

4. Conclusiones

Componentes fabricados de 304 H que operan en elevadas temperaturas con tiempo en servicio idénticos pueden tener diferentes grados de precipitación de fase sigma/chi.

El monitoreo de la precipitación de fase sigma/chi mediante el uso de probetas no necesariamente representa la zona más crítica del sistema.

Un perfil de las réplicas metalográficas a lo largo de la tubería o recipiente es la manera más eficiente para determinar la zona de mayor precipitación de de fase sigma/chi.

En función al aumento de la presencia de fases intermetálicas disminuye la tenacidad de impacto, transformando el acero inoxidable 304 H en un material frágil, lo que en consecuencia propicia un riesgo de integridad, por cuanto las fallas en sistemas de tuberías y en recipientes a presión pueden ser catastróficas.

El modelo propuesto permite predecir la tenacidad de impacto basado en el porcentaje de fases intermetálicas determinado con la utilización de réplicas metalográficas.

La alarma para el reemplazo de componentes resultado del monitoreo de fragilización debido a fases intermetálicas en el SS 304 H, es del 9,91 %.

La relación entre la energía absorbida a 1300°F contra la energía absorbida a 70°F, presenta un comportamiento exponencial hasta alcanzar un máximo de 3 veces entre 11 % y 12 % de fases intermetálicas.

5. Recomendaciones

Monitorear la precipitación de fase sigma/chi mediante un perfil de réplicas metalográficas a lo

largo de la tubería o recipiente para determinar la zona de mayor precipitación de fase sigma/chi.

Utilizar el modelo propuesto para predecir la tenacidad al impacto del acero inoxidable 304 H fragilizado por fases intermetálicas.

Programar reemplazo del componente para la próxima parada en caso de obtener un porcentaje de fases intermetálicas (sigma/chi) superior a 9,91 %.

6. Referencias

- [1] American Petroleum Institute. API RP 571(2011), Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry, 2011.
- [2] Jorge L. Hau and Antonio Seijas. Sigma phase embrittlement of stainless steel in FCC service. In *CORROSION NACEpo 2006 61st Annual Conference & Exposition*, number 06578, pages 2–22. NACE International, 2006.
- [3] Refinería El Palito and INTEVEP. Evaluación integral de la falla ocurrida en la línea de gases de combustión del sistema de tope del regenerador de PDVSA catalizador de la Unidad de FCC de la refinería. Reporte técnico INT-8919,2001, INTEVEP, Venezuela, 2001.
- [4] K.H. Lo, C.H. Shek, and J.K.L. Lai. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 65(4):39 – 104, 2009.
- [5] G. Sasikala, S. K. Ray, and S. L. Mannan. Kinetics of transformation of delta ferrite during creep in a type 316 (N) stainless steel weld metal. *Materials Science and Engineering: A*, 359(1-2):86–90, 2003.
- [6] J. Barcik. Mechanism of σ -phase precipitation in Cr–Ni austenitic steels. *Materials Science and Technology*, 4(1):5–15, 1988.
- [7] M. Schwind, J Källqvist, J. O. Nilsson, John Ågren, and H. O. Andrén. σ -phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels. *Acta Materialia*, 48(10):2473–2481, 2000.
- [8] ASTM. ASTM E 407-07, Standard practice for microetching metals and alloys, 2011.
- [9] ASTM. ASTM E 23, Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials, 2014.
- [10] Yberth J. Pérez Brito. Estudio de la degradación por fase sigma del acero inoxidable 304H de la línea de CO de la FCCU. Trabajo Especial de Grado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2007.

Reformulation of latex flat paint class A for exterior use, through the partial replacement of titanium dioxide by new extenders

Belén María Paricaguán^{*,a}, José Luis Muñoz^b, Fabiola Sevilla^b, José Antonio Pérez^a

^a*Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*

^b*Centro de Investigaciones Montana, Valencia, Carabobo, Venezuela.*

Abstract.- In the formulation of the paints the use of TiO₂ is significantly influenced, however, it is expensive and imported, so the mass production of most of the national companies is limited, awakening the interest in the research as regards the reformulation of products and technologies, without harming the quality standards of the product. That is why it was proposed to reformulate class A matte latex paint for exterior use by partially replacing titanium dioxide (TiO₂) with new extenders. The behavior of the painting under study according to its current formula was evaluated. Subsequently tests were performed with the extensions, such as viscosity, pH, radio contrast or coverage, weight per gallon, indexes of whiteness and yellowness, degree of dispersion, color and sedimentation, following the test methods reflected in the Covenin Standards, in such a way that the most suitable mass / mass percentage concentration of partial substitution of TiO₂ could be selected by said extenders and thus establish 3 alternative formulas for this painting. Finally, the extension associated with aluminum silicate gave the best results in terms of coverage, percentage of whiteness and yellowness index.

Keywords: extenders; reformulation; latex; titanium dioxide.

Reformulación de pintura látex clase A mate de uso exterior, mediante la sustitución parcial del dióxido de titanio por nuevos exténderes

Resumen.- En la formulación de las pinturas influye significativamente el uso del TiO₂, sin embargo, es costoso, por lo que la producción en masa de la mayoría de las empresas nacionales se ve limitada, despertando el interés en la investigación de lo relativo a la reformulación de productos y tecnologías, sin perjudicar los estándares de calidad del producto. Es por ello que se planteó, reformular pintura látex clase A mate de uso exterior mediante la sustitución parcial de dióxido de titanio (TiO₂) por nuevos exténderes. Para ello, se evaluó el comportamiento de la pintura en estudio según su fórmula actual, seguidamente se realizaron pruebas con los exténderes propuestos como viscosidad, pH, radio contraste, peso por galón, índices de blancura y amarillez, grado de dispersión, color y sedimentación, siguiendo los métodos de ensayo reflejados en las Normas Covenin, de forma tal que pudiera seleccionarse la concentración en porcentaje masa/masa más adecuada de sustitución parcial del TiO₂ por dichos exténderes y así establecer tres fórmulas alternativas para esta pintura. Finalmente, el extender asociado al silicato de aluminio arrojó los mejores resultados en cuanto a cubrimiento, porcentaje de blancura e índice de amarillez.

Palabras claves: exténderes; reformulación; látex; dióxido de titanio.

Recibido: junio 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción

La existencia de una gran diversidad de pinturas suministrando una gama de productos, exige tener un control sobre la adquisición de la misma. Para

tener la certeza de cuál es la que necesita el consumidor, es necesario conocer su formulación, además de la calidad de los componentes y del proceso de fabricación, desenvolvimiento, aplicación, servicio y costo. Asimismo, en su formulación se deben cumplir con parámetros físicos, químicos y mecánicos, así como aspectos estéticos, y la clasificación dependerá de sus materias primas [1].

El destino principal de las pinturas látex en base acuosa es la decoración y protección de

* Autor para correspondencia:

Correo-e: belenparicaguan@gmail.com (Belén María Paricaguán)

elementos de mampostería, constituyen la mayor parte de los recubrimientos de tipo arquitectónico aportando un efecto estético a elementos de la vida cotidiana modificando la apariencia superficial de los mismos [2]. Para el desarrollo de esta investigación se toma la pintura látex clase A de uso exterior como objeto de estudio, la misma está compuesta por dispersiones acrílicas (resinas), pigmentos y aditivos que en conjunto, proporcionan un acabado de primera calidad en la pintura evaluada.

El dióxido de titanio (TiO_2), es globalmente considerado como el pigmento blanco de mayor importancia en la industria de los recubrimientos y su versatilidad para ser empleado en diferentes aplicaciones se debe a su alta eficiencia para dispersar la luz, proveer brillo y opacidad a las formulaciones, brindando la más excepcional blancura [3]. Es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. Es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos, disolviéndose en ácido sulfúrico concentrado y en ácido hidrofúrico. Básicamente tiene 3 clases de cristales; el Rutílico (tetragonal), el Anatásico (octahédrico) y Brookita (ortorrómbico); de los cuales es el Rutílico el de mayor índice de refracción, es decir, que provee una mejor opacidad a la película de pintura [4].

Yaprak y colaboradores [5] realizaron una sustitución parcial de TiO_2 en formulaciones arquitectónicas de pintura para interiores. Se intentó hasta un 30 % con mineral de carbonato llamado huntita, calcita y arcilla Neuburg, tierra silíceas. Se lograron incrementos en los valores de poder de ocultación, blancura y brillo exitosamente por diferentes cantidades de sustituciones de huntitas.

Narayan y Raju [6] enfatizan en su investigación que la arcilla, es uno de los recursos naturales que abundan en la tierra, teniendo potencial uso como extender en recubrimientos. El uso de arcilla calcinada se ha reportado que es viable en el reemplazo parcial de TiO_2 en formulaciones de pintura de látex hasta un 20 % de TiO_2 . Sin tener efectos adversos sobre las propiedades

de recubrimiento. Del mismo modo, el uso de las arcillas Okposi y de Amankwo Afikpo en formulaciones de pintura alquídica fueron reportadas por Igwe y Ezeamaku [7]. Las pinturas formuladas que contenían 13.1 % a 36.0 % en peso de las arcillas exhibieron buenas propiedades en las pinturas en comparación con las fórmulas comerciales.

Bhoge y colaboradores [8] realizaron formulaciones con el reemplazo parcial del pigmento TiO_2 utilizando Mica- CaCO_3 en pintura decorativa. Propiedades de pintura tales como poder de ocultación, resistencia al frote, brillo, adherencia y resistencia al clima se han determinado para establecer el porcentaje óptimo de pigmento Mica- CaCO_3 en la formulación de la pintura. El porcentaje óptimo de la carga de Mica- CaCO_3 es aproximadamente 20-30 % en peso de TiO_2 . Las propiedades generales de la pintura son encontradas satisfactorias con la reducción de costos para pinturas decorativas.

A nivel mundial uno de los principales componentes para la producción de pinturas látex es el TiO_2 , sin embargo, en Venezuela por el alto costo y la dificultad que existe en el país para la obtención de divisas imposibilitan la adquisición de las cantidades necesarias de dicha materia prima truncando así la capacidad de producción de las empresas; buscando una alternativa de solución a esta problemática se propone la reformulación de las pinturas látex clases A, haciendo uso de exténderes de menor precio y fácil adquisición a nivel nacional, que sustituyan de forma parcial al pigmento TiO_2 en la fórmula utilizada actualmente, sin perjudicar los estándares de calidad del producto, siguiendo los métodos de ensayo reflejados en las Normas Venezolanas Covenin.

2. Materiales y Métodos

2.1. Muestras de exténderes

Se contaron con siete exténderes de distintas características tal como se observa en la Tabla 1 su forma y tamaño medio de partícula: cinco carbonatos de calcio (CaCO_3), un silicato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$) y un sulfato de bario

(BaSO₄) entre los cuales se realizó una selección de los tres que mejor se adaptaban a las características fisicoquímicas de la pintura látex clase A de uso exterior. Igwe y colaboradores [9] realizaron estudios sustituyendo cantidades en concentración en el rango 5 %-32 % del total del extender y pigmento TiO₂ en la pintura. Otros investigadores [5, 6, 7, 8], también basaron sus estudios en un rango similar descrito, es por ello que al haber un precedente, se decidió evaluar los diferentes exténderes a razón de 5 %, 10 % y 15 % en concentración masa/masa de sustitución del dióxido de titanio.

Tabla 1: Exténderes adquiridos para realizar ensayos.

E_i	Familia	Tamaño de partícula d50(μm)	Absorción de aceite ($\text{g}_{ac}/100\text{g}_{ext}$)	Índice de refracción en seco(Adim)
E_1	CaCO ₃ (microniz)*	0,70	17,0	1,57
E_2	CaCO ₃ (microniz)*	1,00	24,0	1,57
E_3	CaCO ₃ (microniz)*	0,80	21,0	1,57
E_4	CaCO ₃ (microniz)*	3,05	22,1	1,57
E_5	CaCO ₃ (microniz)*	0,90	20,5	1,57
E_6	Al ₂ (SiO ₃) ₃ **	5,40	152,3	1,64
E_7	BaSO ₄ *	0,80	16,7	1,65

microniz: micronizado, *:Forma nodular, **:Forma laminar

E_i : extender i, d50: tamaño medio de partícula

2.2. Materias primas de la pintura clase A mate de uso exterior, según la fórmula actual y sus especificaciones

Se muestra en la Tabla 2 la fórmula actual de la pintura clase A mate de uso exterior a ser evaluada.

La pintura fabricada posee una hoja de especificaciones asociada, según lo establecido en la Norma Venezolana Covenin, en la cual son indicadas las propiedades fisicoquímicas de interés y los valores permitidos para cada una, fueron realizados una serie de ensayos tales como: no volátiles, pH, peso por galón, grado de dispersión, viscosidad, brochabilidad, resistencia al fregado, cuarteamiento, blancura, índice de amarillez, radio contraste, secamiento libre de huella.

Tabla 2: Fórmula actual para la fabricación de pintura látex clase A mate de uso exterior [1]

Materia prima	Porcentaje masa/masa
Agua tratada	28,0
Celulosa	0,5
*Tensoactivos	1,0
estabilizante de pH	2,0
Coalescente	1,0
Dióxido de titanio	28,0
Cargas varias	11,0
Co-solvente	2,0
Bactericida / Fungicida	0,5
Resina	26,0
TOTAL	100,0

*Tensoactivos:antiespumantes/dispersantes/humectantes

Nota:etapa de fabricación, dispersión y terminación

2.3. Selección de las pinturas a evaluar

Al existir poca disponibilidad de materia prima, en principio se fabricó un concentrado de dióxido de titanio (que en lo sucesivo se llamará intermedio), debido a que posee la mayor cantidad de TiO₂ entre los productos en estudio y, por ende, permitiría observar con mayor facilidad el efecto de los exténderes sobre la sustitución a porcentajes específicos del TiO₂; además, se determinaron propiedades tales como: peso por galón, no volátiles, viscosidad, pH, sedimentación y poder de tinteo, según lo establecido en la Norma venezolana Covenin. Se evaluaron los intermedios para validar el comportamiento de los exténderes en los distintos porcentajes de sustitución del TiO₂.

2.4. Formulación, fabricación y diseño del producto

Una vez definidos los porcentajes de sustitución 5 %, 10 % y 15 % masa/masa de las cantidades de TiO₂ por exténderes, se desarrollaron las alternativas de pinturas a partir de la fórmula actual del concentrado de dióxido de titanio. En la Tabla 3 se obtuvieron las fórmulas alternativas una vez reemplazado parcialmente el TiO₂, donde las fórmulas 1, 2 y 3 corresponden con un 5 %($F_5\%$), 10 %($F_{10\%}$) y 15 %($F_{15\%}$) de sustitución de TiO₂.

Las alternativas de formulación presentadas en la Tabla 3 aplican de igual forma para todos los exténderes.

Tabla 3: Diseño de fórmula para el concentrado de Dióxido de Titanio

Materia prima	Porcentaje masa/masa			
	F_{actual}	$F_{5\%}$	$F_{10\%}$	$F_{15\%}$
Agua tratada	26,6	26,6	26,6	26,6
Espesante	0,2	0,2	0,2	0,2
*Tensoactivos	2,0	2,0	2,0	2,0
Co-solvente	1,0	1,0	1,0	1,0
Dióxido de titanio	70,0	66,5	63,0	59,5
Extender E_i	0,0	3,5	7,0	10,5
Bactericida	0,2	0,2	0,2	0,2

*Tensoactivos: antiespumantes/dispersantes/humectantes

$F_n\%$: Fórmula al $n\%$ de sustitución parcial de TiO_2 , E_i : extender i

Nota: Etapa de fabricación dispersión

2.5. Determinación de las cantidades adecuadas de exténderes a utilizar en las nuevas fórmulas de pintura látex clase A mate de uso exterior

Se decidió partir de un 15% masa/masa de sustitución (porcentaje máximo utilizado) de forma tal, que se realizó un barrido decreciente en la reducción del TiO_2 , para así obtener el punto en el cual las propiedades críticas del producto evaluado se encontraron dentro de especificaciones a la mayor reducción posible del pigmento TiO_2 .

2.6. Estandarización de las fórmulas actuales y las reformulaciones con los exténderes alternativos en producto terminado

En la pintura clase A mate de uso exterior, se evaluaron: no volátiles [10], viscosidad [11], pH [12], peso por galón [13], poder colorante, brillo 60°, radio contraste [14], porcentaje blancura e índice de amarillez.

2.7. Evaluación de la influencia de la reducción del TiO_2 por los nuevos exténderes en las reformulaciones de la pintura látex clase A mate de uso exterior

Para analizar la influencia de la reducción del TiO_2 en las reformulaciones propuestas, se requirió la evaluación de tres escenarios los cuales son presentados en la Figura 1, de esta forma, los pasos para dicha evaluación se dividieron en: fabricación de pinturas con cantidades de TiO_2 reducidas, evaluación del cubrimiento proporcionado por dichas pinturas y análisis de la variación de

las propiedades en las pinturas alternativas con respecto a pinturas con TiO_2 reducido y fórmulas actuales.

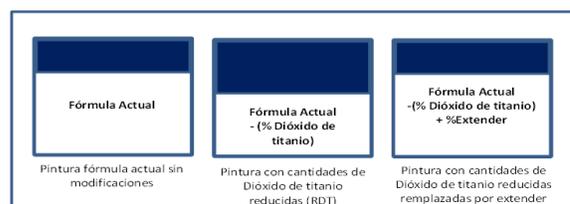


Figura 1: Esquema de las pruebas realizadas para la evaluación de la influencia de la sustitución parcial del dióxido de titanio por exténderes.

2.8. Análisis de la variación de propiedades en las pinturas alternativas con respecto a los productos estándar

Ahora, con las propiedades obtenidas para pinturas fabricadas con la fórmula actual, pinturas con reducción de TiO_2 sin sustitución del mismo y pinturas con reducción y sustitución parcial del TiO_2 por exténderes; se realizó un análisis en el cual se compararon los comportamientos de cada una de las variaciones, de esta manera se pudo conocer la influencia de la sustitución parcial del TiO_2 por los nuevos exténderes sobre las propiedades de la pintura.

3. Resultados y discusión

3.1. Analizar las propiedades fisicoquímicas de la pintura tipo A mate de uso exterior según la fórmula actual

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos durante la evaluación de la pintura clase A mate de uso exterior según fórmula actual.

Al observar los resultados obtenidos durante la evaluación de la pintura clase A mate de uso exterior, se tiene que ésta cumplió con todos los requerimientos exigidos por las especificaciones, indicando entonces que esta fórmula no requiere modificaciones previas a su reformulación.

Tabla 4: Propiedades de la pintura clase A mate de uso exterior según fórmula actual.

Propiedad	Unidad	Especificación	F. Actual
No volátiles[10]	%	Mín. 40,00	55,03
pH [12]	N/A	8,50-9,50	8,74
Peso por galón[13]	kg/gal	5,25 ±0,20	5,42
Grado de dispersión [15]	μm	45-50	45
Viscosidad[11]	KU	87,0-97,0	92,3
Brochabilidad [16]	N/A	Mín. fácil	Fácil
Resistencia al fregado	Ciclos	Mín. 100	482
CuarTEAMIENTO, 100mils	N/A	Mín. Muy bueno	Muy bueno
Blancura	%	(*)	84,54
índice de amarillez	Adim	(*)	2,3
Radio contraste [14]	%	Mín. 96,5	97,61
Secamiento libre de huella [17]	Min	Máx. 60	60

N/A: no aplica, KU: Krebs-Stormer, Mín: mínimo, Máx.: máximo s/norma: según norma, F: fórmula, (*):Comparar con F. actual.

3.2. Concentrado de dióxido de titanio según fórmula actual

En la Tabla 3 se encuentran establecidos los valores obtenidos para las propiedades del concentrado de dióxido de titanio según fórmula actual.

Tabla 5: Propiedades del concentrado de dióxido de titanio según fórmula actual.

Propiedad	Unidad	Especificación	F. Actual
Peso por galón [13]	kg/gal	7,90 ±0,60	7,91
No volátiles [10]	%	Mín. 68	71,4
Viscosidad [11]	KU	85-95	95
pH [12]	N/A	8,0-9,0	8,4
Sedimentación [18]	N/A	Mín. 6 (7 días al horno a 60°C)	Ausente

N/A: no aplica, KU: Krebs-Stormer, Mín.: mínimo, F: fórmula

Al observar su hoja de especificación, se tiene que ninguna propiedad se encuentra fuera de lo indicado en la misma, por ende, este concentrado cumplió con los requerimientos de calidad exigidos para él mismo.

3.3. Selección del tipo de extender a utilizar de acuerdo a las características fisicoquímicas del concentrado de dióxido de titanio

En la Tabla 6 se presentan las cantidades cargadas de TiO₂ y extender en el intermedio

para cada prueba realizada, con concentraciones en masa/masa de 5 %, 10 % y 15 %, respectivamente. Se observa que la cantidad total de TiO₂ y extender se mantiene constante, puesto que, se está evaluando la influencia de la sustitución parcial de TiO₂ por exténderes sin modificar la cantidad de sólidos totales contenidos en el intermedio.

Tabla 6: Cantidades cargadas de dióxido de titanio y extender para cada fórmula alternativa de concentrado de dióxido de titanio.

Materiales	Concentración en la Fórmula (% masa / masa)			
	F _{actual}	F _{5 %}	F _{10 %}	F _{15 %}
Dióxido de titanio	70,0	66,5	63,0	59,5
Extender	0,0	3,5	7,0	10,5
Total en fórmula	70,0	70,0	70,0	70,0

F_{n %}: Fórmula al n % de sustitución parcial de TiO₂.

3.4. Evaluaciones del concentrado de dióxido de titanio

Una vez fabricadas las siete alternativas para el concentrado de TiO₂ se realizaron las evaluaciones correspondientes.

3.4.1. Fuerza de base

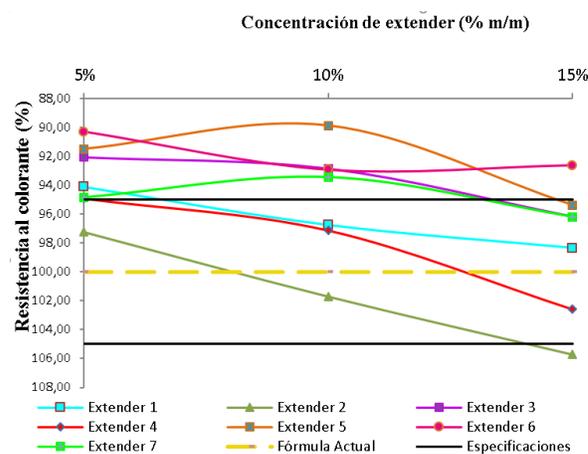


Figura 2: Variación de la resistencia al colorante en función del porcentaje de sustitución parcial de dióxido de titanio por cada extender evaluado.

En la Figura 2 se encuentran representados los valores obtenidos de la resistencia al colorante para cada prueba realizada y el rango de especificación

correspondiente, la resistencia al colorante es inverso al poder colorante o fuerza de tinteo cuando el pigmento evaluado es el TiO_2 , es decir, a menor porcentaje de resistencia al colorante, mayor es el poder de tinteo o la fuerza del TiO_2 , o la mezcla de TiO_2 más extender evaluado.

