Enero – Diciembre 2019, Vol. 26, N° 1-3, ISSN 1316–6832
Online ISSN: 2610-8240

FACULTAD DE INGENIERIA

Revista INGENIERÍA UC

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

Disponible en:
Revista Ingeniería UC

http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista
https://www.redalyc.org/revista.oa?id=707/

VALENCIA – VENEZUELA

ISSN 1316–6832
Depósito legal pp 92.0200
Online ISSN: 2610-8240

Revista indizada 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.

Revista Ingeniería UC

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

Editor - Jefe
Prof. Ángel D. Almarza M., Dr. Dirección de Investigación y Producción Intelectual, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Editores Honorarios
Prof. Edilberto Guevara, PhD. Vocal of the National Tribbunal of Water. National Water Authority, Perú. Instituto Hidrología Aplicada y Medio Ambiente (IHAMA), Lima, Perú. Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela. Período (1992-2003)

Prof. Francisco Arteaga, PhD. Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela. Período (2003-2009)

Prof.ª Lisbeth Manganiello, PhD. Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela. Período (2009-2018)

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 Asociados
Prof.ª Evelyn Yamal. Dra. Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Prof.ª Lissette Jiménez. Dra. Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

Prof.ª Beatriz Herrera. Dra. Universidad Católica de Leuven, Bélgica

Corrector de redacción y estilo
Prof.ª Vanessa Hurtado. MSc. Escuela de Ingeniería Mecánica. 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. Herbertt 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

ISSN 1316–6832
Depósito legal pp 92.0200
Online ISSN: 2610-8240

Revista Ingeniería UC

Revista indizada 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. Luis G. Zárate López, Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla, México
Dr. Enrique Cázares Rivera, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, México
Dra. Laura Sáenz, Universidad de las Fuerzas Armadas, Sede Latacunga, Ecuador
Ing. Johel Rodríguez, M.Sc., Universitat Politècnica de València, España
Ing. Pedro Vargas Ferrer,M.Sc., Universidad de Talca, Chile
Dr. Eliecer Colina, Universidad de Los Andes, Venezuela
Dr. Francisco García Sánchez, Universidad Simón Bólivar, Venezuela
Dr. Fernando Mora, Universidad Simón Bólivar, Venezuela
Dr. Carlos Hurtado, Universidad de Oriente, Venezuela
Dr. Giovanni De Mercato, Universidad Simón Bólivar, Venezuela
Dr. Gian Franco Passariello, Universidad Simón Bólivar, Venezuela
Dr. William Castro, Instituto Venezonalo de Investigaciones Científicas, Venezuela
Dr. Oscar Crescente, Universidad de Oriente, Venezuela
Dr. Luis Mata Guevara, Universidad de Oriente, Venezuela
Dra. Maj Britt Mostue, Universidad de Oriente, Venezuela
Dra. Susana Salinas de Romero, Universidad del Zulia, Venezuela
Lic. Hernando Herrera Mata, M.Sc., Universidad de Oriente, Venezuela
Ing. Carlos Lameda, M.Sc., Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre, Venezuela
Ing. Alfonso Alfonsi, Universidad de Oriente, Venezuela
Dr. William C. Henriquez Guzmán, Universidad de Oriente, Venezuela
Dr. Sergio Pérez Pacheco, Universidad Estatal de Bolívar, Ecuador
Dr. César O. Seijas Fossi, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Demetrio Rey Lago, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Alfonso Zozaya, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dra. Damelys Zabala, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dra. Lilly Marcano, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Antonio Bonsjak, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Guillermo Montilla, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. Luis Vallés, Universidad de Carabobo, Venezuela
Dr. José A. Díaz, 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/

https://www.redalyc.org/revista.oa?id=707
Correo–e: revistaing@uc.edu.ve
Correo–e: revistaing@gmail.com
Correo–e: adalmarza@gmail.com (A. Almarza)
Correo–e: jjjimenezgriman@gmail.com (J. Jiménez)