Al analizar los resultados obtenidos se observa que E_1 , E_3 , E_5 , E_6 y E_7 , presentan valores sobresalientes de poder colorante a un 15 % de sustitución, en el caso de los exténderes carbonatos micronizados E_5 y E_3 , su reducido tamaño medio de partícula se asemeja más al tamaño de partícula del TiO_2 , por lo que el efecto de dispersión es favorable. La misma interpretación aplica para E_7 que es de sulfato de bario. En el caso del silicato de aluminio, E_6 , la explicación va en otro sentido, su tamaño de partícula es mucho mayor que la del TiO_2 (5,4 micrones vs 0,3 micrones), sin embargo, debido a su proceso sintético de fabricación estrictamente controlado, se obtiene un extender del alta pureza e intensidad de blancura, que aunado, a su capacidad de evitar reaglomerados de TiO_2 , produce un efecto espaciador excepcional.

Por otro lado, E_4 tiene el mayor tamaño medio de partícula dentro de los carbonatos micronizados (3,05 micrones), genera un buen poder colorante en las sustituciones de 5 % y 10 % en concentración masa/masa, perdiéndose el efecto espaciador del TiO_2 cuando se sustituye en un 15 %, debido a que la dispersión pierde eficiencia.

El extender E_2 tiene un comportamiento aceptable cuando sustituye al TiO_2 en un 5 %, para sustituciones de 10 % y 15 % se pierde poder colorante, esto puede atribuirse a que la distribución real de tamaño de partículas de este extender en la dispersión se aleja del valor nominal (1,0 micrón), en consecuencia el espaciado del TiO_2 es menos eficaz.

En términos generales, estos ensayos demuestran la capacidad como exténderes de los distintos materiales evaluados, ya que la sustitución parcial del TiO_2 por otro tipo de carga (no extender) generaría una reducción importante del poder colorante del concentrado.

3.4.2. Relación de contraste

Se toman los intermedios preparados con fórmula actual y con sustituciones por los distintos exténderes y se incorporan a paridad de condiciones a una base estándar donde el aporte del TiO_2 al cubrimiento es máximo, esto con la finalidad de determinar el efecto de las sustituciones en la relación de contraste y otras propiedades colorimétricas como porcentaje de blancura e índice de amarillez. Para asegurar las mismas condiciones de estudio y garantizar reproducibilidad, las pruebas fueron evaluadas asegurando un espesor constante de 3mils en cartulinas barnizadas no absorbentes. En la Figura 3, se observan los valores de cubrimiento obtenidos por las distintas alternativas las cuales superan el mínimo requerido en especificaciones 95,0 %.

El extender E_6 correspondiente a un silicato de aluminio, proporcionó los valores más altos de cubrimiento, entre 97,3 % y 96,3 % respectivamente, disminuyendo a medida que incrementaba la concentración en porcentaje masa/masa del extender en sustitución parcial del TiO_2 , esto es debido, a su forma laminar, la cual le confiere una gran capacidad para reorganizar el TiO_2 impidiendo su reaglomeración [2]. Por su parte E_7 , asociado a un sulfato de bario, debido a su forma nodular y pequeño tamaño 0,80 μm tienden a ser semejantes a las partículas de TiO_2 por lo que posee la capacidad de posicionarse entre éstas; incrementando la distancia entre una partícula de pigmento y otra, trayendo en consecuencia que se obtuvieran valores de cubrimiento entre 96,1 % y 96,4 % [2].

Para los carbonatos de calcio micronizados E_1 , E_2 , E_3 , E_4 y E_5 , su forma es nodular y poseen tamaños de partícula distintos entre sí, existiendo variaciones entre 0,70 μm y 3,05 μm , debido a esa característica presentaron el comportamiento esperado, es decir, a mayor tamaño de partícula menor cubrimiento proporcionado a la película de pintura correspondiente, puesto que, a medida que se incrementa el tamaño de la partícula, esta se aleja de la similitud en tamaño al TiO_2 , por lo que los exténderes no logran posicionarse adecuadamente entre dichas partículas de TiO_2 , disminuyendo la capacidad espaciadora del extender y generando

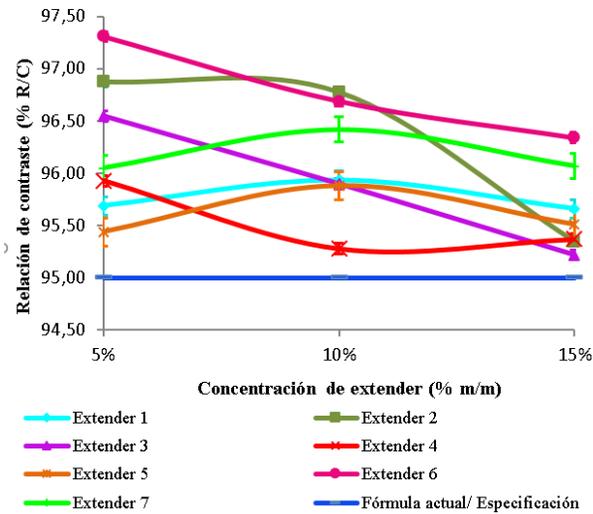


Figura 3: Variación de la relación de contraste en función de la concentración en porcentaje masa/masa de dióxido de titanio sustituido parcialmente por cada extender evaluado.

bajos valores de cubrimientos en las pinturas. El extender E_4 posee el mayor tamaño de partícula entre los carbonatos de calcio evaluados y sus alternativas presentaron el menor cubrimiento tomando valores entre 95,9 % y 95,3 %; por su parte E_1 y E_5 , con tamaños medios de partícula entre 0,70 μ m y 0,90 μ m, respectivamente, presentaron un comportamiento similar y acorde a lo esperado entre 95,4 % y 95,9 % respectivamente.

Los exténderes E_2 y E_3 aun cuando pertenecen también a la familia de carbonatos de calcio, mostraron comportamientos diferentes, en los cuales se observa, en la Figura 3, que para ambos casos ocurre una caída brusca en cuanto al cubrimiento proporcionado por las alternativas correspondientes y el efecto espaciador brindado por estos exténderes se pierde con rapidez a medida que incrementa el porcentaje de reemplazo del pigmento TiO_2 .

3.4.3. Porcentaje de blancura

El porcentaje de blancura e índice de amarillez no poseen valores de especificación establecidos, sino que se toma el valor arrojado por la fórmula actual y se compara con el obtenido para las distintas alternativas, en el caso del porcentaje de blancura el mejor comportamiento lo tendrá

la alternativa cuyo valor sea igual o superior al de la fórmula actual, caso contrario al índice de amarillez, el cual se considera como mejor comportamiento aquel que sea igual o menor al proporcionado por la fórmula actual.

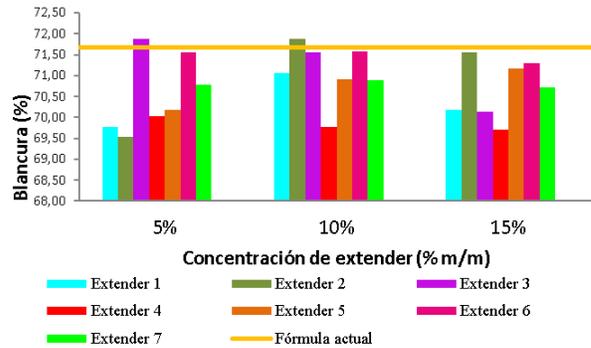


Figura 4: Variación de la blancura en función de la concentración en porcentaje masa/masa de TiO_2 sustituido parcialmente por cada extender evaluado.

La Figura 4 muestra como a medida que disminuye la concentración de TiO_2 en las alternativas fabricadas y es sustituido por exténderes, la blancura variará conforme a la luminosidad y pureza que posea cada uno de estos exténderes. El mejor comportamiento lo presentaron E_2 que es un carbonato de calcio micronizado, E_5 carbonato de calcio micronizado y E_6 silicato de aluminio, puesto que mantuvieron niveles de blancura relativamente altos a mayores porcentajes de sustitución parcial del TiO_2 , siendo 15 % masa/masa, tomando valores entre 71,17 % y 71,55 % respectivamente. El efecto favorable en esta propiedad depende directamente de la blancura de la piedra carbonatos micronizados y su proceso de obtención vía sintética en el caso del silicato de aluminio, exténderes más blancos generan productos más blancos cuando sustituyen parcialmente al TiO_2 .

3.4.4. Índice de amarillez

Con respecto al índice de amarillez, en la Figura 5 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las pruebas realizadas, y se observa que en su mayoría independientemente de

la concentración a la cual fue utilizado el extender, el índice de amarillez superó el valor arrojado por la fórmula actual, indicando que el uso de exténderes incrementa el índice de amarillez, esto viene a confirmar los resultados de porcentaje de blancura.

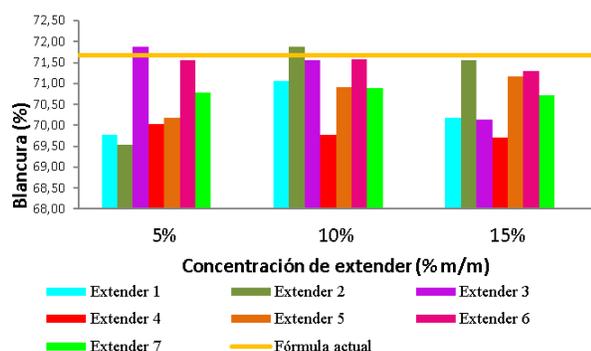


Figura 5: Variación del índice de amarillez en función de la concentración en porcentaje masa/masa de TiO_2 sustituido parcialmente por cada extender evaluado.

3.5. Determinar las cantidades adecuadas de exténderes a utilizar en las nuevas fórmulas de pintura látex clase A mate de uso exterior

Tal y como se muestra en la Tabla 7 al ser evaluada la reducción de la concentración de TiO_2 en un 15 % se observa que todas las alternativas están dentro de especificaciones en cuanto a la relación de contraste, sin embargo, el porcentaje de blancura presentado E_2 y E_5 , correspondientes a carbonatos de calcio, se encontró por debajo de lo requerido según la fórmula actual (F. actual: 84,5 %, E_2 : 78,6 % y E_5 : 78,97 %), esto ocurrió debido a que se redujo en un porcentaje muy alto la concentración del pigmento blanco, sustituyéndole por otro tipo de carga con un índice de refracción mucho menor, además la redistribución de las partículas de TiO_2 no ocurrió de forma uniforme, por lo que se realizó una segunda corrida a un 10 % de concentración masa/masa de extender en sustitución del TiO_2 , con la cual, si se observó una mejora considerable en las propiedades analizadas, acercándose al comportamiento de la fórmula actual y favoreciendo la blancura del mismo en los tres casos [19].

Tabla 7: Evaluación de propiedades críticas para pintura clase A mate de uso exterior.

Sustitución (masa/masa)	Propiedad	Alternativas					
		E_6	Δ_1	E_2	Δ_2	E_5	Δ_3
15 %	R/C (%)	96,8	0,80	96,5	1,10	96,7	0,85
	Blancura (%)	87,1	2,60	78,6	5,90	78,9	5,53
10 %	R/C (%)	97,4	0,19	97,7	0,10	97,5	0,07
	Blancura (%)	86,9	2,42	84,9	0,40	85,1	0,63

F.Actual: R/C: 97,6 % , Blancura:84,5 %

Especificaciones: R/C: Mín. 96,5 %, Blancura: comparar con F.Actual

R/C: relación de contraste, Mín.: mínimo, F.Actual: fórmula actual

Δ_i : variación en alternativa E_i con respecto a F.Actual

En cuanto a los valores de cubrimiento obtenidos estos coinciden con lo esperado, en donde E_6 correspondiente al silicato de aluminio arroja la relación de contraste más alta 96,8 % y 97,4 % para sustituciones de 15 % y 10 % masa/masa respectivamente, esto es debido a que su forma de partícula laminar, le confiere la mayor capacidad para espaciar al TiO_2 evitando su aglomeración. En el caso de los carbonatos de calcio asociados a E_2 y E_5 , para sustituciones de 10 % y 15 % masa/masa, tienden a comportarse de forma similar entre ellos en cuanto a cubrimiento y blancura.

Por consiguiente, las cantidades adecuadas de extender a utilizar en cada una de las 3 alternativas son: E_6 al 15 % con una mayor reducción de TiO_2 , y exténderes E_2 y E_5 al 10 % de sustitución masa/masa del TiO_2 .

3.6. Formulación y evaluación de propiedades fisicoquímicas de las alternativas propuestas para la pintura látex clase A mate de uso exterior

En la Tabla 8 se muestran las fórmulas alternativas con los tres mejores extender para la pintura clase A mate de uso exterior.

La Tabla 9 muestra los resultados obtenidos durante la evaluación de la pintura clase A mate de uso exterior para la fórmula actual y sus alternativas respectivas.

Se puede observar que entre la fórmula actual y sus alternativas es poca la variación de algunas propiedades, como porcentaje de no volátiles, peso por galón, pH y grado de dispersión. Ahora

Tabla 8: Fórmulas alternativas para pintura látex clase A mate de uso exterior.

Materia prima	Alternativas porcentaje masa/masa		
	E_6	E_2	E_5
Agua tratada	28,0	28,0	28,0
Celulosa	0,5	0,5	0,5
Tensoactivos*	1,0	1,0	1,0
Estabilizante de pH	2,0	2,0	2,0
Coalescente	1,0	1,0	1,0
Dióxido de titanio	23,8	25,6	25,6
Extender	4,2	2,4	2,4
Cargas varias	11,0	11,0	11,0
Co-solvente	2,0	2,0	2,0
Bactericida / Fungicida	0,5	0,5	0,5
Resina	26,0	26,0	26,0
Total	100,0	100,0	100,0

*Tensoactivos: antiespumantes/dispersantes/humectantes.

Tabla 9: Propiedades de la pintura clase A mate de uso exterior.

Propiedad	Unidad	Alternativas		
		E_6	E_2	E_5
No volátiles	%	55,8	55,97	55,72
pH	N/A	8,83	8,79	8,8
Peso por galón	kg/gal	5,32	5,36	5,38
Grado de dispersión	μm	45	45	45
Viscosidad	KU	96,5	92,8	95,1
Brochabilidad	N/A	Fácil	Fácil	Fácil
Resistencia al fregado	Ciclos	435	443	480
CuarTEAMIENTO, 100mils	N/A	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno
Radio contraste	%	96,8	97,7	97,5
Blancura	%	87,1	84,9	85,1
Índice de amarillez	Adim	1,94	2,67	2,02
Secamiento libre de huella	(min)	45	60	60

N/A: no aplica, KU: Krebs-Stormer, Mín.: mínimo, Máx.: máximo
 E_i : extender i, (min): minuto

bien, el grado de dispersión de la pintura es una propiedad dependiente del tiempo utilizado al dispersar la pintura en su fabricación, la correcta parametrización del proceso (viscosidad y velocidad periférica) y la dispersabilidad de las cargas y pigmentos, por lo que durante las pruebas realizadas se garantizaron las mismas condiciones de proceso y, por ende, no se

observaron variaciones en el grado de dispersión obtenido para cada caso, lo cual indica que los exténderes no modificaron la dispersabilidad del sistema, actuando según lo esperado, ya que entre sus funciones está mejorar la dispersión del TiO_2 .

En cuanto a la brochabilidad, la sustitución parcial del dióxido de titanio por exténderes no generó una modificación en las alternativas con respecto a la fórmula actual de la pintura clase A mate de uso exterior, por lo que se mantuvo una fácil aplicación con brocha del producto independientemente de la alternativa estudiada.

La variación de la resistencia al fregado se observa en la Figura 6, presentando desmejoras con respecto a la fórmula actual debido a que a menor cantidad de resina libre disponible, es decir, a mayor índice de absorción de aceite, menor será la resistencia a la abrasión de la película de pintura seca, tal y como se observa en los resultados obtenidos entre los cuales la fórmula actual resiste un total de 482 ciclos de fregado, seguido por la alternativa asociada al extender 5 con 480 ciclos, extender 2 con una resistencia a 443 ciclos, desgastándose la pintura, se observa un punto negro, por último, el extender 6 con una resistencia a 435 ciclos de fregado, observándose un mayor desgaste, se hace necesario mencionar que todas las pruebas realizadas a la pintura clase A mate de uso exterior superan la resistencia al fregado mínima requerida por especificaciones (100 ciclos), por lo que el impacto generado por la sustitución parcial del TiO_2 por estos exténderes no ocasionan una disminución significativa de la calidad en la pintura.

Con respecto al cuarTEAMIENTO, ninguna de las alternativas presentó un comportamiento distinto al de la fórmula actual, es decir, no se evidencia cuarTEAMIENTO tal como se observa en la Figura 7. Además, la fórmula de la pintura clase A mate de uso exterior posee una cantidad de resina lo suficientemente alta que le permite tolerar los cambios de TiO_2 por cada uno de los exténderes evaluados, sin generar una pérdida en la elasticidad de la película de pintura.

Al evaluar los valores de cubrimiento proporcionados por las distintas alternativas y compararlos con la fórmula original se tiene que el extender 2,

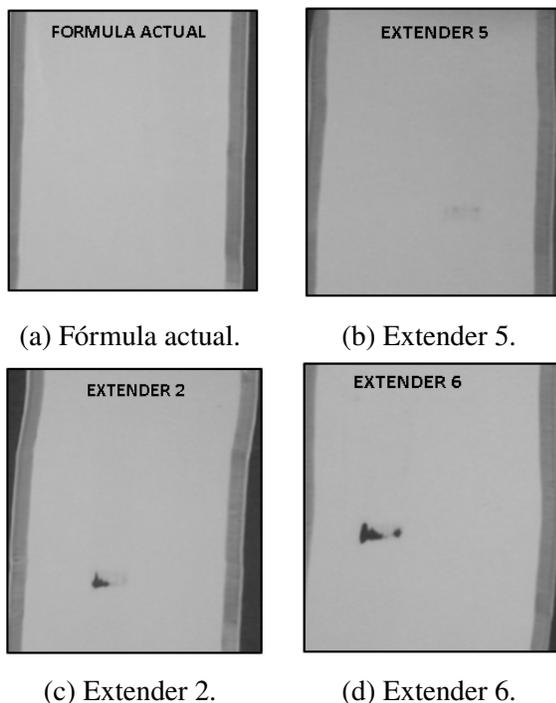


Figura 6: Prueba de resistencia al fregado aplicada a pintura de uso exterior clase A mate según fórmula actual y alternativas.

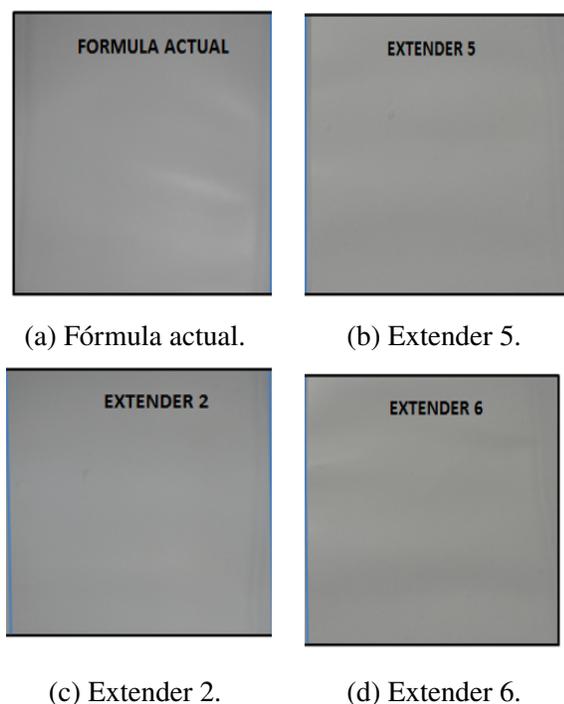


Figura 7: Prueba de cuarteamiento a 100mils aplicada a pintura de uso exterior clase A mate según fórmula actual y alternativas.

correspondiente a un carbonato de calcio, equipara la relación de contraste de la pintura con fórmula actual (extender 2: 97,7 %, fórmula actual: 97,6 %), seguido por el extender 5 con una relación de contraste de 97,53 % y por último, el extender 6 correspondiente al silicato de aluminio con un 96,8 % de cubrimiento, sin embargo, es necesario recordar que la concentración de los exténderes en las distintas alternativas son variables ya que para seleccionar el porcentaje de sustitución parcial del TiO_2 más adecuado, se aseguró el cumplimiento de especificaciones y no que las pinturas alcanzaran el comportamiento de la fórmula actual por lo que, el extender 6 se encuentra al 15 % de concentración masa/masa en sustitución parcial del TiO_2 y los exténderes 2 y 5 al 10 %, por lo que es razonable que el silicato de aluminio (extender 6) a pesar de sus características no presente el mejor cubrimiento.

3.7. Identificación del extender con mejor performance

De las tres alternativas propuestas para la pintura objeto de estudio clase A mate de uso exterior, la correspondiente al extender 6 silicato de aluminio, presentó el mejor comportamiento en cuanto a cubrimiento, porcentaje de blancura e índice de amarillez cuando se maximiza el porcentaje de sustitución parcial de TiO_2 . Este es el desempeño esperado ya que dicho extender posee un mayor índice de refracción y una forma de partícula laminar, siendo eficiente espaciando y redistribuyendo el dióxido de titanio en la pintura, a diferencia del resto de los exténderes estudiados los cuales poseen menor índice de refracción y una forma de partícula nodular. Referente al resto de las propiedades, las variaciones con respecto a la fórmula actual no generaron grandes impactos ya que en todos los casos se mantuvieron dentro de especificaciones. Debido a lo anterior, se considera que el silicato de aluminio es el extender con mejor performance en la pintura estudiada.

3.8. Evaluación de la influencia de la reducción del TiO_2 en la pintura látex clase A mate de uso exterior y de las sustituciones parciales estudiadas

La evaluación de la influencia de la reducción del dióxido de titanio en las reformulaciones propuestas se realizó con el fin de comprobar la funcionalidad de los exténderes como espaciadores del TiO_2 en la pintura objeto de estudio.

3.9. Evaluación del cubrimiento proporcionado por productos con cantidades de dióxido de titanio reducidas para Pintura clase A mate de uso exterior

Al reducir el contenido de TiO_2 en la formulación, sin incorporar los exténderes, se espera una reducción del poder cubriente, debido a que la pintura final se enriquece en cargas de bajo índice de refracción y tanto el cubrimiento en húmedo como en seco dependen de la diferencia existente entre los índices de refracción de los sólidos contenidos en la pintura y el medio, agua en el caso de la película húmeda y aire en la película seca [20].

La Tabla 10 presenta que el cubrimiento de la pintura clase A mate de uso exterior al reducirle un 10 % masa/masa de la concentración del dióxido de titanio, sin reemplazar por ningún extender en fórmula actual disminuye en un 5,1 % con respecto a la misma y un 4,0 % con respecto al valor mínimo requerido por especificaciones, mientras que al sustituir el pigmento blanco por alguno de los exténderes evaluados, la pintura mantiene un cubrimiento por encima de especificaciones, confirmándose entonces que para esta pintura los exténderes utilizados cumplen sus funciones manteniéndolos dentro de requerimientos de calidad y proporcionándoles el cubrimiento adecuado.