Redes sociales
Twitter: @revistaing
Instagram: revistainguc

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

ISSN 1316–6832
Online ISSN: 2610-8240

Revista Ingeniería UC

Órgano de Divulgación Científica y Tecnológica

Facultad de Ingeniería

Universidad de Carabobo

Valencia – Venezuela

Contenido General, *(General content)*

Volumen 26 Número 1 **1**

Editorial volumen 26 número 1 **2**

José Luis Nazar, Ángel Almarza

1 Analysis of interfacial properties in samples of resins I, associated with a heavy crude oil, hydrotreated under distinct operative conditions **4**

Análisis de las propiedades interfaciales en muestras de resinas I, asociadas a un crudo pesado, hidrotratado bajo distintas condiciones de operación

Beatriz Gutiérrez, Henry Labrador

2 Comparison of three methods in the analysis of hydrometeorological droughts in the Ilave River basin Puno - Perú **14**

Comparación de tres métodos en el análisis de sequías hidrometeorológicas en la cuenca del Río Ilave Puno – Perú

Lorenzo G. Cieza Coronel, Jesús Abel Mejía Marcacuzco

3 Effect of mineral compounds of sands on acid gases generation at steam injection conditions **23**

Efecto de composición mineral de arenas sobre generación de gases ácidos en crudos pesados a condiciones de inyección de vapor

Yefrenck Castro, Diego Sánchez, Alfredo Viloria

4 Metaheuristics-based frameworks to solve the knapsack problem **31**

Frameworks basados en metaheurísticas para resolver el problema de la mochila

Isela Jiménez-Castellano, Betania Hernández-Ocaña, José Hernández-Torruco, Oscar Chávez-Bosquez

5 Design, construction and evaluation of the performance of a load reactor sequential for treatment of residual waters of teneries **44**

Diseño, construcción y evaluación del desempeño de un reactor de carga secuencial para tratamiento de aguas residuales de tenerias

Estefania Freytez, Adriana Márquez, María Carolina Pire, Edilberto Guevara, Sergio Pérez

6 Configuration of Harmony Search Parameters based on Fuzzy Logic

Configuración de los parámetros de la búsqueda armónica mediante lógica difusa

Alejandro Centeno, Alejandro Bolívar, Demetrio Rey, Francisco Arteaga, César Séijas, Ángel D. Almarza M. **61**

7 Modeling of the monthly distribution of soil erosion and sediment yield in the Tucutunemo Basin, Venezuela **72**

Modelado de la distribución mensual de la erosión del suelo y la producción de sedimentos en la cuenca de Tucutunemo, Venezuela

Samuel Cárdenas, Adriana Márquez, Edilberto Guevara, Demetrio Rey

8 Evaluation of the quality and water flow of a hydrographic basin located in a national park **96**

Evaluación de la calidad y el caudal de aguas de una subcuenca hidrográfica ubicada en un parque nacional

Elianny Balza, María Zapata, Milagros Jiménez-Noda, Lisbeth Manganiello, Cristóbal Vega, Rosalyn Cova, Jesús Moreno

9 Tech note: bioremediation, enemy of cadmium **110**

Nota técnica: biorremediación, enemigo del cadmio

Yeimy Nieves, Norbis Parra, Samuel Villanueva, Magaly Henríquez

10 Tech note: technologies for the production of isopropyl alcohol (*IPA*) **119**

Nota técnica: tecnologías para la producción de alcohol isopropílico (*IPA*)

Greysi Moreno–Cedeño, Natasha Tellería Mata, Samuel Villanueva, Magaly Henríquez

Volumen 26 Número 2 **125**

Editorial volumen 26 número 2 **126**

José Luis Nazar y Ángel Almarza

11 An electronic security application for the authentication of Android phones based on the biometric analysis of human locomotion **128**

Una aplicación de seguridad electrónica para la autenticación de teléfonos Android basada en el análisis biométrico de la locomoción humana

Daniel E. Hernández, Víctor E. Gil, Fabián Robledo

12 Effect of geometric specifications of ogee spillway on the volume variation of concrete consumption using genetic algorithm **145**