4. Conclusiones

Los exténderes; E_2 carbonato de calcio, E_5 carbonato de calcio y E_6 silicato de aluminio presentaron los mejores índices de blancura y cubrimiento a mayor sustitución parcial del TiO_2 . Para las alternativas asociadas al uso de silicato de aluminio como extender de

Tabla 10: Comportamiento del cubrimiento proporcionado por la pintura de uso exterior mate clase A en las distintas pruebas realizadas.

Prueba	Propiedad	
	Radio contraste(%)	Δ (%)
RDT	92,5	5,1
E_6	97,40	0,2
E_2	97,70	0,1
E_5	97,50	0,1

Especificación: mínimo 96,5 %, F.actual: 97,6 %

RDT: reducción de TiO_2

Δ : variación del radio contraste respecto a la fórmula actual

la pintura clase A mate de uso exterior, la concentración adecuada en porcentaje masa/masa para sustituir el TiO_2 por dicho extender es de 15 %. Asimismo, para las alternativas asociadas al uso de carbonatos de calcio micronizado como extender de la pintura clase A mate de uso exterior, la concentración adecuada en porcentaje masa/masa para sustituir el TiO_2 por dicho extender es de 10 %. Finalmente al disminuir las concentraciones de TiO_2 en las pinturas, prueba RDT, sin realizar la sustitución parcial por algún extender, el cubrimiento proporcionado por estas se reduce hasta en un 5,1 % con respecto a la fórmula actual.

5. Recomendaciones

Aumentar la concentración en porcentaje masa/masa de TiO_2 a sustituir por el extender asociado al silicato de aluminio en la pintura clase A mate de uso exterior, con el fin de obtener el punto en el cual las propiedades comienzan a desmejorar puesto que durante esta investigación a concentraciones de 15 % masa/masa éste extender arrojó resultados muy favorables. Además realizar pruebas en las cuales se evalúe el comportamiento de los exténderes combinándose entre sí para conocer si es posible que los mismos puedan realizar entre ellos compensaciones en las propiedades físicoquímicas de las pinturas, es decir, comprobar si la sinergia entre los materiales supera la individualidad.

6. Referencias

- [1] Fabiola Sevilla. Reformulación de pinturas latex clase A y B mediante la sustitución parcial de dióxido de titanio por nuevos exténderes. Trabajo especial de grado, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo, Venezuela, 2018.
- [2] J. Calvo. *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología*. Díaz de Santos. 1era edición, España, 2009.
- [3] A. Palet. *Tratado de Pintura. Color, Pigmentos Y Ensayo*. Ediciones Universidad de Barcelona, 1era edición, España, 2002.
- [4] J. Hill y D. Kolb. *Química para el nuevo milenio*. Editorial Pearson, 8va edición, España, 1999.
- [5] Yaprak Emek Inci, Koc Sibel, Eren Mesut and Gunbas I. Dogan. Effects of TiO₂ Partial Substitution by Various Extenders on Architectural Interior Paints. In *5th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science*, Bostanci, 34742 Istanbul, Türkiye, 2017. (ISITES Baku-Azerbaijan) Nro.2.
- [6] R. Naranyan and K.V.S.N. Raju. *The Use of Calcined Clay in Organic Coatings and Polymers*. Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad, 1999.
- [7] I. Igwe and L. Ezeamaku. The use of local clays in alkyd paint formulations. *Malysian Polymer Journal*, pages 81–94, 2010.
- [8] Y. E. Bhoge, V. J. Patil, T. D. Deshpande, U. D. Patil and R. D. Kulkarni. Synthesis of Mica Doped Calcium Carbonate Filler for Partial Replacement of TiO₂ in Decorative Paint. In *India. International Conference on Global Trends in Engineering, Technology and Management (ICGTETM-2016)*, page 279, India, 2016.
- [9] Isaac O. Igwe, Gift Osuoha and Chinedu Nwapa. Characterization and Utilization of Eziulo Clay as an Extender in Emulsion Paint Formulations. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, pages 174–184, 2017.
- [10] Pinturas y productos afines. Determinación del contenido de material no volátil. 3^{ra} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 680. (Norma COVENIN 680:2008), Caracas, Venezuela, 2008.
- [11] Determinación de la viscosidad mediante el viscosímetro Stormer. Norma Venezolana FONDONORMA (NVF 684-2007), Caracas, Venezuela, 2007.
- [12] Sistemas acuosos. Determinación de pH. Norma Técnica FONDONORMA (NTF 676-2011), Caracas, Venezuela, 2011.
- [13] Pinturas, barnices, lacas y productos relacionados. Determinación de la densidad. 2^{da} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 737. (Norma COVENIN 737:1999), Caracas, Venezuela, 1999.
- [14] Pinturas y productos afines. Determinación de la relación contraste. 2^{da} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 3258. (Norma COVENIN 3258:1996), Caracas, Venezuela, 1996.
- [15] Pinturas y productos afines. determinación del grado de dispersión del sistema pigmento vehículo. 1^{era} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 1580. (Norma COVENIN 1580:1996), Caracas, Venezuela, 1996.
- [16] Pintura y barnices. Determinación de la brochabilidad y apariencia de la película. 3^{era} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 472. (Norma COVENIN 472-93), Caracas, Venezuela, 1993.
- [17] Pinturas y productos afines. Determinación de los tiempos de secamiento. Norma Venezolana FONDONORMA (NVF 690:2008), Caracas, Venezuela, 2008.
- [18] Pinturas. Determinación del grado de sedimentación. 2^{da} revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 681. (Norma COVENIN 681:1996), Caracas, Venezuela, 1996.
- [19] W. Callister. *Introducción a la Ciencia e ingeniería de los materiales*. Editorial Reverté, 1era edition, 1996.
- [20] E. Schweigger. *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*. Editorial Díaz de Santos, 1era edition, 2005.

Characterization of an austenitic stainless steel AISI 304 H with 15 year in service exposed at high temperature

Franklin Acevedo^{*,a}, Laura Sáenz^b

^aÁrea de Postgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.

^bCentro de Investigaciones en Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.

Abstract.- The proposal of the present investigation is to characterize a stainless steel 304H exposed to high temperature (650 °C) for 15 years on service, highlighting Sigma phase precipitation study, changing the steel in an embrittlement material. We did a Charpy test, hardness evaluation of phase and matrix, as well as scanning electron microscopy (SEM) to evaluate the fracture surface, evaluation of the shape of the precipitate and X-ray energy dispersion spectrometry (EDX) to identify the chemical composition of phases and matrix. It have been determined in samples with the lowest impact toughness have elongated, grouped and very fine particles, evidencing that shape and its grouping, affects the tenacity, even the results of the impact toughness are above defined threshold for replacement, but the material presents zones of cleavage and secondary cracking, indicating that defined threshold does not guarantee to avoid a possible failure in service. The hardness in the precipitate is 33,2% above of the austenite matrix that in addition to alignment of the particles and its shape, from the point of view of fracture mechanics, allows the formation and growth of cracks, affecting the impact toughness of the material, which it makes the stainless steel brittle. A grouping of the precipitates was evidenced, forming a kind of “rosary”, which progressively join and culminate forming a crack.

Keywords: stainless steel 304 H, intermetallic phases, sigma, embrittlement, impact toughness.

Caracterización de un acero inoxidable 304 H expuesto a elevada temperatura por 15 años de servicio

Resumen.- El propósito de la presente investigación es caracterizar un acero inoxidable 304H expuesto a elevada temperatura (650°C) por 15 años de servicio, resaltando el estudio de la precipitación de fase sigma, convirtiendo el acero en un material frágil. Se realizó ensayo Charpy para evaluar la tenacidad al impacto, se utilizó Microscopía Óptica para identificar los precipitados y medición de dureza tanto a la fase como a la matriz, así mismo, se realizó Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para evaluar la superficie de fractura, realizar evaluación de la forma del precipitado y Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) para identificar la composición química de las fases y matriz. Se determinó que las muestras con la menor tenacidad de impacto tienen partículas alargadas, agrupadas y muy finas, evidenciando que la forma y su agrupación, afecta la tenacidad, incluso los resultados de la tenacidad de impacto están por encima del umbral definido para reemplazo, pero el material presenta zonas de clivaje y agrietamiento secundario, indicando que el umbral definido no garantiza evitar una posible falla en servicio. La dureza en el precipitado, es 33,2% por encima de la dureza de la matriz austenita que en adición a la alineación de las partículas y su forma, desde el punto de vista de mecánica de la fractura, permite la formación y crecimiento de grietas, afectando la tenacidad al impacto del material, lo que hace el acero inoxidable frágil. Se evidenció un agrupamiento de los precipitados, formando una especie de “rosario”, los cuales progresivamente se unen y culminan formando una grieta.

Palabras claves: acero inoxidable grado 304 H; fase sigma; fragilización; tenacidad de impacto.

Recibido: septiembre 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción

El acero inoxidable 304H es un material utilizado para aplicaciones de elevada temperatura (650°C), debido a su alta resistencia a mecanismos de deterioro como stress corrosion cracking, corrosión por ácidos poliónicos, creep, fragilización por fase sigma etc, los cuales son usualmente

*Autor para correspondencia:

Correo-e:acevedofo@gmail.com (Franklin Acevedo)

utilizados en la industria petrolera en las plantas de Craqueo Catalítico (FCC), específicamente en el circuito asociado al sistema de Regeneración. Para el desarrollo de esta investigación, se tomaron 5 muestras asociadas a una tubería fabricada de acero inoxidable 304 H que estuvo en servicio por 15 años a una operación continua a 650°C, de las cuales se mecanizaron 3 probetas por muestra para hacer ensayo de impacto, totalizando un universo de 15 probetas.

Chih-Chun Hsieh et al [1] indica que la fase Sigma puede incrementar la dureza y disminuir la tenacidad de impacto, así como también la deformación ingenieril. La fase σ , se origina por la transformación de la ferrita (δ ferrita a fase σ). Cuando la ferrita se transforma en σ , la fase σ precipita en la región de alta concentración de cromo en la δ -ferrita. La fase σ puede precipitar en la γ -austenita cuando no se tiene δ -ferrita. La fragilización por fase sigma ha sido profundamente estudiada, Calmunger et al [2] concluye que la iniciación y propagación de la fractura en aceros inoxidables austeníticos es muy local, y se comportan diferentemente en esos materiales a elevada temperatura debido a las diferentes composiciones químicas afectando nucleación, crecimiento y forma de los precipitados de segunda fase (fase sigma). La cantidad y forma, tienen efecto importante en la energía absorbida donde la forma de aguja propicia una baja tenacidad de impacto.

Un estudio anterior realizado por los autores, denominado: “Estudio de la fragilización de un acero inoxidable austenítico AISI 304 H con 15 años de servicio expuesto a elevada temperatura” [3] determinó que conociendo la cantidad y forma del precipitado, su agrupación y la dureza, se predice la tenacidad de impacto del acero inoxidable, lo que proporciona una herramienta valiosa para el estudio de integridad mecánica de componentes fabricados de acero inoxidable AISI 304H y que están expuestos a operación continua a elevada temperatura. La degradación metalúrgica del acero inoxidable debido a la precipitación de fase Sigma/Chi, presenta un comportamiento logarítmico indicando que la tenacidad de impacto presenta una disminución

brusca en función a la aceleración del deterioro, es decir pierde la capacidad de deformarse plásticamente y por ende una alta probabilidad de ocurrencia de una falla frágil en sistemas operacionalmente críticos, por tanto debe ser monitoreada rutinaria y rigurosamente en el ámbito industrial, resaltando su importancia de monitorear mediante una metodología “in situ” basados en ensayos no destructivos.

El propósito de la presente investigación es caracterizar un acero inoxidable 304H expuesto a elevada temperatura (650°C) por 15 años de servicio, resaltando el estudio de la precipitación de fase sigma, convirtiendo el acero en un material frágil.

2. Metodología

2.1. Ensayo Charpy

Se fabricaron 3 probetas de impacto Charpy en V de cada una de las 5 muestras tomadas, totalizando 15 probetas, las cuales cumplen con las dimensiones definidas en la norma ASTM E 23-90 [4], tal y como se muestra en la Figura 1.

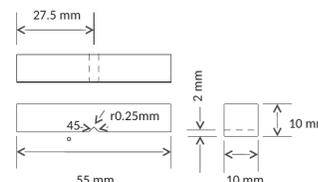


Figura 1: Dimensiones de las probetas de impacto Charpy según ASTM E-23.

2.2. Microscopía Óptica

Las muestras serán preparadas metalográficamente por el método del desbaste grueso, medio y fino respectivamente mediante Desbastadora gruesa marca LECO modelo BG-30 con lija de banda de 80 grit y Desbastadora fina marca LECO modelo DS-20 con lijas de: 240, 320, 400 y 600 grit y pulir mediante pulidora marca BUEHLER modelo Beta - Twin Variable Speed GrinderPolisher. El reactivo de ataque utilizado es NaOH, tal y como lo describe en la ASTM E 407 [5], atacando electrolíticamente a 2 V por 20 segundos. Para la microscopía óptica, se utilizó microscopio marca OLYMPUS modelo PMG3.

2.3. Dureza

Para la medición de dureza en la fase y la matriz, se utilizó durómetro Vickers marca BUEHLER, Modelo 1104, Carga: 10 – 1000 grF, Indentador: Vickers.

2.4. Microscopía Electrónica de Barrido

Mediante un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM-6390, se realizó análisis fractográfico a las zonas de fractura de las probetas Charpy y análisis de la forma del precipitado. Es importante aclarar que las muestras fueron preparadas con la misma metodología presentada para microscopía óptica.

2.5. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX)

El microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM-6390 tiene instalado un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X marca Inca X sight modelo 7582, el cual permitió realizar análisis químico a las fases encontradas y a la matriz del material.

3. Resultados y discusión

3.1. Ensayo Charpy

El ensayo de impacto es utilizado para medir la tenacidad del acero y a su vez para definir el grado de fragilización del material, en la Tabla 1, se muestra los resultados de impacto a las 15 probetas, siendo el mínimo resultado individual de 24,8 J en la muestra C, así mismo se obtuvo el menor promedio de las 5 muestras, con 27,40 J.

Tabla 1: Resultado de ensayos Charpy.

M	Energía absorbida en probeta (J)			Promedio
	1	2	3	
A	31,30	29,10	39,00	33,13
B	25,70	27,80	26,70	26,73
C	28,70	24,60	28,90	27,40
D	30,50	27,50	24,80	27,60
E	35,70	46,80	50,50	44,33

M: muestra

Estos resultados están por encima del umbral definido por Haun et al [6], el cual indica que

el criterio de reemplazo es el siguiente: el valor promedio de un juego de 3 muestras no debe ser menor de 20 J, pero ningún valor particular menor a 13 J.

3.2. Microscopía Óptica

Con el ataque utilizado (NaOH) a las probetas de acero inoxidable 304 H, en la microscopía óptica, se muestra la fase sigma, siendo ésta una fase FeCr de alta dureza que fragiliza el acero, tal y como se observa en las Figuras 2, 3, 4, 5 y 6. En el análisis realizado a las micrografías en 100X de las muestras A, B, C, D, y E, se evidencia que los precipitados de las muestras B, C y D, las cuales presentaron la menor tenacidad de impacto, muestran precipitados agrupados, con una forma tipo aguja, es decir, partículas alargadas y muy finas que se alinean formando una especie de “rosario”, siendo en menor grado en la muestra A y aun menor en la muestra E, siendo correlativo con los resultados del ensayo Charpy, las cuales resultaron 33,13 J y 44,33 J respectivamente. El promedio de la tenacidad de impacto de las muestras B, C y D es de 27,24 J, estando la muestra A, 21,6% por encima de este promedio y la muestra E, 62,71%, indicando que la forma y la agrupación del precipitado afecta la tenacidad de impacto, evidentemente porque la fase sigma es una partícula muy dura que tiende a formar grietas y un plano de fractura.

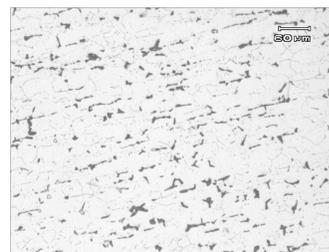


Figura 2: Micrografía muestra A (100x).

3.3. Dureza

Se midieron 3 valores de dureza en la matriz y 3 valores de dureza en la fase por cada muestra extraída, de manera de disponer la data suficiente para determinar la dureza de la fase

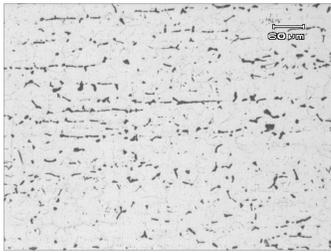


Figura 3: Micrografía muestra B (100x).

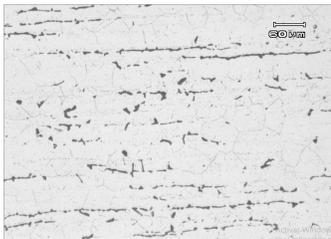


Figura 4: Micrografía muestra C (100x).

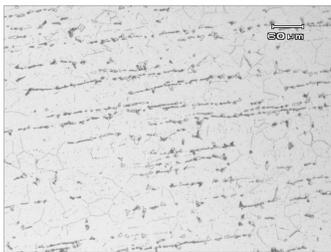


Figura 5: Micrografía muestra D (100x).

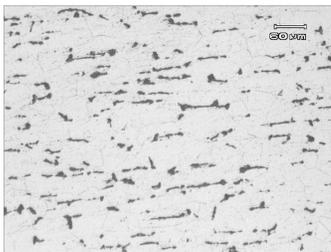


Figura 6: Micrografía muestra E (100x).

Tabla 2: Resultado de ensayos Dureza.

Muestra	Prom. Dureza Matriz (HV)	Prom. Dureza Fase (HV)
A	214,3	267,8
B	209,9	257,3
C	216,2	287,4
D	174,8	259,5
E	196,1	275,2

Sigma, obteniéndose en promedio los resultados mostrados en la Tabla 2.

En total la dureza en la fase se ubicó en el orden de 269,4 HV, estando 33,2% por encima de la dureza de la matriz austenita de 202,3 HV. La máxima dureza obtenida, se obtuvo en la muestra C con 287,4 HV.

En las Figuras 7, 8, 9 y 10, se muestra algunas micrografías en el proceso de medición de dureza tanto en la matriz como en la fase.

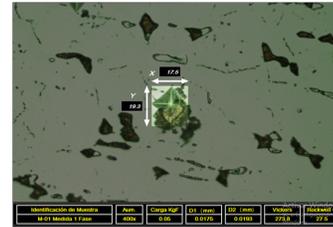


Figura 7: Medición de dureza en la fase de la muestra A.

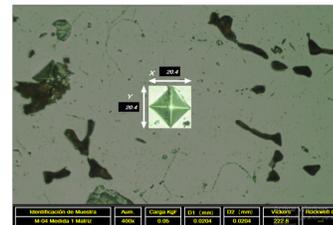


Figura 8: Medición de dureza en la fase de la muestra B.

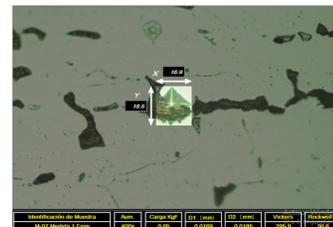


Figura 9: Medición de dureza en la fase de la muestra C.

Es importante acotar que aunque el promedio de dureza de la fase sigma es 33,2% en todo el universo de indentaciones realizadas por encima de la dureza de la matriz, la muestra D presenta la diferencia de dureza entre matriz y fase, por el orden del 48,5%.

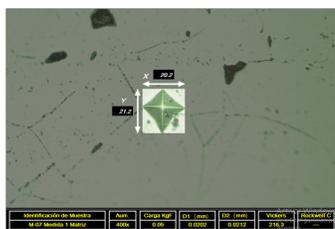


Figura 10: Medición de dureza en la matriz de la muestra C.

3.4. Microscopía Electrónica de Barrido

En el microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM-6390, se realizó análisis fractográfico a las zona de fractura de las probetas Charpy, obteniéndose tipo de fractura frágil debido a la presencias de zonas de clivaje y agrietamiento secundario. Este aspecto es de interés para la mecánica de la fractura, por cuanto los resultados del ensayo de impacto indican valores promedios sobre los 20 J y ningún valor individual menor o igual a 13 J, sin embargo, la fractografía evidencia agrietamiento que en función de su crecimiento, cambiará el resultado de la tenacidad y por ende un material más frágil.

Indiscutiblemente que un acero inoxidable degradado metalúrgicamente por fases intermetálicas, presente una tenacidad de impacto promedio superior a 20 J, no asegura que no esté en presencia de grietas, las cuales pueden colocar en riesgo la integridad física y funcional del activo, tal y como se evidencia en las Figuras 11, 12, 13, 14 y 15.

Es destacable que la muestra E que en promedio se obtuvo una tenacidad de impacto de 44,33 J, la fractografía muestra también microgrietas y zonas de clivaje (maclas), lo que manifiesta una situación compleja desde el punto de vista de integridad, por cuanto con resultados de tenacidad de impacto por encima del doble del umbral de referencia (20 J), existen microscópicamente agrietamiento y zonas de falla frágil.

Un aspecto que se profundizó en la presente investigación, hace referencia a la forma de la partícula, esta forma hace que el resultado de la tenacidad de impacto cambie, esto debe entenderse desde el punto de vista de mecánica de la fractura. El precipitado por su naturaleza, es más duro que la matriz, y su forma de aguja o puntiaguda favorece

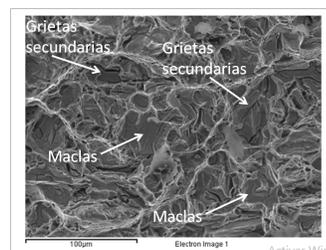


Figura 11: Fractografía Muestra A.

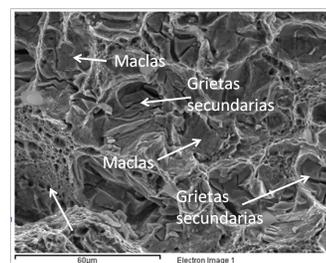


Figura 12: Fractografía Muestra B.

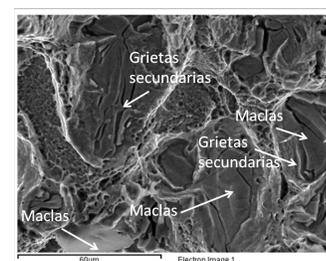


Figura 13: Fractografía Muestra C.

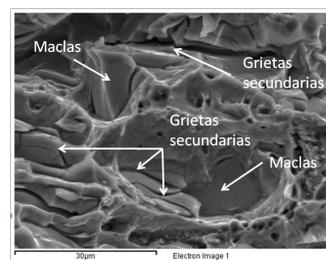


Figura 14: Fractografía Muestra D.

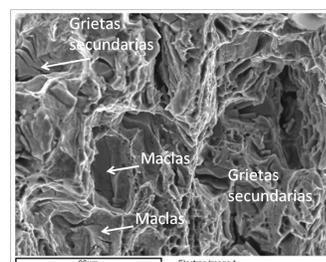


Figura 15: Fractografía Muestra E.

al plano de fractura, así mismo, en las micrografías se observa un agrupamiento de los precipitados, formando una especie de “rosarios”, este aspecto, propicia un interés especial en la investigación, por cuanto la agrupación de precipitados duros, en forma de aguja, que progresivamente, se unen, culminan formando una grieta y por ende una falla frágil en el sistema. En lo sucesivo, se mostrarán las tomas realizadas en el microscopio electrónico de barrido usando la metodología SEI (secondary electron image), éste provee información sobre la morfología y topografía de la superficie. El contraste es dominado por el efecto del resalte: muchos electrones secundarios pueden salir de la muestra en los resaltes que en las áreas planas donde se incrementa la brillantez, así mismo se utilizó la metodología BES (back scattered electron), la cual provee una interacción de un haz de electrones sobre la muestra que produce una variedad de colisiones elásticas e inelásticas entre electrones y átomos, permitiendo la identificación de fases en el material estudiado, complementando de esta manera el estudio realizado por Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX). En las Figuras 16 y 17, se observa la misma captura, aplicando del microscopio electrónico de barrido, la metodología BES y SEI, en ambas se puede observar la agrupación y alineación de los precipitados, la Figura 16 se observa mediante BES, partículas de color blanco, siendo predominante una fase y que posteriormente en las figuras subsiguientes, se observará detalladamente los precipitados.

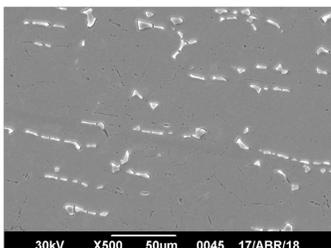


Figura 16: Micrografía de muestra A evaluada mediante back scattered electron (500x).

En la Figura 17, se observa mediante SEI, partículas de color negro, mostrando la topografía

de la zona estudiada, resaltando la zona delimitada entre la partícula y de la matriz.

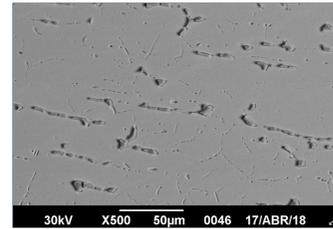


Figura 17: Micrografía de muestra A evaluada mediante secondary electron image (500x).

En la Figura 18, se observa una micrografía a 3500X de una partícula en la muestra A, la partícula es alargada, con extremos puntiagudos, y muestran un claro proceso de alineación. Otro aspecto importante, es que existe preponderancia de una zona color blanco y existe en menor área, en el límite de la partícula, una zona de color negro, evidentemente con una composición química diferente que posteriormente, se identificará en el EDX.

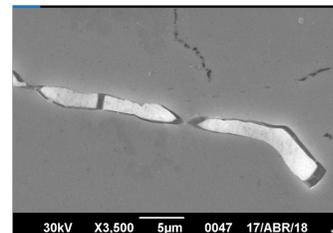


Figura 18: Micrografía de muestra A evaluada mediante back scattered electron (3500x).

La alineación de las partículas y su forma, en adición con la alta dureza de la partícula, desde el punto de vista de mecánica de la fractura, permite la formación y crecimiento de grietas, afectando la capacidad de absorber energía o la tenacidad al impacto del material, lo que hace el acero inoxidable frágil.

En la Figura 19, se muestra otra partícula, esta vez, de la muestra B, se observa un comportamiento similar a la partícula presentada de la muestra A. Es importante prestar la debida atención a la zona donde se unen las partículas, mostradas de color negro en el BSE.

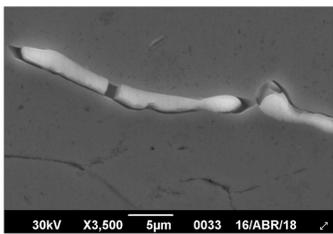


Figura 19: Micrografía de muestra B evaluada mediante back scattered electron (3500x).

En una captura realizada en el estudio de la muestra D (ver Figura 20), se observó mediante SEI, dos partículas con los extremos puntiagudos, especialmente un filamento, con tendencia a unirse a la partícula vecina, esto nos permite indicar que la tendencia de las partículas es a unirse, como un proceso similar al conocido en termofluencia como la formación del rosario.

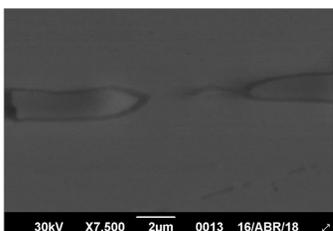


Figura 20: Micrografía de muestra D evaluada mediante secondary electron image (3500x).

En la Figura 21, se observan tres partículas de la muestra C a 3500X, estas partículas se unen, y la zona oscura de forma puntiaguda une las zonas claras. En la Figura 22, se observa con un acercamiento de 10000X, para una mejor visualización de la unión de ambas zonas.

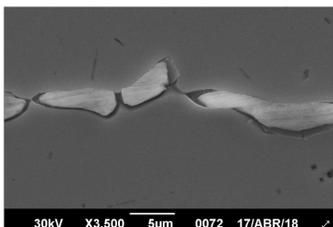


Figura 21: Micrografía de muestra C evaluada mediante back scattered electron (3500x).

Para identificar la composición química de la zona clara y oscura, así como la matriz del acero

inoxidable 304 H, se realizó espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).

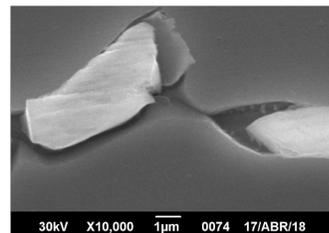


Figura 22: Micrografía de muestra C evaluada mediante back scattered electron (10000x).

3.5. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX)

Para realizar una apropiada aproximación de la composición química de las zonas, se tomaron 17 partículas, de las cuales cuatro (4) están asociadas a la muestra D, tres (3) a la muestra C, tres (3) a la muestra A, tres (3) a la muestra B y cuatro (4) a la muestra E y en cada partícula, se midieron entre 10 a 15 puntos, por lo que se analizaron más de 200 puntos, distribuidos entre la zona clara, oscura y matriz, la zona clara es predominante y la zona oscura se ubica en el límite de la partícula. En las Figuras 23, 24 y 25, se observa a manera de ejemplo, la ubicación de los puntos analizados.

En la Tabla 3, se detallan los resultados de la composición química de la zona clara, así mismo, en la Tabla 4, se muestra los resultados de la zona oscura.

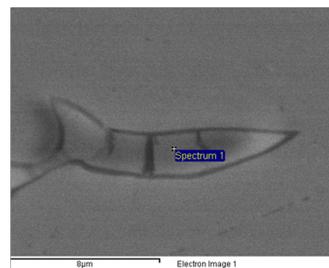


Figura 23: Zona clara de la partícula en muestra D, evaluada mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X.

La zona clara y oscura, sumando el Cr y Fe, se obtienen 93,32 % y 93,16 % respectivamente, adicionalmente las cantidades de Níquel y

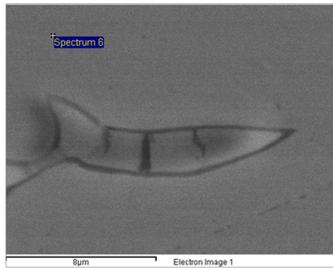


Figura 24: Matriz en muestra D evaluada mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X.

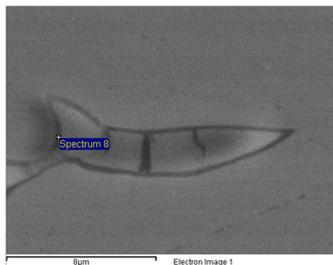


Figura 25: Zona Oscura en muestra D evaluada mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X.

Tabla 3: Composición química de la zona clara.

Elemento	Promedio (%)
Cr	24,09
Fe	69,23
Ni	5,38
Mo	1,30
Total	100,00

Tabla 4: Composición química de la zona oscura.

Elemento	Promedio (%)
Cr	26,56
Fe	66,59
Ni	5,81
Mo	1,03
Total	100,00

Molibdeno son muy similares en ambos casos. Analizando la composición química de la zona clara, detallada en la Tabla 3, la composición corresponde a ferrita, que presenta mayor cantidad de Fe y menos cantidad de Cr que la zona oscura ubicada en los límites de la partícula, siendo

ésta correspondiente a la fase Sigma. Villalobos et al [7], describe el cambio microestructural en un acero inoxidable dúplex SAF 2507 producido ciclos térmicos, en donde se caracterizó la fase ferrítica, la fase austenítica y la fase Sigma, presentando un análisis por BSE y EDX, logrando determinar la composición química de la ferrita y de la fase Sigma, siendo similares a los resultados del presente trabajo. La fase Sigma nuclea en el límite de grano, condición observada en el análisis de las partículas por microscopia electrónica de barrido (MEB). Es importante resaltar que la fase Sigma es una fase intermetálica que aparecen en el acero inoxidable austenítico 304 H, en un rango de temperatura de formación de 600 a 1000°C, coincidiendo con la temperatura de operación de la tubería donde se extrajeron las muestras (650°C).

La Figura 26, muestra el comportamiento del Fe a lo largo de la partícula, la cual es máxima en la matriz austenita con 73,18 %, disminuye en la ferrita hasta 69,23 % hasta alcanzar 66,59 % en la fase sigma. Igualmente, el comportamiento del Cr, se muestra en la Figura 27, siendo máxima en la fase sigma con 26,56 %, disminuye en la ferrita a 24,06 % y es mínima en la matriz austenita con 18,16 %.

En la Figura 28 y 29, se observa el comportamiento del Níquel y del Molibdeno, resaltando que el Molibdeno tanto de la ferrita como de la fase sigma, presentan valores similares (1,3 % vs 1,03 %). En la Tabla 5, se indica la composición química de la matriz, siendo demostrativa de un acero inoxidable austenítica.

Tabla 5: Composición química de la matriz.

Elemento	Promedio (%)
Cr	18,16
Fe	73,18
Ni	8,38
Mo	0,28
Total	100,00

4. Conclusiones

Las muestras con la menor tenacidad de impacto tienen partículas alargadas, agrupadas y muy finas,

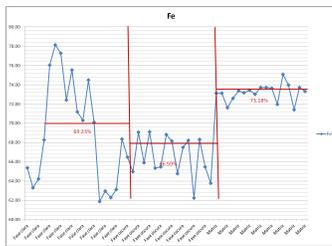


Figura 26: Resultados Fe- Zona Clara, Zona Oscura, Matriz.

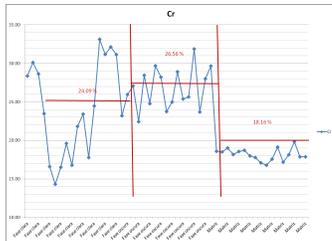


Figura 27: Resultados Cr- Zona Clara, Zona Oscura, Matriz.

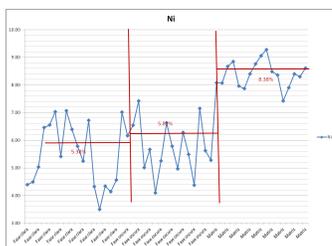


Figura 28: Resultados Ni- Zona Clara, Zona Oscura, Matriz.

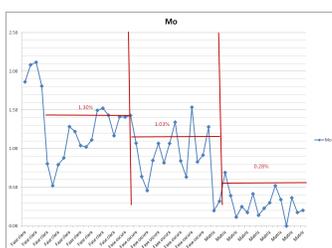


Figura 29: Resultados Mo- Zona Clara, Zona Oscura, Matriz.

evidenciando que la forma y su agrupación, afecta la tenacidad.

Los resultados de la tenacidad de impacto están por encima del umbral definido para reemplazo, aun cuando el material presenta zonas de clivaje y agrietamiento secundario, indicando que el umbral definido no garantiza evitar una posible falla en

servicio.

La dureza en el precipitado, se ubicó en el orden de 269,4 HV, estando 33,2 % por encima de la dureza de la matriz austenita de 202,3 HV, que en adición a la alineación de las partículas y su forma, desde el punto de vista de mecánica de la fractura, permite la formación y crecimiento de grietas, afectando la tenacidad al impacto del material, lo que hace el acero inoxidable frágil.

Se evidenció un agrupamiento de los precipitados, formando una especie de “rosarios”, los cuales progresivamente se unen y culminan formando una grieta, fragilizando en material.

Se utilizó la metodología BES y EDX para identificar las fases, determinándose que la partícula es fundamentalmente ferrita con fase sigma en el límite de grano.

5. Referencias

- [1] Chih-Chun Hsieh and Weite Wu. Overview of intermetallic sigma. *ISRN Metallurgy*, 2012:1–16, 2012.
- [2] Mattias Calmunger, Guocai Chai, Sten Johansson, and Johan Moverare. Influence of high temperature ageing on the toughness of advanced heat resistant materials. In *13th International Conference on Fracture (ICF13)*, pages 1–8, Beijing, China, 2013.
- [3] Franklin Acevedo and Laura Sáenz. Estudio de la fragilización de un acero inoxidable austenítico aisi 304h con 15 años de servicio expuesto a elevada temperatura. *DYNA - Ingeniería e Industria*, 93(4):428–434, 2018.
- [4] ASTM. ASTM E 23, Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials, 2014.
- [5] ASTM. ASTM E 407-07, Standard practice for microetching metals and alloys, 2011.
- [6] Jorge L. Hau and Antonio Seijas. Sigma phase embrittlement of stainless steel in FCC service. In *CORROSION NACExpo 2006 61st Annual Conference & Exposition*, number 06578, pages 2–22. NACE International, 2006.
- [7] D. Villalobos, A. Albiter, and C. Maldonado. Microstructural changes in SAF 2507 superduplex stainless steel produced by thermal cycle. *Revista Matéria*, 14(3):1061–1069, 2009.

Study of the useful life of a submerged cutting tool to a cryogenic treatment in the machining of parts of steel AISI 1045.

Luis Sidorovas^{*,a}, Ron Francisco^b, Ivan Ramones^b.

^aCentro de Investigación de Materiales CIM, Facultad de Ingeniería Universidad de Carabobo.

^bEscuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo.

Abstract.- The effect of the cryogenic thermal treatment with Liquid Nitrogen at -194°C was studied in the useful life of a cutting tool (VUHC) T-2000. Starting from the theoretical foundation, that the cryogenic thermal treatment improves the mechanical properties of hardness, maximum resistance and impact resistance of the material; with a slight decrease in the tenacity of impact, negligible before the improvements produced to the HC. The methodology is to perform the machining tests on the AISI 1045 steel specimens with a diameter of 2 inches. With a HC of T-2000 fast steel until reaching the criterion of wear in all possible arrangements to determine the VUHC according to ISO 3685- 1993. The results showed how the mechanical properties of the HC are improved with a cryogenic treatment. There was a prolongation of the VUHC in HC that previously had a cryogenic thermal treatment in relation to HC without treatment. In conclusion, the results are consistent with the wear theory of the HC and also showed an improvement in the mechanical properties of the HC where increases were achieved up to four times of the VUHC with a cryogenic thermal treatment.

Keywords: thermal treatment; cryogenics; useful life; machining.

Estudio de la vida útil de una herramienta de corte sometida a un tratamiento criogénico en el mecanizado de piezas de acero AISI 1045

Resumen.- Se estudió el efecto del tratamiento térmico criogénico con Nitrógeno Líquido a -194°C , en la vida útil de una herramienta de corte (VUHC) T-2000. Partiendo del fundamento teórico, de que el tratamiento térmico criogénico mejora las propiedades mecánicas de dureza, resistencia máxima y resistencia al impacto del material; con una leve disminución en la tenacidad de impacto, despreciable ante las mejoras producidas a la HC. La metodología para realizar los ensayos de mecanizado a las probetas del acero AISI 1045 con un diámetro de 2 pulgadas. Con una HC de acero rápido T-2000 hasta alcanzar el criterio de desgaste en todos los arreglos posibles para determinar la VUHC según la Norma ISO 3685- 1993. Los resultados demostraron como se mejoran las propiedades mecánicas de la HC con un tratamiento criogénico. Se evidenció una prolongación de la VUHC en la HC que tenían previamente un tratamiento térmico criogénico en relación con las HC sin tratamiento. Como conclusión los resultados son consistentes con la teoría de desgaste de las HC y además se evidenció una mejora en las propiedades mecánicas de la HC donde se lograron aumentos hasta de cuatro veces la VUHC con un tratamiento térmico criogénico.

Palabras claves: tratamiento térmico; criogenia; vida útil; mecanizado.

Recibido: julio 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción

Actualmente es importante no sólo el uso racional de los recursos en los procesos de producción, donde se relacionan los costos

de operación con la competitividad, eficiencia, productividad y estos factores inciden en la eficacia y en uso de una manufactura de calidad y oportunidad. En los procesos de fabricación de piezas y partes por un proceso de mecanizado en tornos, donde la vida útil de la herramienta de corte (VUHC) incide directamente en los costos de estos procesos de mecanizado. La presente investigación se basa en el estudio de la influencia en la VUHC de un acero extra rápido (HSS, T-2000), al ser sometida a un tratamiento térmico criogénico en

* Autor para correspondencia:

Correo-e:lsidorovas@gmail.com (Luis Sidorovas)

el mecanizado de piezas de acero AISI 1045, el cual ofrece ventajas de prolongar su vida útil y por consiguiente se puede garantizar menores costos en procesos de fabricación de elementos y piezas mecánicas, con un menor esfuerzo del operario al mejorar las condiciones del corte, influyentes entre otros en el proceso industrial.

Al revisar las investigaciones sobre el efecto de un tratamiento térmico criogénico, con el cual se mejoran las propiedades de resistencia al desgaste, abrasión y dureza de la HC utilizada en el proceso de mecanizado, se pudo obtener evidencia sustentable al comparar los resultados de los ensayos experimentales utilizando una HC con recubrimiento de cobalto sin tratamiento térmico criogénico (STTC) y otra igual pero con un tratamiento térmico criogénico (CTTC), por lo que al comparar los resultados, permitirá interpretarlos para realizar la discusión de donde se construirán las conclusiones de la investigación al observar y analizar el comportamiento de la HC en el proceso de mecanizado según la Norma ISO 3685. 93 [1]. Los ensayos de VUHC se realizaron en un taller metalmecánico, con un torno paralelo donde se obtuvieron los datos sobre la VUHC sin y con tratamiento térmico criogénico.

De tal modo que el presente trabajo estuvo orientado a contribuir con la optimización de procesos de mecanizado, debido a que el tiempo de mecanizado guarda una relación directa con el costo de producción, la VUHC es un parámetro importante al momento de determinar el costo del proceso, hoy en día difícil de mantener y obtener en óptimas condiciones. Así como también un aporte significativo a las teorías de las propiedades de los materiales, como mejorarlos al comportamiento y desgaste de las HC de aceros extra rápidos (HSS).

2. Metodología o Desarrollo de la Investigación

Para el estudio se utilizó un acero al carbono AISI 1045, la composición química del material se muestra en la Tabla 1, en barras de 2 pulgadas de diámetro y 3 metros de longitud.

El objetivo principal fue evaluar el efecto de un tratamiento térmico criogénico en la vida útil

Tabla 1: Propiedades químicas del acero al carbono AISI 1045.

	Porcentaje de cada elemento				
	C	S	P	Si	Mn
Mínimo	0,43	---	---	0,15	0,60
Máximo	0,50	0,35	0,040	0,35	0,90

de una herramienta de corte (VUHC) para ser utilizada en el mecanizado de piezas de acero AISI 1045. Según Groover define la VUHC es el periodo de tiempo de corte en el cual se puede utilizar la herramienta de corte en operación hasta que falla [2]. Previamente se le realizó un tratamiento térmico criogénico a la HC para mejorar las propiedades de resistencia al desgaste, a la abrasión y dureza del material de la herramienta de corte [3].

Para evaluar la VUHC fue preciso realizar una serie de procedimientos los cuales se describen a continuación.

a.1 Se realizó una investigación bibliográfica y documental sobre la VUHC, para establecer los parámetros del proceso experimental.

a.2 Adquisición del material a ensayar. Se considero un acero AISI 1045 por su disponibilidad, costo y propiedades.

a.3 Los ensayos de vida útil se realizaron en un torno paralelo marca “VOEST”. Con una longitud de bancada de 3,5 metros, un ancho de 1,5 metros, una altura de 1,7 metros y un peso de 7000 kg, mediante un proceso de manufactura en el cual se usa una HC para remover material de una pieza de trabajo: La acción de corte involucra la deformación cortante del material de trabajo para formar la viruta, que produce la geometría final, las dimensiones y el acabado de la pieza [2].

a.4 Se hizo una revisión general del estado del Torno. Después se realizó una prueba piloto para establecer los parámetros adecuados para el ensayo de VUHC. Esta prueba piloto consistió en torneear mediante un proceso de cilindrado la pieza de acero AISI 1045 durante un intervalo de 10 minutos y luego para medir el desbaste de Flanco (V_B), se requiere desmontar la HC para observarla en un Perfilómetro marca MITUTOYO, modelo PJ2500, con aumento de 20X a 50 X. Este procedimiento

se realizó tantas veces como fue necesario hasta alcanzar el criterio de desgaste de flanco de la HC T-2000 en condiciones originales. Posteriormente se realizan los ensayos de mecanizados con una HC del mismo material pero con un tratamiento térmico criogénico adicional para determinar la VUHC con tratamiento criogénico y comparar los dos resultados hallados.

a.5 Con los resultados anteriores se determinan los parámetros de corte definitivos: velocidad de corte (V_c), avance (f) y profundidad de corte (d) que se usaron en los diferentes ensayos de VUHC. Se realizó un ensayo preliminar de VUHC para establecer una referencia general del tiempo de duración de la HC.

a.6 Se inspeccionó el estado de la HC de acero extra rápido T-2000, con ángulos de: incidencia (α): 5 grados, filo o talla (β): 73 grados y ataque (γ): 12 grados, cuyos valores estándares son asignados para el mecanizado de acero al carbono, este procedimiento se efectuó antes del inicio de cada prueba, lo cual sirvió de referencia en posteriores mediciones del desgaste de flanco (V_B), debido a que se hizo a partir del filo original de corte.

a.7 Se realizaron los mecanizados con los valores previamente asignados de los parámetros de corte establecidos, se asignaron valores iniciales al experimento tomando en cuenta el criterio de desgaste de la HC previamente establecido. Se desarrolló el procedimiento experimental del mecanizado de las piezas de acero AISI 1045 para el caso con una HC con recubrimiento de cobalto en su estado original y en el otro caso con tratamiento térmico criogénico en el mecanizado de acero 1045.

a.8 Durante el procedimiento experimental del mecanizado de las piezas se llevó a cabo la respectiva tabulación de resultados del ensayo, a través de los datos arrojados por el experimento.

a.9 Al disponer de los resultados de los ensayos de VUHC para el caso de la herramienta de corte en estado original y de la herramienta de corte con tratamiento térmico criogénico se realizó la comparación de los mismos para interpretar y analizar estos resultados obtenidos en el ensayo VUHC.

a.10 Las conclusiones se forman del proceso de comparar, interpretar, discutir y analizar los resultados obtenidos del estudio.

3. Análisis y Discusión de los Resultados

Inicialmente se consideró un criterio de desgaste de 0,3 mm [4], con tres niveles de velocidades: $V_{c1} = 26,394$ m/min; $V_{c2} = 36,380$ m/min y $V_{c3} = 38,380$ m/min. Además de un avance de la HC ($f = 0,08$ mm/rev) y una profundidad de corte ($d = 1,5$ mm). Con estos parámetros se realizó el ensayo de mecanizado con f y d constantes para cada nivel de velocidad de corte V_c y se obtuvieron los siguiente datos que se registran en la Tabla 2. Desde la cual se parte para graficar los datos y obtener las gráficas de la Figura 1.