Efecto de las especificaciones geométricas de un aliviadero ogee en la variación del volumen de consumo de hormigón utilizando algoritmo genético

Milad Kheiry, Alireza Pilpayeh

13 Preliminary study of the process of nitrate removal optimization from aqueous solutions using Taguchi method. **154**

Estudio preliminar de la optimización del proceso de remoción de nitrato de soluciones acuosas utilizando el método de Taguchi

Hedieh Ahmadpari, Seyyed Hashemi, Amir Afarinandeh

14 Hydraulic evaluation of energy dissipation in four types of buffer basins, under variable flow conditions **163**

Evaluación hidráulica de la disipación de energía en cuatro tipos de cuencos amortiguadores, bajo condiciones de flujo variable

Luis Vásquez, Nelson Terrones

15 Comparison of different methods with lysimeter measurements in estimation of rice evapotranspiration in Sari Region **175**

Comparación de diferentes métodos con mediciones lisimétricas en la estimación de la evapotranspiración del arroz en la región Sari

Maryam Babaee, Ahmad Shokat-Naghadeh, Hedieh Ahmadpari, Mohammad Nabi-Jalali

16 Rolling friction of AISI 4140 steel in a ring on ring tribometer **185**

Fricción por rodamiento del acero AISI 4140 en tribómetro anillo sobre anillo

J. Romero, E. Rondón

17 Identification and quantification of (+) - Catechins and Procyanidins in Cocoa from Ocumare de la Costa, Venezuela **192**

Identificación y cuantificación de (+) - Catequinas y Procianidinas en cacao procedente de Ocumare de la Costa, Venezuela

Eduardo Lujano, Lisbeth Manganiello, Ana Contento, Ángel Ríos

18 Studies of the mechanical properties of concrete reinforced with sugar cane bagasse fibers

Estudio de las propiedades mecánicas del concreto reforzado con fibras de bagazo de caña de azúcar

Belén Paricaguán, José Muñoz **202**

19 World trend in the elaboration of cocoa derived products **213**

Productos derivados del cacao dirigidos al mercado alimentario y farmacéutico

Rosangel Gómez–Molina, Samuel Villanueva, Magaly Henríquez

20 Trend study: technologies for the recycling of wastewater **223**

Trend study: technologies for the recycling of wastewater

Jiraleiska Hernández, Samuel Villanueva, Magaly Henríquez

21 Tech note: exploratory analysis of the radioactive activity in the El Baúl Massif (Cojedes State-Venezuela) **233**

Nota técnica: análisis exploratorio de la actividad radiactiva en las Galeras de El Baúl (Estado Cojedes –Venezuela)

Richard Barrios, Nelson Falcón

22 Tech Note: Study of the flow of a thin film on an inclined plane in the presence of a tangential stress applied to the free surface and effects of viscous dissipation. **239**

Nota técnica: Estudio del flujo de una película delgada sobre un plano inclinado en presencia de un esfuerzo tangencial aplicado a la superficie libre y efectos de disipación viscosa

Gruber Caraballo, Enrique Flores

Volumen 26 Número 3 245

Editorial volumen 26 número 3 **246**

José Luis Nazar y Ángel Almarza

23 Numerical simulation of human respiratory system **248**

Simulación numérica del sistema respiratorio humano

José Garrido,José López, Rafael Benítez, Carlos González

24 Experimental evaluation of the behavior of Sandy Soil–Cement Mixture

Evaluación experimental del comportamiento de mezclas suelo arenoso–cemento

Hassan Sharafi, Mehdi Shekarbeigi **258**

25 Evaluation of a symmetric model to calculate the activity coefficients of a binary liquid mix 273

Evaluación de un modelo simétrico para calcular los coeficientes de actividad de una mezcla líquida binaria

Aly Castellanos, Aileen Lozsán, Issarly Rivas

26 Heterogeneous globally coupled chaotic maps systems 286

Sistemas heterogéneos de mapas caóticos acoplados globalmente

Argenis López, Orlando Alvarez-Llamoza

27 Optimization of analytical method for simultaneous determination of organoclorine and organophosphorus pesticides in quinoa samples using GC/MS 297