Tabla 2: Desgaste en función de la velocidad de corte y el tiempo para $f = 0,08$ mm/rev y $d = 1,5$ mm.

Tiempo (min)	Velocidad (m/min)		
	26,394	36,380	38,902
0	0,0	0,0	0,0
10	0,09	0,145	0,208
20	0,11	0,239	0,369
30	0,19	0,364	---
40	0,27	---	---
50	0,338	---	---

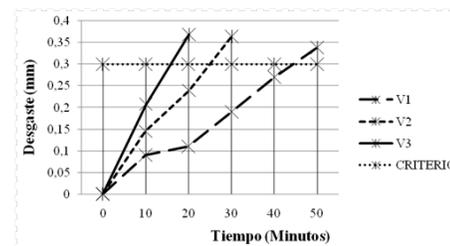


Figura 1: Desgaste en función de la Velocidad de Corte ($f = 0,08$ mm/rev y $d = 1,5$ mm).

Se observa en la Figura 1 que para una $V_c = 26,394$ m/min, el criterio de desgaste se alcanza a los 45 minutos por lo que la VUHC tiene un tiempo de 45 minutos de duración. En el caso de una $V_c = 36,380$ m/min, el criterio de desgaste se alcanza a los 25 minutos por lo que la VUHC es de 25

minutos de duración. Y en el último caso una $V_c = 38,902$ m/min, el criterio de desgaste se alcanza a los 16 minutos por lo que la VUHC tiene un tiempo de 16 minutos de duración.

Esto es consistente con los fundamentos teóricos [5, 6, 4] que establecen que al disminuirla velocidad de corte se incrementa la VUHC y al aumentar la velocidad de corte se disminuye la VUHC [2]. Donde se observó que al aumentar la velocidad de corte en el proceso de mecanizado se evidenció una disminución proporcional de la VUHC relacionada con la velocidad de corte, en este caso disminuye de 45 a 25 y luego hasta 16 minutos.

Luego se realizó el mismo procedimiento para todas las combinaciones posibles, fijando la velocidad de corte y variando la profundidad de corte $d = 1,5$ mm; $d = 2,5$ mm y $d = 2,5$ mm. De donde se obtuvieron las siguientes curvas que se representaron en la siguiente Figura 2.

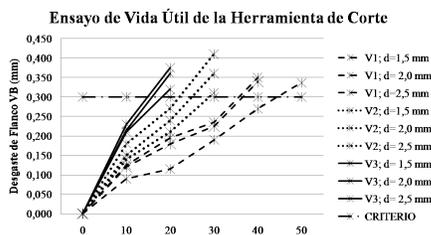


Figura 2: Ensayo de la vida útil de la herramienta de corte.

En la Figura 2 las diferentes curvas para las diferentes combinaciones de las variables se comprobó el efecto de la velocidad de corte (V_c) en el proceso de mecanizado donde al aumentar la V_c disminuye proporcionalmente la VUHC. Así como también en la medida que aumenta la profundidad de corte también disminuye la VUHC. Al mismo tiempo se observó que al aumentar el avance en los mecanizados también se evidencia una disminución de la VUHC en los ensayos. En general este comportamiento es consistente con los fundamentos teóricos relacionados con la vida útil de una herramienta de corte de aceros rápidos T-2000 durante el proceso de mecanizado.

Considerando que la VUHC se determina tomando los puntos de intersección entre el criterio de desgaste y las diferentes curvas de las

velocidades presentes en cada gráfico, según las condiciones de las mismas.

De los puntos de intersección de la Figura 1 gráfico desgaste vs. tiempo, para $f = 0,08$ mm/rev y $d = 1,5$ mm se obtuvo que para $V_1 = 26,394$ m/min el valor de $T_1 = 45$ min y para $V_3 = 38,902$ m/min el valor de $T_3 = 16$ min.

Cálculos tipo para n y C , valores clave en la determinación de la ecuación de Taylor.

$$n = \frac{(\ln(V_3) - \ln(V_1))}{(\ln(T_1) - \ln(T_3))} = 0,375$$

Como la ecuación de Taylor [4] dice que

$$VT^n = C$$

Sustituyendo, se obtiene la constante C .

$$C = 110,070$$

Ahora bien, construyendo la ecuación de Taylor:

$$VT^{0,375n} = 110,07$$

Este proceso se realizó para cada una de las operaciones de mecanizado, de donde se obtuvo la siguiente Tabla 3 de valores de C y n .

Tabla 3: Valores de “ n ” y “ C ” para cada Variable.

n	C	f (mm/rev)	d (mm)
0,383	166,024	0,08	1,50
0,463	224,091	0,08	2,00
0,583	353,527	0,08	2,50
0,280	112,160	0,12	1,50
0,458	219,976	0,12	2,00
0,512	270,000	0,12	2,50
1,044	2021,048	0,16	1,50
0,458	237,749	0,16	2,00
0,560	323,374	0,16	2,50

3.1. VUHC con tratamiento térmico criogénico

En el ensayo de la VUHC se hicieron dos pruebas pilotos para estimar el tiempo de VUHC con parámetros de corte promedios (V_c , f y d). Para realizar el mecanizado hasta el criterio de la norma 0,3 mm. Se observó que al determinar la VUHC, esta se manifestó con un alto valor

con relación a la HC sin tratamiento térmico criogénico, siendo este uno de los hallazgos más importantes de la investigación. Este tiempo de mecanizado de la pieza para alcanzar el criterio de VUHC en el proceso (ver Figuras 3 y 4) implica un proceso largo, por lo que en función de los costos implícitos y de la disponibilidad del Torno. Se analizó la situación y se determinó que como el comportamiento de la HC es aceptable y consistente con los fundamentos teóricos. Se decidió disminuir el criterio de desgaste de flanco de 0,30 mm a 0,15 mm, con lo cual se asumirá esto como un criterio más exigente para un tipo de ejes especiales que permitirá desarrollar los ensayos de VUHC en un tiempo considerable y dentro de las expectativas de la investigación, así como de la disponibilidad de recursos económicos de los investigadores.

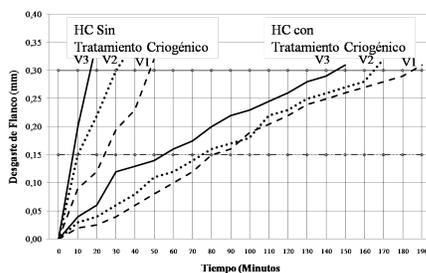


Figura 3: Ensayo de VUHC (S/TTC) y (C/TTC).

En la gráfica de la Figura 3 se puede ver cómo influye el tratamiento térmico de criogenia en las propiedades mecánicas de tenacidad, dureza y desgaste, esto debido a que para una HC sin tratamiento térmico de criogenia la VUHC fue de aproximadamente:

VUHC = 48 min	$V_{c1} = 26,394$ m/min
VUHC = 25 min	$V_{c2} = 36,380$ m/min
VUHC = 15 min	$V_{c3} = 38,380$ m/min

Y para la HC con tratamiento térmico de criogenia la VUHC fue de aproximadamente:

VUHC = 180 min	$V_{c1} = 26,394$ m/min
VUHC = 165 min	$V_{c2} = 36,380$ m/min
VUHC = 150 min	$V_{c3} = 38,380$ m/min

Donde se revela que para la V_{c1} el tratamiento térmico criogénico originó un rendimiento de 3,75

veces el tiempo de mecanizado VUHC. En el caso de la V_{c2} se el rendimiento fue 6,6 veces el tiempo de mecanizado VUHC. Y para el caso de la V_{c3} el incremento fue de 10 veces el tiempo de mecanizado VUHC.

Esto demostró que el tratamiento térmico mejora notablemente las propiedades de dureza, tenacidad y resistencia al desgaste del material (HC), con lo que al aumentar el tiempo de mecanizado con el aumento de la VUHC se pueden fabricar más piezas con la misma HC de corte lo que incide directamente en los costos de producción.

En la Figura 4 se evidencia la diferencia entre una HC en su estado natural sin tratamiento térmico criogénico, donde en la gráfica le corresponde un valor de la VUHC = 45 minutos aproximadamente contra de la que tiene tratamiento térmico criogénico donde se observó una VUHC de alrededor de 180 minutos, que representa un aumento en la VUHC de cuatro veces más para la herramienta con tratamiento térmico.



Figura 4: Ensayo de VUHC (S/T) y (C/T).

Para la evaluación de la VUHC se mecanizó la probeta (eje de acero AISI 1045) y se obtuvieron los siguiente resultados al alcanzar el criterio asumido de desgaste de flanco de 0,150 mm, estos resultados se presentan en las gráficas de las velocidades $V_{c1}=26,394$ m/min; $V_{c2} = 36,380$ m/min y $V_{c3} =38,902$ m/min respectivamente para avances de $f = 0,08$ mm/rev; $f = 0,12$ mm/rev y $f = 0,16$ mm/rev y para profundidades de pasadas $d = 1,5$ mm; $d = 2,0$ mm y $d = 2,5$ mm . En las Figuras 5, 6 y 7 se presentan las curvas del desgaste de flanco para el avance fijo de $f = 0,08$ mm/rev, con profundidades de corte de $d = 1,5$ mm; $d = 2,0$ mm y $d = 2,5$ mm respectivamente.

En las curvas de las Figuras 5, 6 y 7 se apreció como disminuye la VUHC al aumentar la velocidad

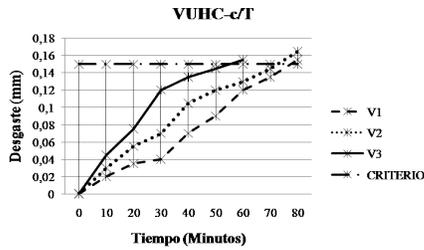


Figura 5: Desgaste de flanco vs tiempo [$f = 0,08$ mm/rev, $d = 1,5$ mm].

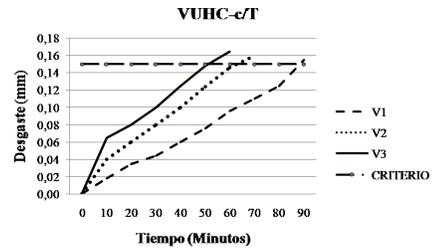


Figura 8: Desgaste de flanco vs tiempo [$f = 0,12$ mm/rev, $d = 1,5$ mm].

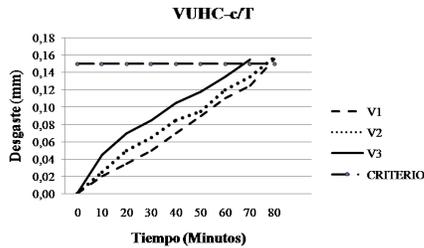


Figura 6: Desgaste de flanco vs tiempo [$f = 0,08$ mm/rev, $d = 2,0$ mm].

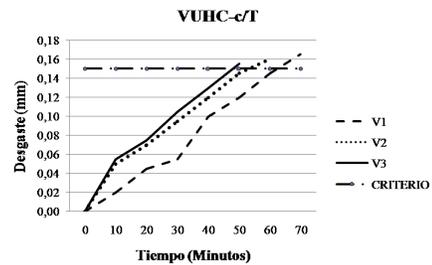


Figura 9: Desgaste de flanco vs tiempo [$f = 0,12$ mm/rev, $d = 2,0$ mm].

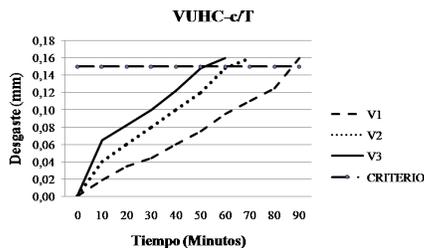


Figura 7: Desgaste de flanco vs tiempo [$f = 0,08$ mm/rev, $d = 2,5$ mm].

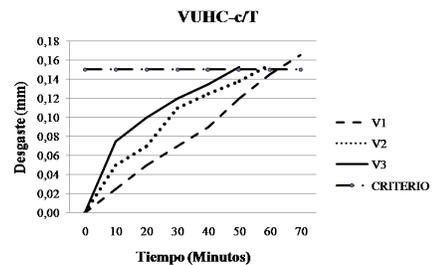


Figura 10: Desgaste de flanco vs tiempo [$f = 0,12$ mm/rev, $d = 2,5$ mm].

de corte de $V_{c1}=26,394$ m/min; $V_{c2} = 36,380$ m/min y $V_{c3} =38,902$ m/min con relación a las profundidades de corte de $d = 1,5$ mm; $d = 2,0$ mm y $d = 2,5$ mm, esto es consistente con el comportamiento de la HC y se observó que la VUHC es más extensa con relación a la HC en su estado original, esto con seguridad es porque el tratamiento criogénico mejoró las condiciones del material.

En las Figuras 8, 9 y 10 se presentan las curvas del desgaste de flanco para el avance fijo de $f = 0,12$ mm/rev, con profundidades de corte de $d = 1,5$ mm; $d = 2,0$ mm y $d = 2,5$ mm respectivamente.

En las curvas de las Figuras 8, 9 y 10 se consideró como la VUHC se reduce al aumentar la velocidad

de corte de $V_{c1} = 26,394$ m/min; $V_{c2} = 36,380$ m/min y $V_{c3} = 38,902$ m/min en cada uno de las diferentes profundidades de corte $d = 1,5$ mm; $d = 2,0$ mm y $d = 2,5$ mm, esto es consistente con el comportamiento de la HC y se observó que la VUHC de la HC se incrementa cuando se aplica previamente un tratamiento térmico de criogenia con referencia a una HC sin ningún tratamiento. Por lo que se establece la condición mejorada del material de la HC con el tratamiento criogénico.

En las Figuras 11, 12 y 13 se presentan las curvas del desgaste de flanco para el avance fijo de $f = 0,16$ mm/rev, con profundidades de corte de $d = 1,5$; $d = 2,0$ y $d = 2,5$ mm respectivamente.

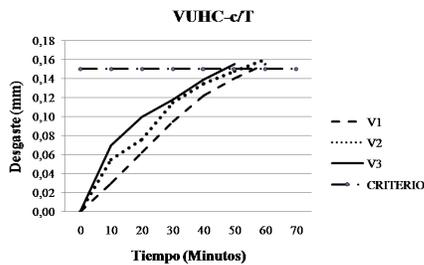


Figura 11: Desgaste de flanco vs tiempo [$f = 0,16$ mm/rev, $d = 1,5$ mm].

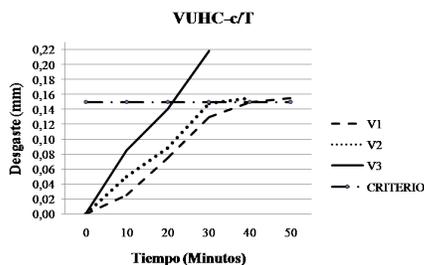


Figura 12: Desgaste de flanco vs tiempo [$f = 0,16$ mm/rev, $d = 2,0$ mm].

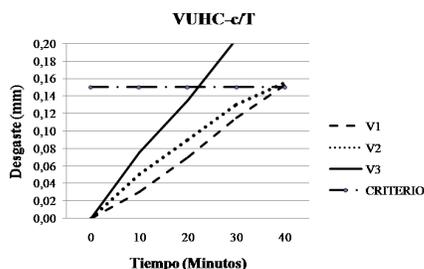


Figura 13: Desgaste de flanco vs tiempo [$f = 0,16$ mm/rev, $d = 2,5$ mm].

En las curvas de las Figuras 11, 12 y 13 se evidenció la reducción de la VUHC con el aumento de la velocidad de corte de $V_{c1} = 26,394$ m/min; $V_{c2} = 36,380$ m/min y $V_{c3} = 38,902$ m/min con relación a las profundidades de corte de $d = 1,5$ mm; $d = 2,0$ mm y $d = 2,5$ mm, esto además de estar en consonancia con el comportamiento de la HC y se destaca la condición mejorada del material de la HC con el tratamiento criogénico por lo que se incrementa la VUHC.

El tiempo de la VUHC en función de los parámetros que influyen de manera directa en su durabilidad, sumados a la interpretación de estos

resultados obtenidos de los respectivos ensayos de mecanizado hasta alcanzar el criterio de desgaste de flanco establecido por la norma ISO 3685-1993 de 0,3 mm y del criterio asumido de 0,150 mm.

Las curvas de las gráficas arrojan diferencias pero en la medida que el desgaste de flanco fue haciéndose más grande paulatinamente hasta alcanzar el criterio establecido.

Cuando se estableció el criterio de 0,150 mm se evidenció un comportamiento similar de la VUHC similar al del criterio de la norma 0,300 mm, donde se observó una pendiente inclinada lo que indicó un desgaste acelerado, se estableció que a medida que los parámetros de corte aumentan, el tiempo de VUHC decrece paulatinamente.

El criterio de desgaste para $f = 0,16$ mm/rev y $d = 2,5$ mm y $N = 250$ RPM que se consideró una condición extrema para la HC que no tenía tratamiento térmico criogénico se logró a los 20 minutos aproximadamente, mientras que en la HC con tratamiento criogénico se consiguió alrededor de los 50 minutos. De la misma forma en las condiciones más leves del ensayo para $f = 0,08$ mm/rev y de $d = 1,5$ mm se logró el criterio de desgaste a los 50 minutos y en caso de la HC con tratamiento criogénico este tiempo de VUHC se extendió hasta alrededor de los 190 mm, con lo que se demostró las mejoras inducidas en el tratamiento criogénico, donde la austenita retenida del temple convencional se transforma en martensita, usando una escala Rockwell C (HRC), siendo ese aumento el 1,42 de dureza con respecto a la HC sin tratamiento. Mejora su dureza y reduce la posibilidad de fractura y deformación, así como absorbe menos energía en impacto, como consecuencia disminuye su ductilidad y la posibilidad de grietas también disminuye [1].

Según concluye Rojas et al, 2016 en su investigación el aumento de la resistencia al desgaste abrasivo puede ser explicado por la presencia de una estructura formada por ferrita que se deforma antes de ser removida y martensita que es muy dura mostrando las ventajas de trabajar con este tipo de aceros. El tratamiento criogénico refina el grano y se forman micro carburos brindándole al material mayor resistencia al desgaste [7], esta conclusión coincide la presente

investigación y se refleja en el comportamiento favorable de la HC con el tratamiento térmico criogénico donde el efecto del tratamiento mejoró varias veces el tiempo de mecanizado aumentando la VUHC más de cuatro veces con relación a la HC en su condición original sin tratamiento térmico criogénico.

En la presente investigación se demostró el incremento en la VUHC debido a la mejora en las propiedades del material de la herramienta de corte T-2000 por el tratamiento térmico criogénico al que fue sometido, por lo que se coincide con la conclusión de Trillo et al en su investigación cuando expresa “Que en general, el tratamiento criogénico mejora los valores de dureza y resistencia frente al desgaste de los aceros DIN 1.3243 y 1.3294”. Esta variación probablemente está asociada a la transformación de la austenita retenida en martensita y en menor medida a la precipitación de carburos de muy pequeño tamaño que ocurre a temperaturas criogénicas (-196 °C) [8].

4. Conclusiones

La aseveración de Morales y Sidorovas, 2014, según la cual el tratamiento térmico criogénico al sumergir las probetas en Nitrógeno líquido a una temperatura criogénica de -196 °C mejora notablemente las propiedades de dureza, tenacidad y resistencia a la tensión, así como la resistencia al desgaste y la deformación en las herramientas de corte, se evidenció al obtener mecanizados de más de cuatro veces el tiempo de duración en la VUHC.

Se estableció un método para el estudio de la maquinabilidad del acero AISI 1045 en función de la VUHC, llevando el criterio de desgaste de flanco hasta un criterio asumido de 0,150 mm partir de la Norma ISO 3685.

Se obtuvieron los valores de C y K para establecer la ecuación de Taylor en el mecanizado del Acero AISI 1045 con herramientas de corte sin tratamiento.

Se constató el incremento en el tiempo de mecanizado con una herramienta con tratamiento criogénico donde se estableció un tiempo de mecanizado cercano a los 190 minutos en

comparación con una herramienta de corte sin tratamiento con un tiempo de mecanizado de 45 minutos, lo que representó un incremento en la vida útil de la herramienta de corte con tratamiento térmico criogénico de más de cuatro veces.

Se determinó que mientras más tiempo de mecanizado (debido al aumento de la VUHC) se revela como un menor tiempo de cambio de herramientas y esto representa un mayor aprovechamiento del recurso tiempo del mecanizado.

La variable más influyente fue la velocidad de corte, la cual incide directamente en la VUHC, seguido de la profundidad de corte y el avance.

Se estipuló un incremento en los costos de 151 % mayor para la herramienta de corte sin tratamiento térmico criogénico en comparación con la herramienta de corte tratada criogénicamente, por lo que se justifica implementar esta técnica para mejorar el acero AISI 1045.

Como una recomendación concluyente se sugiere realizar el ensayo con una mayor cantidad de probetas para establecer un nivel de confiabilidad mayor.

5. Referencias

- [1] ISO. ISO 3685:1993, Tool-life testing with single-point turning tools, 1993.
- [2] Mikell P. Groover. *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas*. Pearson Educación, 1997.
- [3] Joan Morales and Luís F. Sidorovas. Influencia de un tratamiento criogénico en las propiedades mecánicas de un acero para herramientas AISI T-2000. *Revista Ingeniería UC*, 21(3):24-32, 2014.
- [4] Juan C. Pereira. Procesos de fabricación por arranque de viruta. Trabajo de Ascenso, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2004.
- [5] Steve F. Krar and Albert F. Check. *Tecnología de las máquinas herramienta*. S.A. Marcombo, 2003.
- [6] Serope Kalpakjian. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Pearson Educación, México, 5 edition, 2008.
- [7] María Angélica Vacca García and Miguel Leonardo Zabala Ortiz. Influencia de los tratamientos a temperaturas intercríticas IHT y tratamientos criogénicos DC y un posterior revenido de 15, 30 y 45 minutos a la resistencia al desgaste abrasivo de un acero AISI/SAE 1045. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería, Universidad Libre, Colombia, 2016.
- [8] S. Trillo, G. Castro, A. Fernández-Vicente, and P. Vázquez. Efecto del tratamiento criogénico en las

propiedades de dos aceros de herramientas para trabajo en frío (DIN 1.3243 y DIN 1.3294). *Trater Press*, (17):25–32, 2010.

Review: Piezoelectric sensors applications in the detection of Contaminants in food

Cristina De Sousa^a, Lisbeth Manganiello^{*,b}

^aDepartamento de Química Tecnológica, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

^bCentro de Investigaciones Químicas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

Abstract.- This paper presents a review on piezoelectric sensors, specifically quartz crystal microbalances (QCM) and the application of these sensors, mainly to the food industry. In this area, the qualitative and quantitative analysis has been strengthened by the development of powerful instrumental analysis techniques; however, the cumbersome procedures, the long analysis times and the high technological costs, call attention to propose innovative strategies parallel to the existing techniques. Sensors are tools that have mechanisms for the analysis of food composition, residues of agrochemicals, toxins, the presence of pathogens, the presence of genetically modified organisms, process control and environmental contaminants, among others, in real time.

Keywords: sensors; piezoelectric; quartz crystal microbalance (QCM); food; contaminants.

Estado del Arte: Aplicaciones de los sensores piezoeléctricos en la detección de elementos contaminates en alimentos

Resumen.- Este trabajo expone una revisión sobre los sensores piezoeléctricos, específicamente de las microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM) y la aplicación de dichos sensores, principalmente a la industria alimentaria. En esta área, el análisis cualitativo y cuantitativo ha sido fortalecido por el desarrollo de potentes técnicas instrumentales de análisis; sin embargo, motivado a lo engorroso de los procedimientos, los largos tiempos de análisis y los altos costos tecnológicos, llaman la atención para plantear estrategias innovadoras paralelas a las técnicas existentes. Los sensores son herramientas que disponen de mecanismos para el análisis de la composición de los alimentos, residuos de agroquímicos, toxinas, presencia de patógenos, presencia de organismos genéticamente modificados, control de procesos y contaminantes ambientales, entre otros, en tiempo real.

Palabras claves: sensores; piezoeléctrico; microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM); alimentos; contaminantes.

Recibido: septiembre 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción

Uno de los principales objetivos de la Química Analítica Moderna es la determinación selectiva de los analitos a bajos niveles de concentración y en presencia de sustancias que producen interferencia. Los considerables avances acontecidos en la instrumentación analítica han dado lugar a una mejora en la selectividad, incluso en el análisis de trazas, debido al desarrollo de técnicas tales como: cromatografía de gases, HPLC, espectrometría de

masas, entre otras; pero son técnicas de elevado costo y en general requieren del tratamiento previo de la muestra. El desarrollo de sistemas de sensores altamente sensibles, específicos y resistentes a las condiciones donde serán empleados constituye un tópico de gran interés de investigación en las últimas dos décadas. Este interés está fundamentado por la necesidad vigente de contar con sistemas analíticos confiables de respuesta rápida para la cuantificación de determinados elementos y compuestos en diversas áreas, tales como biología, medicina, procesos industriales, contaminación ambiental, entre otros [1].

Los sensores químicos se presentan como una herramienta de alta utilidad en el diseño de sistemas de control y monitoreo, ya que

*Autor para correspondencia: L. Manganiello lmanganiello@uc.edu.ve

pueden ser colocados en el sitio donde se está produciendo el evento, generando lecturas a tiempo real permitiendo de esta manera una evaluación inmediata de la problemática existente. Los sensores químicos basados en transductores piezoeléctricos, electroquímicos y ópticos, permiten interesantes arreglos analíticos para el desarrollo de soluciones efectivas en el ámbito de la ingeniería ambiental, alimenticia, farmacéutica, entre otras [2].

Los sistemas de detección piezoeléctrica fundamentan su funcionamiento en la propiedad que presentan determinados materiales de polarizarse eléctricamente cuando son deformados por la acción de una fuerza. Esta polarización genera un campo eléctrico en la superficie que puede usarse para transformar la energía mecánica en energía eléctrica. A su vez, el efecto puede revertirse, de tal forma que aplicando un campo eléctrico a un material piezoeléctrico éste se deforma [3].

Los sensores piezoeléctricos, comúnmente llamados, microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM, por sus siglas en inglés) con electrodos de oro, son usados para el estudio de interacciones moleculares y el desarrollo de sistemas de sensores para la aplicación en diferentes áreas de investigación, tales como: alimenticia, médica, ambiental, entre otras. La operación de una QCM se basa en el efecto piezoeléctrico, en el cual un sensor de cristal de cuarzo es inducido a vibrar mecánicamente a una frecuencia de resonancia específica, a través de la aplicación de un campo eléctrico alternado a los electrodos metálicos. Una frecuencia de resonancia del cristal es proporcional a la masa dislocada en la vibración, y consecuentemente a la variación de masa en la superficie del sensor [4]. En este mismo orden de ideas, cabe señalar que los sensores químicos, basados en las microbalanzas de cristal de cuarzo, son dispositivos que transforman una información química en una señal analítica útil. Estos sensores pueden dar información de las concentraciones de las especies con las cuales están en contacto y tienen la ventaja que poseen una alta sensibilidad y bajos costos de instrumentación [5].

Relacionando lo anteriormente expuesto con el área de interés, cabe señalar, que la industria de alimentos, bebidas y afines requiere métodos

analíticos para el aseguramiento de la calidad fisicoquímica, microbiológica, bromatológica, sensorial y la estabilidad de materias primas, procesos y productos terminados. Estos métodos deben brindar datos en tiempo real, que permitan ejercer control y trazabilidad de cada uno de los procesos implicados y que garanticen seguridad e inocuidad de los productos alimenticios. Los métodos analíticos tradicionales implican determinaciones gravimétricas, volumétricas y colorimétricas con niveles de sensibilidad limitados para la determinación de trazas, y con poca especificidad. Aunque los métodos cromatográficos y espectrométricos constituyen herramientas robustas, reproducibles y con capacidad de alcanzar niveles altos niveles de detección, son costosos e implican tratamientos muy exhaustivos de la muestra. Los sensores bio-químicos, son dispositivos analíticos conformados por un elemento biológico o químico de reconocimiento asociado a un mecanismo de detección e interpretación de la señal obtenida de la interacción entre el analito y el dispositivo analítico, constituyéndose en una herramienta para inspeccionar la calidad y los procesos con un panorama prometedor con respecto a los métodos tradicionales, en cuanto a especificidad, sencillez, respuesta clara y real [6].

En este mismo orden de ideas, cabe mencionar que la detección y monitoreo de contaminantes, tales como, compuestos químicos, las toxinas y los patógenos en los alimentos son importantes para la salud humana. Los contaminantes pueden provenir de una vasta variedad de fuentes, tales como el uso inapropiado de medicamentos veterinarios y pesticidas, la formación de micotoxinas y toxinas marinas, y contaminación bacteriana. Los contaminantes, tales como patógenos, toxinas, pesticidas, y los antibióticos contribuyen a estos problemas de contaminación. La detección y el monitoreo de estas moléculas en los alimentos se puede hacer por métodos analíticos convencionales, pero requieren mucho tiempo, son costosos y requieren especialización de personas; sin embargo, los sensores son detectores baratos, rápidos y portátiles que proporcionan análisis in situ y en tiempo real y sin dificultad en la preparación de la muestra [7].

2. Antecedentes

Lamuta *et al.* [8], en su investigación expresan que hasta el 2016 ha sido diseñado un gran número de materiales inteligentes, desarrollados y aplicados a una variedad de dispositivos en las áreas de biomédica y electromecánica. Los materiales piezoeléctricos han tenido gran atención debido a su impacto tecnológico, y los más comúnmente usados son titanato zirconato de plomo, un piezoeléctrico o piezocerámico conocido como PZT, así como también, polímeros piezoeléctricos a base de poli fluoruro de vinilideno (PVDF). El efecto piezoeléctrico de PZT se debe a la deformación elástica de su estructura cristalina no centro simétrica, mientras que en los PVDF se debe a su estructura molecular y orientación. También existen los materiales piezoeléctricos naturales, los cuales son: turmalina, cuarzo, topacio, azúcar de caña y sal de Rochelle.

Lal y Tiwari [9] presentan un sensor químico con diferentes porcentajes en peso de películas poliméricas cubiertas o impregnadas con nano arcilla para modificar el cristal piezoeléctrico para la detección de productos químicos tóxicos en diferentes entornos o ambientes. Las microestructuras de la película recubierta sobre el cristal de cuarzo obtenidas por la técnica de evaporación del solvente se evaluaron utilizando Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Dichos materiales de interfaz con nano arcilla fueron estudiados para diferentes aplicaciones.

Cabe destacar, que en los últimos años, la tecnología ha avanzado mucho en el campo de la nanotecnología lo que facilita el desarrollo de varios dispositivos de detección electrónicos para el control de los gases presentes en el medio ambiente. Los sensores de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) son sensores de masa altamente precisos para la detección de analitos en fases gaseosas y líquidas, incluida la detección de sustancias químicas y biológicas como agentes de guerra. Su principio de detección es la variación de la frecuencia de un cristal circuito oscilador basado en la deposición de masa en el cristal.

Manganiello [10] desarrolló sistemas analíticos

de respuesta rápida (screening) para muestras líquidas y sólidas, basado en el uso de sensores piezoeléctricos como sistemas de detección, resaltando así la importancia de dichos sensores en las nuevas tendencias en la Química Analítica, hacia la automatización, simplificación y miniaturización, así como también su influencia en los procesos de medidas. Las aplicaciones han sido para análisis de muestras gaseosas y líquidas, tanto en sistemas manuales o discontinuos como de inyección de flujo. Describe las formas para el tratamiento automático de las muestras, con los métodos más relevantes acoplados a sistemas de flujo y para tratamiento de muestras complejas.

Escalona *et al* [2] presentan una extensa revisión de las principales investigaciones desarrolladas en el área de los sensores químicos y su aplicación en el control de gases en ambientes sensibles a la contaminación. Los gases considerados en este estudio como contaminantes de referencia son: monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃) y dióxido de azufre (SO₂), así como otros compuestos de impacto como CO₂, los compuestos orgánicos volátiles (COV), hidrocarburos (HC), óxidos de nitrógeno y de azufre en general (NO_x y SO_x). Se han desarrollado equipos de medición de contaminantes basados en diversos tipos de sensores y sistemas de monitoreo necesarios para que puedan utilizarse en el control y la evaluación de la contaminación. Entre estos equipos se encuentran los sensores químicos basados en transductores piezoeléctricos, electroquímicos y ópticos, los cuales, a diferencia de los métodos analíticos tradicionales, estos permiten medir de modo continuo y en el lugar donde se producen las emisiones atmosféricas los agentes contaminantes que se encuentran asociados a estas.

El desarrollo de los sensores piezoeléctricos presenta especial interés, por tratarse de sensores de relativa facilidad de fabricación y tamaño compacto, empleados en aplicaciones para la medición cualitativa o semi-cuantitativa de especies químicas como son los compuestos orgánicos volátiles (COV) en su mayor medida y gases de CO_x con una alta sensibilidad en la respuesta. Estos tipos de dispositivos, presentan una oportunidad

para el desarrollo de futuras investigaciones que permitan mejorar su funcionamiento en aspectos como la selectividad y la reversibilidad de su respuesta, y puede decirse que todavía hay mucho camino por recorrer, dejándose ver el desarrollo de sistemas multi-sensores, formados por arreglos que conformen narices electrónicas.

Escalona *et al* [11] proponen un prototipo para la medición de H_2S basado en sensores piezoeléctricos para la evaluación de la halitosis. El diseño y construcción de la celda donde se ubica el sensor piezoeléctrico fue planteado para el desarrollo de la investigación. El sensor piezoeléctrico es el dispositivo responsable de la medición de los niveles de H_2S . El sistema químico utilizado se basó en la reacción del H_2S en medio acuoso acidificado y en presencia de mercurio inorgánico dando lugar a un precipitado estable de HgS . Este sistema provee la selectividad del dispositivo, ya que las otras especies que pueden estar presentes permanecen en solución. Por lo tanto el sensor piezoeléctrico o microbalanza de cuarzo registra únicamente el micro-precipitado de HgS formado, el cual representa la medida indirecta del H_2S . La formación de los micro-precipitados fue verificada empleando la técnica de microscopía invertida. Para calcular la densidad de cada uno de los micro-precipitados fueron utilizadas técnicas fotométricas e integración numérica.

Babar *et al* [12] desarrollaron un sensor de microbalanza de cristal de cuarzo recubierto con poli-dimetilsiloxano (PDMS), para detectar el aroma de 3-Carene volátil en las variedades Indian Mango particularmente de Langda y Chausa. La exigente tecnología de un sensor piezoeléctrico ha generado una gran esperanza para determinar el aroma de maduración del mango (*Mangifera indica* L). 3-Carene es uno de los más importantes aromas que indican la madurez del mango, y su detección es básica para las características de aroma y sabor de la fruta, lo cual es fundamental para la aceptación del consumidor en los mercados comerciales de fruta.

La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) traduce cambios en la masa sobre la superficie del cristal medibles en la frecuencia de resonancia

debido a su sensible capacidad de medición en la interface superficie-solución. El rendimiento del sensor ha sido validado empíricamente mediante su caracterización a través de la sensibilidad, selectividad, repetibilidad, reproducibilidad, periodo de reutilización, entre otros, resultando que el sensor era selectivo para 3-carene principalmente, a diferencia de otros aromas dominantes presentes en el mango. La validación del sensor propuesto con mangos reales se lleva a cabo correlacionando la desviación de frecuencia del sensor con las estimaciones de 3-carene obtenidas por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GCMS).

3. Piezoelectricidad

La piezoelectricidad, es la carga eléctrica que se acumula en ciertos materiales sólidos (tales como: cristales, ciertas cerámicas y la materia biológica, como el hueso, el ADN y diversas proteínas) en respuesta a la tensión mecánica aplicada. La palabra significa electricidad resultante de la presión. Se deriva del griego piezo o piezein, lo que significa apretar o prensar [13].

Los hermanos Curie, descubrieron que al aplicar presión a un cristal de cuarzo se establecían cargas eléctricas en éste, lo cual se conoce como “efecto piezoeléctrico” [14], y es la interacción electromecánica lineal entre la mecánica y el estado eléctrico en materiales cristalinos sin simetría de inversión. Es un proceso reversible en que los materiales que exhiben el efecto piezoeléctrico directo (la generación interna de carga eléctrica resultante de una fuerza mecánica aplicada) también exhiben el efecto piezoeléctrico inverso (la generación interna de una tensión mecánica resultante de un campo eléctrico aplicado) [15].

4. Sensores

Los términos detector, transductor y sensor se utilizan con frecuencia como sinónimos, pero tienen un significado con matices diferentes. El detector, se refiere a un dispositivo mecánico, eléctrico o químico que identifica, registra o indica un cambio en algunas de las variables de su entorno.

El transductor se refiere a los dispositivos que convierten la información en dominios no eléctricos a dominios eléctricos y viceversa. Asociado a este término se encuentra la función de transferencia del transductor que se define como la relación matemática que existe entre la salida eléctrica y la entrada (señal) de la potencia radiante, temperatura, tensión o fuerza del campo magnético.

El sensor se utiliza para el tipo de dispositivos analíticos que son capaces de medir determinadas especies químicas o familias de estas de manera continua y reversible. Los sensores constan de un transductor que esta acoplado a una fase de reconocimiento que responde específicamente a una propiedad física o química concreta del analito. Los sistemas de detección son el conjunto completo de dispositivos que indican o registran cantidades físicas o químicas [10].

4.1. Sensores (Bio)–Químicos

Un sensor se puede definir como una microzona sensible donde tiene lugar la interacción química o bioquímica que está conectada o integrada con un traductor físico que puede ser óptico, electroquímico, térmico o másico. Esta permite transformar la respuesta del sistema en información analítica que se genera “in situ” y a tiempo real. La Figura 1, muestra las partes de un sensor químico y bioquímico. Estos sensores proporcionan bajos límites de detección y determinación, alta sensibilidad, precisión elevada y fiabilidad de respuesta generada. Además deben ser reversibles, es decir, que la respuesta desaparezca en ausencia de analitos. La respuesta debe obtenerse a tiempo real, lo que facilita la toma de decisiones a tiempo [10].

4.2. Sensores piezoeléctricos

Los sistemas de transducción piezoeléctricos, basan su funcionamiento en la propiedad que presentan determinados materiales de polarizarse eléctricamente cuando son deformados por la acción de una fuerza. Esta polarización genera un campo eléctrico en la superficie que puede usarse para transformar la energía mecánica en energía eléctrica. A su vez, el efecto puede revertirse, de

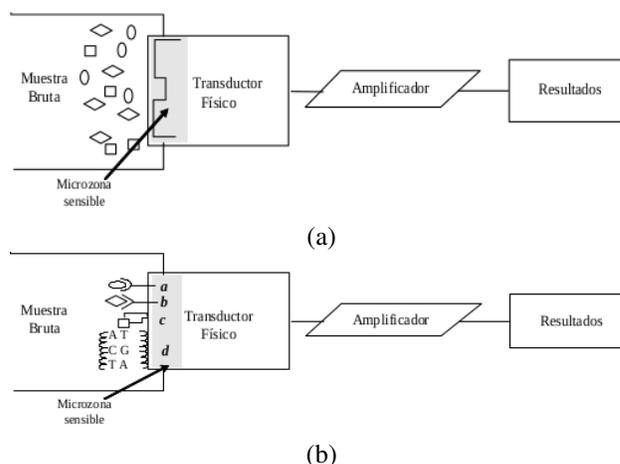


Figura 1: Representación gráfica de un sensor químico (a) y bioquímico (b). La microzona sensible es una capa química y/o bicapa que contiene las moléculas que participan en el reconocimiento de los analitos de interés. En el caso del sensor bioquímico la bicapa puede tratarse de: una enzima, un anticuerpo, célula o cadena de ADN, Fuente: [10].

tal forma que aplicando un campo eléctrico a un material piezoeléctrico este se deforma.

Este último efecto permite que estos materiales vibren por la aplicación de un campo eléctrico externo, generando ondas acústicas que se propagan e interactúan con el medio que les rodea, de tal forma que, el grado de interacción o las propiedades del medio pueden ser medidas a partir de las características del campo eléctrico del propio sensor. Estos sensores se comportan como guía de ondas acústicas y pueden responder a la variación de un amplio abanico de cantidades físicas como presión, temperatura, masa añadida en la superficie, densidad o viscosidad de los fluidos en los que se encuentren sumergidos. Además, al aplicar en su superficie un recubrimiento que actúa como receptor selectivo de determinadas sustancias, permite su amplia utilización como biosensores, en los que suele aprovecharse su sensibilidad a los cambios de masa o de densidad–viscosidad en líquidos [3].

Los transductores piezoeléctricos se utilizan como sensores químicos desde el descubrimiento por Sauerbrey de la relación entre el cambio de

masa y la frecuencia de resonancia del cristal; lo cual muestra la ecuación (1)

$$\Delta F = \frac{-2f_0^2}{A\sqrt{\rho\mu}} \Delta m, \quad (1)$$

donde:

ΔF es el cambio en la frecuencia de resonancia del cuarzo debido a la carga másica Δm en la superficie;

f_0 es la frecuencia de resonancias del QCM;

A es el área activa de cristal;

ρ es la densidad del resonador o material piezoeléctrico y μ es el módulo de corte [16, 17, 18].

El signo negativo indica que un incremento de la masa en la superficie del cristal, por ejemplo por la adsorción de una molécula, da lugar a una disminución en su frecuencia de resonancia, y viceversa [19].

Microbalanzas de cuarzo. Son dispositivos en los que el efecto piezoeléctrico se usa como herramienta para detectar cambios muy pequeños de masa. La frecuencia de resonancia del cristal depende de la masa total resonante. La variación de la frecuencia es proporcional a la cantidad de masa añadida y el sensor tipo microbalanza opera como una balanza sensible. Por otro lado, la microbalanza tiene incorporado un circuito oscilador donde la frecuencia de oscilación va disminuyendo conforme se va acumulando masa sobre la superficie del diseño [18]. Estos dispositivos están formados por una delgada lámina circular de cristal piezoeléctrico, en la que se han depositado por ambas caras recubrimientos metálicos que actúan a manera de electrodo. El oro es el recubrimiento más ampliamente utilizado. En la Figura 2, se muestra el esquema del diseño típico de una microbalanza de cuarzo [10].

La frecuencia de resonancia de los cristales utilizados como QCM f , se encuentra entre 5 y 30 MHz, dicha frecuencia puede expresarse tal como se muestra en la ecuación (2)

$$f = n \frac{V_0}{2h_q}, \quad (2)$$

donde:

V_0 es la velocidad de propagación de la onda

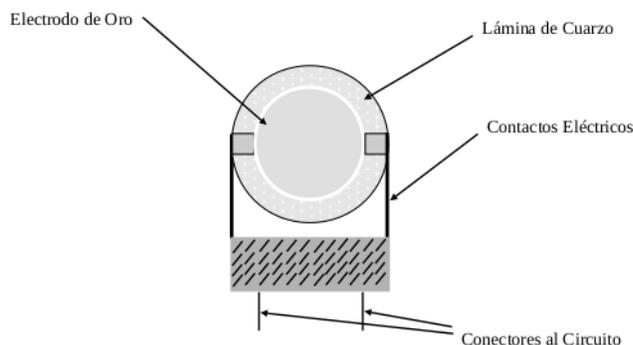


Figura 2: Esquema de diseño típico de una microbalanza de cuarzo (QCM). Fuente: [10].

acústica a través del cuarzo;

h_q es el espesor del cristal, y

n es el número de armónico.

La frecuencia fundamental de resonancia (f_0) se obtiene para $n = 1$ y la ecuación de propagación de onda predice que solo son posibles los armónicos impares ($n = 1, 3, 5, \dots$). Puesto que la frecuencia depende exclusivamente de propiedades físicas intrínsecas del cristal y de su espesor, si consideramos que las propiedades físicas del material son constantes, entonces, la frecuencia vendrá determinada por su espesor, y se expresa según la ecuación (3)

$$f_0 = \frac{K}{h_q}, \quad (3)$$

donde K es la constante de frecuencia y depende de las propiedades del cuarzo y de la geometría del corte.

Por lo tanto, un cambio en el espesor del cristal, supone una variación en la frecuencia de resonancia del sistema, o lo que es lo mismo, si depositamos una película fina de cualquier material sobre la superficie del cristal, lo suficientemente uniforme y rígida como para que pueda considerarse como una extensión de su espesor, se puede estimar el efecto de carga que produce a partir del desplazamiento que sufre la frecuencia de resonancia. Este es el principio en el que se basan las microbalanzas de cristal de cuarzo. La ecuación desarrollada por Sauerbrey (ecuación (1)) refleja matemáticamente este principio, y establece una relación lineal entre la masa depositada sobre el cristal y la variación en la frecuencia de resonancia.

Se ha observado que las vibraciones del cristal se concentran en el centro del disco, perdiendo amplitud más allá de las dimensiones de los electrodos, y por tanto el cristal es más sensible en la parte central del cristal. A la vista de esta expresión se puede deducir que para aumentar la sensibilidad de una microbalanza de cuarzo debe aumentarse su frecuencia de resonancia, y a su vez esto implica disminuir su espesor, por ello en la práctica es difícil trabajar con cristales con frecuencias por encima de los 30 MHz ya que son muy frágiles [20].

La ecuación (1) es válida para capas uniformes, finas y rígidas perfectamente acopladas sobre la superficie del resonador de cuarzo, se utiliza en sistemas de deposición en vacío, y detección en fase gaseosa (humedad etc.), sin embargo, fue a mediados de los 80, con la contribución de Kanazawa, que amplía el modelo para aplicaciones en líquidos Newtonianos, cuando se abren nuevos campos de aplicación para el QCM (sensores químicos, biosensores). La ecuación (4) describe el desplazamiento de la frecuencia de resonancia cuando la superficie del sensor está sumergida en un líquido

$$\Delta f = -f_0^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\eta_L \rho_L}{\pi \mu_q \rho_q}} \quad (4)$$

donde

ρ_L es la densidad del líquido,

η_L es la viscosidad del líquido,

μ_q es el módulo de corte del cuarzo y

ρ_q es la densidad del cuarzo.