Optimización de un método analítico para determinación simultánea de pesticidas organoclorados y organofosforados en muestras de quínoa usando GC/MS

Janeth Salas, Bárbara Torrez, Rosa Amaro, Carlos Ibarra, Irán González

28 Proposal for the design of an activated carbon production line from sugarcane and coconut 306

Propuesta del diseño de una línea de producción de carbón activado a partir de caña de azúcar y coco

Gabriel Ojeda, Arleth Orozco, Tony Espinoza

29 An unsupervised approach for improving speech enhancement using wavelet packet transform and adaptive thresholding 319

Una estrategia no supervisada para mejorar el habla utilizando una transformada del paquete wavelet y umbrales adaptativos

Mohammadali Shafieian, Mojdeh Rahmanian

30 A performance index to evaluate the technical-operational regulations of the FM sound broadcasting service and its application in Latin America 337

Un índice de desempeño para evaluar la normativa técnica-operativa del servicio de radiodifusión sonora FM y su aplicación en Latinoamérica

Fabián Robledo, Bill S. Torres

31 Electronic hammer for nondestructive determination of compaction characteristics of fine-grained soils

Martillo electrónico para la determinación no destructiva de características de compresión de suelos de grano fino

Behrouz Halimi, Hamidreza Saba, Saeid Jafari MehrAbadi, Saeid Saeidi Jam **352**

32 Bibliometric Visualization and Research Trends in the Cocoa Area Worldwide. Period 2011-2016 **361**

Visualización Bibliométrica y Tendencias de Investigación en el Área de Cacao a Nivel Mundial. Periodo 2011-2016

Samuel Villanueva, Cristóbal Vega, Magaly Henríquez

33 Tech Note: Supervision of the mite *Steneotarsonemus spinki* Smiley (Acari : Tarsonemidae) pest on *Oryza sativa* L **373**

Nota Técnica: Vigilancia del ácaro plaga *Steneotarsonemus spinki* Smiley (Acari: Tarsonemidae) en *Oryza sativa* L

Sebastián Cestari, Bárbara Nienstaedt, Solange Issa

34 Tech Note: Removal of Heavy Metals by Photocatalyst. **378**

Nota Técnica: Remoción de metales pesados por medio de fotocatálisis.

Sara Parsaei Avid

Índice de materias **386**

Subjects index **388**

Índice de autores (*Author index*) **391**

Apéndices 1

A. Línea editorial **2**

B. Editorial line **3**

C. Políticas de ética y publicación **4**

D. Ethics and Publication Policies **8**

E. Normas para la presentación de artículos **11**

F. Authors Information **14**

G. Carta de compromiso **16**

H. Compromise letter **17**

I. Índices de Revista Ingeniería UC **18**

FACULTAD
DE
INGENIERIA

Volumen 26 Número 1

Editorial

La Revista Ingeniería UC en la edición de su volumen 26, número uno (1) correspondiente al período de enero a abril del año 2019, demuestra la solidez, el compromiso y la determinación que como equipo nos caracteriza, siendo capaces de sobrellevar las circunstancias de los tiempos actuales y cumplir con la comunidad científica nacional e internacional y nuestra ilustre casa de estudios. Estamos convencidos que son estas situaciones especiales y de complejidad, las que nos permiten valorar en su justa medida los esfuerzos de todos los que hacen posible la edición y montaje de cada número, dándonos la oportunidad de seguir ocupando nuestra posición como el principal órgano de divulgación científico y tecnológico de nuestra facultad. Desde la Revista Ingeniería UC, agradecemos la confianza que han puesto en nosotros los diversos autores y reafirmamos una vez más nuestra voluntad de seguir avanzando, manteniendo la excelencia académica, y haciendo visibles productos de investigación nacionales e internacionales de altísima calidad.