Las Ecuaciones (1) y (4) muestran la capacidad del resonador de cristal de cuarzo como sensor, ambas se aplican para calcular la masa adsorbida en aplicaciones de sensores químicos o para determinar la densidad/viscosidad de líquidos [20, 21].

Para medir los cambios que ocurren en la frecuencia de resonancia de un sensor piezoeléctrico como resultado de los cambios de masa en su superficie, el sensor se incorpora a un circuito oscilatorio. El sensor piezoeléctrico incorporado a este circuito controla la frecuencia de oscilación que se produce. El cristal piezoeléctrico de cuarzo debe ser colocado en una celda apropiada donde

ambos lados del cristal estén protegidos, pues se trata de un dispositivo muy frágil y que a su vez permita poner en contacto la muestra con la superficie del cristal de la manera más adecuada. La frecuencia de la señal de salida procedente del circuito oscilatorio puede medirse mediante un medidor de frecuencia. Los contadores de frecuencia pueden ser conectados a un ordenador equipado con la interfase electrónica adecuada y de esta forma el sistema puede registrar los cambios de masa en la microbalanza de cuarzo en tiempo real [10].

5. Contaminantes de los alimentos

La contaminación de los alimentos puede provenir de varias fuentes diferentes, como los tóxicos naturales (fitotoxinas), contaminación bacteriana, el uso inadecuado de pesticidas y medicamentos veterinarios y la adición de productos químicos durante las técnicas de procesamiento. La detección de contaminantes alimentarios es esencial para la salud humana. Los contaminantes se pueden dividir en

- a) contaminantes biológicos, como toxinas y patógenos y
- b) contaminantes químicos, tales como pesticidas, residuos de medicamentos veterinarios y aditivos alimentarios.

Estos contaminantes pueden llevar a problemas de salud graves, particularmente enfermedades relacionadas con la resistencia a los medicamentos que reducen la eficacia de estos, específicamente para los residuos de medicamentos veterinarios.

En realidad, la industria alimentaria necesita métodos analíticos adecuados para el procesamiento y control de calidad de los productos alimenticios. La determinación de contaminantes químicos y biológicos en los alimentos es de suma importancia para la calidad de los alimentos, ya que a diferencia de los contaminantes físicos, no son visibles. Aparte de algunos analitos importantes, como azúcares, alcoholes, aminoácidos, sabores y edulcorantes, las aplicaciones alimentarias se centran principalmente en la detección de contaminantes biológicos y químicos. Por lo

tanto, es necesario invertir en el desarrollo de sensores (sensores químicos y biosensores) para la determinación de la calidad de los alimentos, ya que han demostrado ser una alternativa extremadamente viable con respecto a las técnicas de análisis tradicional, tales como la cromatografía y la espectroscopía. Sin embargo, muy pocos nanosensores juegan un papel destacado en el procesamiento o control de calidad de los alimentos [22].

Chiou *et al* [23] expresan que la seguridad alimentaria siempre es una preocupación importante para todos los países y China no es la excepción. En las últimas dos décadas, China ha puesto gran atención a la seguridad alimentaria debido a la frecuente ocurrencia de incidentes internacionales en los alimentos, tales como el brote de Salmonella, el uso de carne de caballo en la hamburguesa, el uso ilegal de ftalatos como agente de turbidez, la contaminación de leche de fórmula por melamina, entre otros.

En vista de los incidentes alimentarios ocurridos en todo el mundo, China ha estado haciendo enormes esfuerzos para garantizar la seguridad alimentaria desde la aprobación de la Ordenanza Provisional de Higiene de los Alimentos en 1965. Esta ordenanza fue modificada en la Ley de Higiene de los Alimentos de China en 1995. En 2003, se aprobó la Ley de Agricultura de China para implementar normas de calidad, sistemas de inspección y supervisión para Productos agrícolas. Posteriormente, hubo el paso de la Ley de Calidad y Seguridad de los Productos Agrícolas de China en 2006, la Ley de Seguridad Alimentaria de China en 2009, el establecimiento de la Administración de Alimentos y Medicamentos de China en 2013 y el Anuncio del nuevo 12º Plan Quinquenal Nacional de Sistemas de Control de Seguridad Alimentaria. El seguimiento y el sistema de vigilancia debe cubrir todas las diferentes partes de la cadena de suministro de alimentos, desde la producción agrícola, alimentaria, procesamiento y almacenamiento, hasta la importación, exportación y consumo de los alimentos con el fin de proporcionar una transparencia de la cadena alimentaria.

Un sistema de control exhaustivo de seguridad

alimentaria requiere un buen control de calidad de las empresas que a su vez requieren pruebas estandarizadas de seguridad alimentaria de pruebas confiables de los laboratorios. Sin embargo, esto provoca una gran presión financiera a las pequeñas empresas. La tecnología actual es capaz de proporcionar métodos robustos y sofisticados que requieren equipos costosos y en algunos casos un tratamiento largo de la muestra. La demanda actual de contaminante alimentario requiere una detección más rápida e in situ, lo cual acorta el tiempo hasta de un día para microorganismos o 30 minutos para productos químicos. A pesar de que la precisión de las pruebas rápidas generalmente no es tan buena como la de los métodos de prueba convencionales, su límite de detección (LOD) es mucho más bajo que el límite máximo de residuos regulado (MRL) y es competente en análisis semi-cuantitativo para propósito de la detección.

En este mismo orden de ideas con respecto a la contaminación de los alimentos, Rumiato y Monteiro [24] enfatizan el consumo de frutas, verduras y legumbres antes que los alimentos industrializados, que por contener mayor cantidad de azúcar, sodio y calorías, aumentan peso corporal. Sin embargo, cuando se lee acerca de las formas de cultivo de los alimentos frescos y sobre la calidad de los alimentos cárnicos y pescados, destinados al consumo de la población, surge la duda de si hay coherencia entre la orientación y el consumo, dado que hay relatos de contaminación de esos alimentos por residuos de pesticidas, contaminación del suelo, del agua, poco atendido por los órganos estatales.

En la revista PubMed, hay artículos sobre la contaminación por metales pesados, residuos industriales y agrotóxicos. En Wisconsin (EUA), se observó una contaminación en inmigrantes de Asia por metales pesados; la contaminación de alimentos por cadmio fue la causa de cáncer de mama en un estudio poblacional realizado con mujeres en postmenopausia, en Suecia. También fue encontrado en alimentos marinos, vegetales y cereales. En los niños la contaminación con cadmio puede afectar el desarrollo neurológico. Entre otros contaminantes se encuentran el mercurio, los nitratos y arsénico. Es responsabilidad guber-

namental la implementación de una legislación más rígida para el uso de pesticidas en alimentos y en la industrialización de los mismos, con un cambio en el tipo de descarga que podría evitar la contaminación de las aguas de los ríos y mares, como solución para un futuro más saludable.

6. Aplicaciones

Gomes *et al* [25] propusieron un sensor para determinar sodio basado en un cristal piezoeléctrico de cuarzo. El cristal de cuarzo fue recubierto con 5 % de bis [(12-crown-4) metil] dodecilmethylmalonato, 33 % de PVC y 62 % de NPOE, las cantidades de revestimiento que producen una disminución de frecuencia alrededor de 18 kHz muestran rangos óptimos de calibración lineal para el análisis de sodio en aguas minerales comerciales. Los resultados obtenidos en las aguas minerales por el método propuesto no fueron significativamente diferentes de los obtenidos por absorción atómica.

Cabe destacar que el sodio está presente en la mayoría de los alimentos, así como en el agua potable y es requerido por el cuerpo para regular la presión sanguínea y para su correcto funcionamiento de músculos y nervios. El sodio es normalmente analizado por espectrometría atómica, sin embargo en una búsqueda de bajo costo y rapidez en métodos de análisis, así como también obviar la necesidad de gases inflamables, la construcción de un sensor piezoeléctrico es una alternativa para la determinación del sodio así como de otros metales, tales como potasio y calcio. Las microbalanzas de cristal de cuarzo raras veces son aplicadas al análisis de metales, aunque tienen ciertas ventajas sobre los dispositivos potenciómetros, en cuanto a la respuesta lineal de la concentración, independencia de los coeficientes de actividad y la carga iónica, además de la facilidad de construcción.

Compagnone *et al* [26] han realizado un análisis del sabor del chocolate a través de matrices de sensores de gases. Probaron dos conjuntos diferentes de sensores para evaluar el rendimiento de dichas matrices: microbalanza de cristal de cuarzo recubiertas con a) porfirinas de metalo

y b) con péptidos de nanopartículas de oro. Se han analizado dos series de muestras de chocolate que contienen productos formulados de manera diferente (oscuro, blanco y leche): la primera hecha de muestras obtenidas en condiciones de proceso estándar, la segunda incluye muestras agregadas con algunos compuestos volátiles asociados a procesos de degradación y/o materias primas de baja calidad para obtener muestras con sabor artificialmente fuera de sabor. El análisis con ambas matrices de sensores de gas resultó tener buen rendimiento entre las muestras de chocolate con sabor estándar y con sabor artificial, sin embargo, el mejor resultado se obtuvo utilizando los sensores cubiertos con nanopartículas de péptido con más del 90 % de las muestras asignadas correctamente.

Es importante mencionar que para los productos de chocolate, el sabor es uno de los aspectos sensoriales más importantes que afectan a la aceptación por parte de los consumidores. La presencia de compuestos aromáticos que varían en cantidad según el genotipo del grano de cacao y varios procesos que ocurren durante la producción de chocolate (fermentación, secado, tostado) contribuyen a la fracción volátil compleja del producto final. Sin embargo, los compuestos no volátiles y las características de la fase grasa continua también influyen en gran medida en la liberación de sustancias volátiles en la percepción del gusto. El desarrollo de un sabor particular está estrictamente relacionado con el proceso de fabricación (y en particular con todos aquellos que envuelven calor), el método de fermentación y el origen del cacao. Las clases típicas de compuestos que forman el patrón de aroma de chocolate son alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, furanos, piranos, pirazinas, piridinas, pirroles, fenoles, pironas y tiozoles.

El objetivo de esta investigación fue explorar la posibilidad de evaluar la calidad de un producto alimenticio, como el chocolate, que rara vez se prueba con sensores de gas, a través de la detección de sabores desagradables. Para este propósito, se han utilizado dos tipos diferentes de matrices de sensores de gas, que llevan diferentes ligandos para comparar sus rendimientos. Las porfirinas exhiben

propiedades de unión únicas que son ampliamente explotadas en la naturaleza para cumplir funciones esenciales para la vida. El marco molecular de la porfirina ofrece una amplia gama de mecanismos de interacción para la unión del analito, que abarca desde las fuerzas débiles de Van der Waals hasta el enlace de hidrógeno, y finalmente, la coordinación con el ion metálico central. Por otro lado, la capacidad de las nanopartículas de oro modificadas con oligopéptidos se ha propuesto recientemente. Se han obtenido resultados alentadores debido a la facilidad de la derivación, el alto número de configuraciones posibles y la posibilidad de diseñar a través del modelado molecular de los ligandos.

Taneja *et al* [27] expresan que el cadmio forma complejos con un grupo amina y también tiene buena afinidad hacia los nanotubos de carbono. La octadecilamina funcionalizada con nanotubos de carbono (ODACNT) de una sola pared se pueden emplear para detectar el ion cadmio en medio acuoso. Una película delgada de ODACNT no solo ofrece fuertes propiedades de adsorción hacia ion cadmio, sino también proporciona una enorme ganancia en la relación superficie–volumen y buena estabilidad mecánica y química. Fue diseñada una configuración experimental para grabar las respuestas piezoeléctricas y electroquímicas simultáneamente, las cuales se encontraron lineales en el rango de concentración dado. Curiosamente, la piezo–respuesta modula sistemática y repetidamente desde un valor máximo hasta el mínimo debido al barrido de voltaje durante la voltametría cíclica, indicando el fenómeno interfacial de adsorción y desorción.

La detección de analitos a través de la piezoelectricidad es muy simple, económica, sensible y de alta resolución. En estudios anteriores, se ha empleado una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) para detectar metales pesados en medios acuosos en un rango de concentración de 10 a 1000 ppm. El cristal de cuarzo se funcionalizó depositando una película de derivados de bipyridinio y la piezorespuesta se encontró en el rango de 10 a 50 Hz. La funcionalización de la superficie es crucial para el desarrollo de los sensores. En general, el área activa del transductor está funcionalizada para mejorar

el valor cuantificable de las actividades físicas o químicas en su área activa.

Los iones metálicos pueden formar complejos fácilmente con los grupos amina, carboxilo, hidroxilo y mercaptanos y, por lo tanto, han demostrado una gran afinidad entre sí. Por ejemplo los iones metálicos Cd (II), Cu (II) y Zn (II) forman un complejo hiperramificado con polietileimina. Además de esto, los nanotubos de carbono (CNT) han demostrado gran afinidad con el metal debido a sus fuertes propiedades de adsorción, gran relación superficie–volumen, buena estabilidad química y mecánica y prometedoras propiedades eléctricas. Se ha encontrado que los nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados con octadecilamina (ODACNT) tienen una notable capacidad para atraer el ion cadmio. Fue fabricada una película delgada de ODACNT sobre los cristales de cuarzo y empleada para detectar el ión de cadmio en el medio acuoso. Esta película proporciona no solo una capa altamente mesoporosa sino también un gran número de sitios de aminas para facilitar el acomplejamiento y atrapamiento de los iones cadmio.

Es importante mencionar que los investigadores integraron un potenciostato a un QCM y grabaron simultáneamente la respuesta piezoeléctrica y la corriente durante la voltametría cíclica. Estas mediciones las realizaron en el rango de concentración de 180–670 ppb de ion cadmio en medio acuoso. La voltametría cíclica no mostro una respuesta apreciable para concentraciones inferiores a 180 ppb; sin embargo, obtuvieron respuesta piezoeléctrica para un rango de concentración de ión cadmio en agua de 5 a 142 ppb. Debido al barrido de voltaje de -1 a 1 V y de 1 a -1 V durante la medición simultánea, la respuesta piezoeléctrica indica claramente la desorción y adsorción de los iones cadmio en el electrodo de trabajo, respectivamente. La medición simultánea permite entender claramente el fenómeno interfacial. La morfología y la composición de las películas de ODACNT antes y después de la interacción con el ión cadmio fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo y espectroscopía de energía dispersiva.

Etoriki *et al* [28] describen los estudios de un

sensor combinado de ondas electroquímicas y acústicas para la detección de iones metálicos en soluciones acuosas. El sensor está basado en el acomplejamiento superficial de los iones metálicos con ácido tiodisuccínico (TDS) funcionalizado en una monocapa autoensamblada con electrodos modificados en un resonador de cuarzo AT-cut de 10 MHz, que funcionan como una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). Estos electrodos modificados fueron empleados para la detección de iones cadmio en soluciones simples y mixtas con plomo (II) o cobre (II) como interferencias. La determinación acústica se basó en el cambio de frecuencia de QCM asociado a la unión del ligando en la superficie inmovilizada con los iones metálico en función de su concentración. Los datos de respuesta de frecuencia se adquirieron en condiciones sumergidas e inmersas para el ligando unido a un electrodo de Au y posteriormente la unión del ion metálico al ligando. En este último caso, los datos fueron interpretados de acuerdo a un rango de isotermas, de las cuales la isoterma de Temkin fue la que empíricamente mejor describió la dependencia de la concentración. Los datos de onda acústica proporcionaron información sobre la estequiometría y la energía de unión en el equilibrio. También se determinó la extensión de la unión de iones metálicos por ensayo coulométrico (tras la reducción del metal a valencia cero) después de la transferencia a una solución de electrolito libre de iones metálicos.

Cabe señalar que la contaminación del medio ambiente con metales pesados, como el cadmio, el plomo y el cobre representan una amenaza para los sistemas vivos, sobre todo porque tienden a acumularse hacia arriba en la cadena alimentaria. La innovación y el desarrollo de pruebas suficientemente sensibles para el Cd (II) son por lo tanto de considerable interés y relevancia. Los electrodos modificados químicamente han sido ampliamente explorados en el desarrollo de sensores químicos y biológicos y han sido acoplados con resonador de onda acústica para la detección en la microbalanzas de cristal de cuarzo.

Karczmarczyk *et al*[29] desarrollaron un biosensor para la detección de ocratoxina A (OTA) en vino tinto, debido a la necesidad de métodos

precisos, rápidos y simples para la detección de esta micotoxina altamente tóxica, que contamina gran variedad de productos agrícolas y su presencia en la cadena alimentaria impone un peligro tanto en la salud humana y animal. Este sensor está basado en una microbalanza de cristal de cuarzo con monitoreo de disipación (QCM-D) y se desarrollaron anticuerpos para el reconocimiento de analitos específicos para la detección rápida y sensible de OTA en vino tinto. La combinación del ensayo competitivo indirecto con QCM-D proporciona un dispositivo sencillo que puede medir simultáneamente los cambios de frecuencia (Δf) y disipación (D), lo que da como resultado información detallada sobre la masa adherida a la superficie del sensor, así como los cambios conformacionales, las propiedades viscoelásticas y el estado de hidratación de la película.

Se ha alcanzado una buena sensibilidad QCM-D con el formato de detección específico de ensayo competitivo indirecto. Para aumentar la sensibilidad, la señal era amplificada aún más por la implementación de un anticuerpo secundario con nanopartículas de oro. Con este sistema se pudo alcanzar un límite de detección en un nivel de ng mL^{-1} . Además, al combinar el monitoreo simultáneo de los cambios de frecuencia y disipación, se caracterizaron las propiedades mecánicas y viscoelásticas de la biopelícula.

Sharma *et al* [30] realizaron un estudio sobre el monitoreo del proceso de fermentación del té negro utilizando un dispositivo electrónico basado en un sensor QCM, debido a que en la fabricación del té negro, la fermentación desempeña un papel importante para determinar la calidad del té terminado, teniendo lugar una compleja cadena de reacciones bioquímicas y las hojas verdes se transforman de aroma floral a dulce. Es necesario el monitoreo y la detección del tiempo óptimo de fermentación para controlar los grados del té. Esta investigación presenta un método de monitoreo en tiempo real para detectar el tiempo óptimo de fermentación del té negro utilizando un dispositivo electrónico que consta de ocho sensores de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). El sensor está recubierto con materiales de recubrimiento derivados de la glucosa, tales como maltosa

(MAL), maltodextrina (MDEX), ciclodextrina (-CD), D-glucosa (D-GLU) y polietilenglicoles (PEG) con diferentes pesos moleculares, 200, 1500, 4000 y 6000. Se determinaron los tiempos óptimos de fermentación para doce muestras de té negro y los resultados muestran una buena concordancia con las estimaciones del método de referencia basado en espectrofotometría ultravioleta–visible (UV).

Se ha reportado un dispositivo electrónico que consta de sensores MOS para detectar el tiempo óptimo de fermentación para el té negro. Sin embargo, el conjunto de sensores estaba compuesto por sensores de gas de semiconductores de óxido metálico (MOS) disponibles comercialmente. Los sensores MOS tienen una selectividad limitada; además, necesitan ser operados a temperaturas elevadas, para facilitar la absorción de los gases de interés. Por lo tanto, su consumo de energía también es alto, lo que limita su portabilidad para las pruebas de campo. La menor selectividad hacia los compuestos de los aromas del te puede conducir a errores en los tiempos de fermentación óptimos predichos. En este sentido, el uso de sensores QCM puede ser explorado, ya que son comunes entre los investigadores debido a su bajo precio, su sensibilidad a la medida, su facilidad de fabricación y sus funciones de recuperación rápida de respuesta. Los sensores de QCM se desarrollan a partir de los espacios en blanco de cuarzo recubiertos con materiales apropiados sensibles al analito que ofrecen muchos sitios de adsorción activa para las moléculas de gas.

El aroma del té está determinado por sus constituyentes volátiles. Se ha establecido que las oxidaciones acopladas de los aminoácidos, con los polifenoles que funcionan como portadores, dan como resultado la formación de aldehídos volátiles, que presumiblemente hacen alguna contribución hacia el aroma. Se supone que estos aldehídos, se transforman en otros productos responsables del sabor del té. El sabor del té negro está, por lo tanto, relacionado con los componentes polifenólicos. La variación de la concentración de teaflavina con la duración de la fermentación forma la base del método instrumental para la detección del tiempo óptimo de fermentación.

En este trabajo, se evaluaron los tiempos de fermentación óptima utilizando un dispositivo electrónico. Los resultados se validaron con las concentraciones de teaflavina estimadas en diferentes etapas de fermentación para detectar el tiempo óptimo de fermentación del té negro utilizando un espectrofotómetro visible UV como método de referencia.

Deng *et al* [31] fabricaron una matriz de sensores QCM con cuatro sensores QCM modificados en la superficie, es decir, nanotubos de carbono de paredes múltiples, grafeno, óxido de cobre y polianilina y se aplicó para evaluar la vida útil de los huevos al detectar los volátiles. Las morfologías de los materiales sensibles en los electrodos se analizaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE–SEM), y las respuestas de los sensores fueron controladas por un sistema de medición de frecuencia de fabricación propia. En particular, estos cuatro sensores mostraron una sensibilidad, reversibilidad, repetibilidad y estabilidad a largo plazo relativamente buenas. Luego, la matriz de sensores se aplicó para detectar volátiles de huevos con diferente vida útil. El resultado del análisis discriminante lineal (LDA) superó al análisis de componentes principales (PCA) y mostró una excelente precisión de clasificación. Se empleó la regresión cuadrada parcial (PLSR) para predecir la vida útil de los huevos. Se podría concluir que la matriz de sensores QCM es efectiva para la detección de huevos con diferente vida útil, ofreciendo una estrategia alternativa para estimar la frescura de los huevos.

Entre los diversos tipos de sensores de gas, los de resistencia al gas basados en semiconductores de óxido metálico (MOS) se han utilizado ampliamente en la evaluación de la calidad de los productos alimenticios, como la carne, la fruta y la leche en forma de un conjunto de sensores. Sin embargo, la mayoría de los metalóxidos tienen una sensibilidad relativamente baja a temperatura ambiente. Alcanzan la sensibilidad deseada a aproximadamente 300–400 °C, resultando en una temperatura de funcionamiento alta y un alto consumo de energía.

Para mejorar la sensibilidad cruzada y eliminar

la correlación de la matriz de sensores, eligieron cuatro tipos diferentes de materiales sensibles para la modificación superficial de los cuatro sensores, que son nanotubos de carbono (CNT), grafeno, óxido de cobre (CuO) y polianilina (PANI). Los principales propósitos de ese estudio fueron

1. fabricar sensores de QCM con buenas propiedades de detección mediante el uso de métodos de modificación de la superficie,
2. para caracterizar las películas sensibles depositadas en los sensores de QCM y probar las propiedades de detección de gases, como sensibilidad, reversibilidad, repetibilidad, selectividad y estabilidad a largo plazo de la matriz de sensores QCM y
3. para discriminar los huevos con diferente vida útil y para predecir la vida útil de los huevos con la matriz QCM sensor fabricada.

Veríssimo *et al* [32] realizaron una evaluación de la contaminación de los alimentos con cobre usando un resonador de cristal de cuarzo piezoeléctrico, debido a que este metal es tóxico para los humanos en altos niveles y se debe controlar su consumo. Se utilizó un sensor de cobre basado en un cristal de cuarzo piezoeléctrico recubierto para seguir la contaminación de los alimentos cocinados en recipientes de cobre. Los resultados mostraron que los líquidos neutros, como el agua, no experimentan ninguna contaminación notable, sino que los ácidos, como el tomate, mostraron que extraían aproximadamente 17,5 microgramos de cobre por gramo, del recipiente donde se cocinaron durante 1 hora.

Los sensores piezoeléctricos para la determinación de cobre se han basado en la electrodeposición de este metal sobre los electrodos de cristal, o en la adsorción del ion cobre, o un complejo de cobre. Se han usado los cristales de cuarzo recubiertos y no recubiertos. Los cristales de cuarzo de electrodo recubierto no fueron selectivos y fueron utilizados como un detector después de una cromatografía de separación, o recubiertos con polímeros que contienen ligandos con cierta selectividad. Además de la falta de selectividad de algunos sensores, todos ellos, excepto el usado después de la HPLC, requería que los metales

fueran electroquímicamente eliminados, con una solución de 50 % de 2-propanol/agua o con una solución de EDTA durante los procesos de limpieza.

7. Conclusiones

En la presente revisión bibliográfica se trató los aspectos más relevantes de los sensores piezoeléctricos o másicos, específicamente en su modalidad de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) y sus aplicaciones en diferentes áreas, tales como ambiental, alimentaria, farmacéutica, médica, entre otras. El desarrollo de los sensores piezoeléctricos presenta especial interés, por tratarse de sensores de relativa facilidad de fabricación y tamaño, empleados en aplicaciones para la medición cualitativa o cuantitativa de especies químicas, además que permite monitorear análisis in situ y en tiempo real. Un estudio detallado de los microsensores es pertinente para el desarrollo de instrumentales económicos y portátiles para el análisis de muestras en tiempo real.

8. Referencias

- [1] Conrado Camacho. Los biosensores en la química analítica moderna. Monografía, Facultad de Agronomía, Centro de Tecnología Enzimática, Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, Cuba, 2009.
- [2] Luís Escalona, Lisbeth Manganiello, Martha López-Fonseca y Cristóbal Vega. Los sensores químicos y su utilidad en el control de gases contaminantes. *Revista Ingeniería UC*, 19(1):74–88, 2012.
- [3] Andrés Piñon. *Implementación de un nuevo método de caracterización de biosensores basados en balanza de cristal de cuarzo (QCM) mediante instrumentos virtuales multipropósito*. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Naval y Oceánica. Universidad Da Coruña, A Coruña, España, 2014.
- [4] João Encarnação. *Development of biosensors for molecular analysis*. Tesis doctoral, Centro de Biomedicina Molecular e Estructural, Instituto de Biotecnologia e Bioengenharia, Universidade de do Algarve, Algarve, Portugal, 2007.
- [5] M. Vaz Angelico. *Desarrollo de un sensor para una especie de azufre en muestras ambientales*. Tesis doctoral, Departamento de Química, Universidad de Aveiro, Alveiro, Portugal, 2006.

- [6] Carlos Jiménez y Daniel León. Biosensores: Aplicaciones y perspectivas en el control y calidad de procesos y productos alimenticios. *Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, 16(1):144–154, 2009.
- [7] Elif Burcu Bahad and Mustafa Kemal Sezgintürk. *Nanobiosensors*, chapter 8 – Biosensor Technologies For Analyses Of Food Contaminants. Academic Press, Bucharest, Romania, 2017.
- [8] Caterina Lamuta, Sebastiano Candamano, Fortunato Crea, and Leonardo Pagnotta. Direct piezoelectric effect in geopolymeric mortars. *Materials and Design*, 102:57–64, 2016.
- [9] Gobardhan Lal and D.C.Tiwari. Investigation of nanoclay doped polymeric composites on piezoelectric quartz crystal microbalance (QCM) sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 262:64–69, 2018.
- [10] Lisbeth Manganiello. *Desarrollo de sistemas de screening de muestras líquidas y sólidas basado en el empleo de sensores piezoeléctricos*. Tesis doctoral, Departamento de Química Analítica y Ecología, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Córdoba, España, 2002.
- [11] Marielis Escalona, Elinor Mejías, Cristóbal Vega y Lisbeth Manganiello. Prototipo para la medición de H₂S, basado en sensores piezoeléctricos para la evaluación de la halitosis. *Revista Ingeniería UC*, 23(3):351–375, 2016.
- [12] Sk Babar Ali, Barnali Ghatak, Sudipto Dutta Gupta, Nilava Debabhuti, Parthojit Chakraborty, Prolay Sharma, Arunangshu Ghosh, Bipan Tudu, Souvik Mitra, Mousumi Poddar Sarkar, Nabarun Bhattacharyya, and Rajib Bandyopadhyay. Detection of 3-Carene in mango using a quartz crystal microbalance sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 230:791–800, 2016.
- [13] Hernando Leyton y Néstor Roa. Representación matemática y técnicas de caracterización para celdas piezoeléctrica. *Revista Inventum*, 12(22):66–75, 2017.
- [14] Miguel Cúpich y Fernando Elizondo. Actuadores piezoeléctricos. *Ingenierías*, 3(6):22–28, 2000.
- [15] Paul P.L. Regtien and Edwin Dertien. *Sensors for Mechatronics*, chapter 8 – Piezoelectric sensors, pages 245–266. Elsevier, New York, second edition, 2018.
- [16] Georgia-Paraskevi Nikoleli, Dimitrios P. Nikolelis, Christina G. Siontorou, Stephanos Karapetis, and Theo Varzakas. *Advances in Food and Nutrition Research*, volume 84, chapter 2 – Novel Biosensors for the Rapid Detection of Toxicants in Foods, pages 57–102. Elsevier, New York, 2018.
- [17] Usman Latif, Serpil Can, Oliver Hayden, Paul Grillberger, and Franz L.Dickert. Sauerbrey and anti-sauerbrey behavioral studies in QCM sensors – detection of bioanalytes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176:825–830, 2012.
- [18] E. Flores , J. Flores, M. Morín, E. Gutiérrez, M. Mendoza y S. Alcántara S. Construcción y caracterización eléctrica de una microbalanza con Bi₄Ti₃O₁₂. *Superficies y Vacío*, 23:153–160, 2010.
- [19] J. Hernández, C. Mendoza, V. Altuzar, S. Muñoz, S. Mendoza y A. Saucedo. Fabricación de biosensores piezoeléctricos para la lectura de interacciones antígeno–anticuerpo. *Revista Mexicana de Física*, 28(1):67–74, 2012.
- [20] Andrés Piñon. *Implementación de un nuevo método de caracterización de biosensores basados en balanza de cristal de cuarzo (QCM) mediante instrumentos virtuales multipropósito*. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Naval y Oceánica. Universidad Da Coruña, A Coruña, España, 2014.
- [21] C. O’Sullivan and G. Guilbault. Commercial quartz crystal microbalances – Theory and applications. *Biosensors y Bioelectronics*, 14(8–9):663–670, 1999.
- [22] B. Kuswandi, D. Futra, and L. Heng. *Nanotechnology Applications in Food, Flavor, Stability, Nutrition and Safety*, chapter 15 – Nanosensors for the Detection of Food Contaminants, pages 307–333. Academic Press, Bucharest, Romania, 2017.
- [23] Jiachi Chiou, Arthur Ho, Hang Wai, and Wing tak Wong. Rapid testing methods for food contaminants and toxicants. *Journal of Integrative Agriculture*, 14(11):2243–2264, 2015.
- [24] Anne C. Rumiato e Inês Monteiro. Contaminantes em alimentos e orientação nutricional: reflexão teórica. *Revista Salud Pública*, 19(4):574–577, 2017.
- [25] M.Teresa Gomes, J.Rui Costa, and João Oliveira. The quantification of sodium in mineral waters using a quartz crystal microbalance. *Talanta*, 59(2):247–252, 2003.
- [26] D. Compagnone, M. Faieta, D. Pizzoni, C. Di Natale, R. Paolessec, T. Van Caelenberg, B. Beheydt, and P. Pittia. Quartz crystal microbalance gas sensor arrays for the quality control of chocolate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207:1114–1120, 2015.
- [27] Taneja P, V. Manjuladevi, K. Gupta, and R. Gupta. Detection of cadmium ion in aqueous medium by simultaneous measurement of piezoelectric and electrochemical responses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 268:144–149, 2018.
- [28] Abdunasser M.Etorki, A. Robert Hillman, Karl S. Ryder, and Andrew Glidle. Quartz crystal microbalance determination of trace metal ions in solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 599(2):275–287, 2007.
- [29] Aleksandra Karczmarczyk and Karsten Haupt AMD Karl-Heinz Feller. Development of a QCM–D biosensor for ochratoxin. A detection in red wine. *Talanta*, 166:193–197, 2017.
- [30] Prolay Sharma, Arunangshu Ghosh, Bipan Tudu, Santanu Sabhapondit, Binoti Devi Baruah, Pradip Tamuly, Nabarun Bhattacharyya, and Rajib Bandyopadhyay. Monitoring the fermentation process of black tea using qcm sensorbased electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 219:146–157, 2015.

- [31] Fanfei Deng, Wei Chen, Jun Wang, and Zhenbo Wei. Fabrication of a sensor array based on quartz crystal microbalance and the application in egg shelf life evaluation. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 33(20):292–299, 2017.
- [32] Marta Veríssimo, João Oliveira, and M.Teresa Gomes. The evaluation of copper contamination of food cooked in copper pans using a piezoelectric quartz crystal resonator. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 111–112:587–591, 2005.

Breve reseña de las autoras

Profesora Cristina De Sousa

Magister en Ingeniería Ambiental. Candidata a Doctora por la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo. Adscrita al Departamento de Química Tecnológica de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo.

Profesora Lisbeth Manganiello

Doctora en Ciencias Químicas por la Universidad de Córdoba – España. Investigadora Adscrita al Centro de Investigaciones Químicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo. Revisora de productos de I+D+i del Centro Nacional de Tecnología Química

Erratum

Comité de Edición Técnica

Revista Ingeniería UC, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

This erratum corrects an error in the paper *Revista Ingeniería UC*, 24(2), August 2017, 196–203

The title in English says

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

Should say

Hydraulic evaluation of the bridges over La Guardia creek using a two–dimensional model with live–bed Carlos Freitez*, Fabiana Martínez, Jean Carlos Rincón

The correction

The phrase “Tech Note:” should not appear in the title.

The title in spanish says

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

Should say

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

The correction

The phrase “Nota técnica:” should not appear in the title.

Fe de errata

Comité de Edición Técnica

Revista Ingeniería UC, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

Esta fe de errata corrige un error en el artículo Revista Ingeniería UC, 24(2), agosto 2017, 196–203

El título en inglés dice

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

Debe decir

Hydraulic evaluation of the bridges over La Guardia creek using a two–dimensional model with live–bed
Carlos Freitez*, Fabiana Martínez, Jean Carlos Rincón

La corrección

En el título no debe ir la frase “Tech note:”.

El título en castellano dice

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

Debe decir

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

La corrección

En el título no debe ir la frase “Nota Técnica:”.

Índice de materias

A

acero inoxidable dúplex SAF 2304, 338
acero inoxidable grado 304 H, 396, 415
adaptación con un stub en paralelo, 381
alimentos, 433
Alto-Santa, 347
aplicaciones de la colofonia, 325

C

calentamiento, 338
carta de Smith, 381
comportamiento mecánico, 338
conductividad, 388
contaminantes, 433
criogenia, 424

D

demanda bioquímica de oxígeno, 369
desechos, 369
dióxido de titanio, 357, 403

E

emulsiones agua:aceite, 388
espectroscopia, 388
estudio de tendencia, 325
exténderes, 403
extender, 357

F

fases intermetálicas sigma y chi, 396
fases sigma, 415
fragilización, 396, 415

G

GNU Octave, 381
Google Earth Engine, 347

I

impedancia, 388
incineración, 369

L

látex , 357, 403

M

mecanizado., 424
microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM), 433
microdureza, 338
Modelo de Escorrentía de Fusión de Nieve (SRM), 347
MODIS, 347

N

normativa, 369

P

permitividad, 388
piezoeléctrico, 433
pigmento, 357
pino caribe, 325
pintura semimate, 357

Q

QucsStudio, 381

R

reformulación, 403
rosin, 325

S

sensores, 433
sulfatos, 369

T

tenacidad de impacto, 338
tenacidad de impacto., 396, 415
tratamiento térmico, 424

V

vida útil, 424

Subjects index

A

Alto-Santa, 347

B

biochemical oxygen demand, 369

C

caribbean pine, 325

colophony application, 325

conductivity, 388

contaminants, 433

cryogenics, 424

D

duplex stainless steel SAF 2304, 338

E

embrittlement, 396, 415

extenders, 357, 403

F

food, 433

G

GNU Octave, 381

Google Earth Engine, 347

H

heating, 338

I

impact toughness, 338, 396, 415

impedance, 388

incineration, 369

intermetallic phases sigma y chi, 396, 415

L

latex, 357, 403

M

machining, 424

mechanical behavior, 338

microhardness, 338

MODIS, 347

P

permittivity, 388

piezoelectric, 433

pigment, 357

Q

quartz crystal microbalance (QCM), 433

QucsStudio, 381

R

reformulation, 403

regulations, 369

rosin, 325

S

semi-matt paint, 357

sensors, 433

single-stub matching, 381

Smith chart, 381

Snowmelt Runoff Model (SRM), 347

spectroscopy, 388

stainless steel 304 H, 396, 415

sulfates, 369

T

thermal treatment, 424

titanium dioxide, 357, 403

trend study, 325

U

useful life, 424

W

waste, 369

water:oil emulsions, 388

Índice de autores (*Author index*)

A

Acevedo, Franklin, 396, 415

B

Barrios, Nelson, 388

C

Calizaya Llatasi, Elmer E., 347

Correia, Angelina, 369

D

De Sousa, Cristina, 369, 433

F

Francisco, Ron, 424

J

Jamul, Nasser, 369

Jorge, José, 388

M

Manganiello, Lisbeth, 433

Mejía Marcacuzco, Jesús A., 347

Muñoz, José L., 357, 403

N

Navia, José Antonio, 388

O

Oliva, David, 388

P

Pérez, José A., 357, 403

Paricaguán, Belén M., 357, 403

Patiño, Edwin, 338

Peñaloza, William, 369

Pereira, Juan Carlos, 388

R

Ramones, Ivan, 424

Rodríguez, María, 388

S

Sáenz, Laura, 338, 396, 415

Sevilla, Fabiola, 357, 403

Sidorovas, Luis, 424

Z

Zozaya, A. J., 381

Apéndices

Línea editorial

Misión científica

Revista Ingeniería UC es el principal organismo de difusión científica y tecnológica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo.

El objetivo de Revista Ingeniería UC es la difusión de trabajos científicos tecnológicos en todas las áreas de la ingeniería, así como también ciencias afines aplicadas a la ingeniería.

Revista Ingeniería UC está adscrita a la Dirección de Investigación de la Facultad de Ingeniería. Es considerada por todos sus profesores como uno de los patrimonios más importantes de la Facultad de Ingeniería. Su primer volumen aparece en diciembre de 1992. Fundada por Dr. Edilberto Guevara en 1992 (actualmente Editor Honorario).

nivel local, Universidad de Carabobo y sus estado de influencia; nivel nacional, toda Venezuela; así como nivel internacional.

Todos los artículos son revisados por el Comité Editorial y arbitrados, a doble ciego, por el Comité Técnico y por especialistas en la materia.

Revista Ingeniería UC es publicada cada cuatro meses bajo los auspicios del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad de Carabobo (CDCH-UC).

Cobertura temática

Revista Ingeniería UC considerará para su difusión trabajos *originales e inéditos* (Los autores deben enviar la carta de compromiso), en español e inglés. Manuscritos en las áreas de la ingeniería de todas sus especialidades, pero en particular en las áreas de industrial, eléctrica, mecánica, civil, química y telecomunicaciones; así como de las ciencias básicas aplicadas a la ingeniería: matemáticas, física, química, computación, biología, ciencias ambientales, bioingeniería, biotecnología, estadística, etc.

Foro de Revista Ingeniería UC

La audiencia a la cual está dirigida consta de todos los investigadores en las áreas de ciencia, tecnología, ingeniería y matemáticas. En particular a los investigadores, profesores y estudiantes de Doctorado, Maestría y pregrado en las áreas de ingeniería y ciencias básicas afines. Esta audiencia es extendida a los gerentes de las áreas de innovación y desarrollo tecnológico del sector industrial. El foro tiene cubre las comunidades a

Editorial line

Scientific mission

Revista Ingeniería UC is the main body for scientific and technological diffusion at Facultad de Ingeniería of Universidad de Carabobo.

The Revista Ingeniería UC objective is the diffusion of scientific – technological works in all areas of engineering, as well as related sciences applied to engineering.

Revista Ingeniería UC is subscribed to Dirección de Investigación of Facultad de Ingeniería. It is considered by all its professors as one of the most important patrimonies of the Faculty of Engineering. Its first volume appears in December of 1992. Founded by Dr. Edilberto Guevara in 1992 (currently Honorary Editor).

Thematic coverage

Revista Ingeniería UC will consider for its diffusion original and unpublished works (The authors must send the commitment letter), in Spanish and English. Manuscripts in engineering areas of all its specialties, but particularly in the areas of industrial, electrical, mechanical, civil, chemical and telecommunications; as well as the basic sciences applied to engineering: mathematics, physics, chemistry, computation, biology, environmental sciences, bioengineering, biotechnology, statistics, etc.

Revista Ingeniería UC forum

The target audience is made up of all researchers in the areas of science, technology, engineering and mathematics. In particular the researchers, professors and students of Doctorate, Master's and undergraduate in the areas of engineering and related basic sciences. This audience is extended to innovation and technological development areas managers of the industrial sector. This forum has covers local communities, Universidad de

Carabobo and their state of influence; national level, all of Venezuela; as well as international level.

All articles are reviewed by Editorial Committee and refereed, double-blinded, by Technical Committee and by specialists in the field.

Revista Ingeniería UC is published every four months under the auspices of Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad de Carabobo (CDCH-UC).

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.
- f Artículos de tendencia tecnológica, estudios de prospectiva de I+D+i a medio y largo plazo de alta utilidad en el campo industrial.

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 \LaTeX 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 \LaTeX 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^AT_EX 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

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.
- f Technological trend articles, medium and long-term R & D + i prospective studies of high utility in the industrial field.

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 L^AT_EX 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 L^AT_EX 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 \LaTeX 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.

Carta de compromiso

Envíe junto con su trabajo la siguiente carta al 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.

El autor y los coautores ceden los derechos de autor a la Revista INGENIERÍA UC, pero mantiene sus derechos como autor intelectual.

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 están 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:

Nombre y apellido:

El autor para correspondencia:

Compromise letter

Send together with your paper the following letter to Editorial Committee:

Citizens
Director Chief Editor and other
Members of Editorial Committee
Revista INGENIERÍA UC
Present.

I hereby send you the manuscript of the work entitled:

to be submitted for evaluation to publication.

I declare that:

This work is original and unpublished: it has not been published, it is not duplicated, nor redundant; it is not being simultaneously submitted to arbitration for publication by any diffusion means, that the data are original and truthful.

The author and coauthors assign the copyright to Revista INGENIERÍA UC, but maintains their rights as an intellectual author.

The work, in its text as the tables and figures has been elaborated according to the Authors Instructions published by Revista INGENIERÍA UC, and that the references are directly related to the work.

The author or coauthor who indicates it is designated as correspondence author, with whom Editorial Committee will maintain communication via email revistaing@uc.edu.ve, who will be responsible for the authors and co-authors, and will respond quickly to the requirements of the Editorial Committee.

There are no known interest conflicts, and if there are the authors and coauthors are obliged to indicate in the original, next to funding source.

Signature:

First name and surname:

Correspondence author:

Índices de Revista Ingeniería UC

Revista Ingeniería UC está indexada en:



Universidad de Carabobo

Autoridades

Jessy Divo de Romero

Rectora

Ulises Rojas

Vicerrector Académico

José Ángel Ferreira

Vicerrector Administrativo

Pablo Aure

Secretario

Autoridades de la Facultad de Ingeniería

Prof. José Luis Nazar

Decano

Prof. Enrique Pérez Pérez
Director Esc. Ing. Industrial

Prof.^a Olga Martínez
Asistente al Decano

Prof. Reny Marin
Director Consejo Facultad

Prof. César Rodolfo Ruiz
Director Esc. Ing. Eléctrica

Prof. Carlos Brito
Director de Asuntos Estudiantiles

Prof.^a Marianna Barrios León
Directora de Postgrado

Prof. Carlos R. Alfonso A.
Director Esc. Ing. Mecánica

Prof. Edson Martínez Oberto
Director Esc. Ing. Civil

Prof. Manuel Elías Jiménez Bahri
Director de Administración

Prof. Carlos Hernández
Director Esc. Ing. Química

Prof. Carlos Cochiarella
Director de Asuntos Profesorales

Prof. Pablo Baricelli
Director del Centro de Investigaciones
Químicas

Prof. Angel D. Almarza M.
Director de Investigación y Producción
Intelectual

Prof.^a María Teresa Cruz
Directora de Docencia y Desarrollo Curri-
cular

Prof. César O. Seijas Fossi
Director del Centro de Procesamiento de
Imágenes

Prof. César Cuperto Ruiz P.
Director Esc. Ing. de Telecomunicaciones

Prof.^a Lin Hurtado
Directora Estudios Básicos

Prof.^a Marlin Gómez
Directora de Extensión

Prof. Jesús J. Jiménez Grimán
Director del Instituto de Matemática y
Cálculo Aplicado

Prof. David E. Duarte G.
Dirección de Tecnologías de la Información
y Comunicación

REVISTA INGENIERÍA UC

La Revista Ingeniería UC es una publicación periódica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, adscrita a la Dirección de Investigación. Es arbitrada, indizada en REVENCYT (Venezuela) ; Actualidad Iberoamericana (CIT-Chile); IET/INSPEC (Unitec Kingdom UK); LATIDEX-Catálogo (México); REDALYC (México); Periódica (México) y está incluida en Ulrich's International Periodical Directory (USA), de Publicación Internacional; Emerging Sources Citation Index, Thomson Reuters.

Se publica cada cuatro meses bajo los auspicios del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad de Carabobo (CDCH-UC). Se aceptan trabajos en Castellano e Inglés. Todos los trabajos son revisados por el Comité Editorial, Arbitrados por el Comité Técnico y por especialistas en la materia.

Dirección postal: Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Bárbula-Valencia, Código Postal 2008, estado Carabobo, Venezuela.

Correo-e: revistaing@uc.edu.ve

Página Web: <http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/>; <http://revista.ing.uc.edu.ve/>

Revista Ingeniería UC, ISSN 1316–6832
Diciembre 2018, Volumen 25
Número 3

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 V y XI.



Revista INGENIERÍA UC
Impreso en Publicaciones de la
Facultad de Ingeniería de la
Universidad de Carabobo,
Campus de Bárbula,
Venezuela