Abrimos la presente edición con un análisis de las propiedades interfaciales en muestras de resinas I, asociadas a un crudo pesado, mejorado por hidrotramiento bajo distintas condiciones de operación, usando el método de gota colgante, presentado por Gutiérrez y Labrador. Cieza y Mejía, exponen un estudio de gran interés en términos del aprovechamiento de los recursos hídricos, basado en la comparación de tres métodos para el análisis de sequías hidrometereológicas en la cuenca del río Ilave, Puno-Perú, por medio de la evaluación de series históricas que abarcan desde el año 1957 hasta el 2015.

Castro y su grupo, muestran el efecto de la composición mineral de arenas, provenientes de cuatro diferentes bloques de la faja petrolífera del Orinoco, en la reacción de aquatermólisis en condiciones de inyección de vapor, para lo cual usaron reactores por carga para el sistema arena/agua/petróleo entre 240-280°C en una atmósfera de vapor de agua. Jiménez-Castellano y colaboradores, realizaron una presentación de los frameworks basados en metaheurísticas de diferentes familias para resolver el problema de la mochila, a través de un prototipo de software desarrollado en lenguaje Java.

Freytez y su equipo plantean el diseño, construcción y evaluación del desempeño de un reactor de carga secuencial (SBR) para tratamiento de aguas residuales de tenerías, ejecutando la fase experimental con biomasa granular y biomasa suspendida; de donde se concluyó que la tasa de remoción de la DQO en un SBR para duraciones de ciclo de 6, 12 y 24 horas usando biomasa granular bajo condiciones aerobias resultó 2 veces superior a la tasa de remoción de la biomasa suspendida.

Centeno y su grupo implementaron una propuesta para la configuración de los parámetros numéricos del algoritmo de búsqueda armónica basada en lógica difusa, la cual se utiliza para el entrenamiento supervisado de una red neuronal multicapa con la finalidad de resolver un problema de clasificación binaria.

Cárdenas y colaboradores, presentan el modelado de la distribución mensual de erosión del suelo y la producción de sedimentos en la cuenca de Tucutunemo, Venezuela, empleando técnicas de detección remota en imágenes satelitales de Landsat y el modelo de elevación digital global ASTER con una resolución espacial de 30 metros para utilizar los modelos USLE (Universal Soil Loss Equation) y Langebein-Schumm, encontrándose que los fenómenos objeto de estudio ocurren en la parte alta y media de la cuenca.

También forma parte de esta edición, un trabajo especial de grado premiado por la Escuela de Ingeniería Química de nuestra ilustre Universidad de Carabobo, realizado por Balza y Zapata, quienes evidencian en su artículo la evaluación de la calidad y el flujo de aguas de la subcuenca hidrográfica Miquija–Goaigoaza,

ubicada en la vertiente norte del Parque Nacional San Esteban (PNSE), donde se destaca el diseño de un modelo matemático, aplicando la metodología Box–Jenkins para la estimación de los caudales mensuales, apoyado tanto en caudales históricos como actuales.

Por último, cerramos con dos notas técnicas. En la primera, Nieves y colaboradores desarrollaron el levantamiento de información, que permitió determinar las tecnologías que a nivel mundial han sido desarrolladas para la biorremediación de los suelos contaminados con cadmio, destacando fundamentalmente dos de ellas, basadas en el uso de plantas y hongos respectivamente, para la posible implementación en una zona productora de cacao en el estado Miranda, Venezuela. En la segunda, Moreno y su grupo identificaron las tecnologías para la producción de alcohol isopropílico (IPA) patentadas a nivel mundial en el período 1900-2018, de donde se describen tres métodos fundamentales para la obtención de IPA, como lo son: hidratación de acetona, hidratación de propileno y actividad enzimática de bacterias genéticamente modificadas.

Nos despedimos, 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 Luis Nazar*
Decano de la Facultad de Ingeniería

Profesor *Ángel Almarza*, Dr.
Editor – Jefe

Analysis of interfacial properties in samples of resins I, associated with a heavy crude oil, hydrotreated under distinct operative conditions

B. Gutiérrez, H. Labrador*

Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (Lab. PHD). Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología. Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.

Abstract.- In this work several samples of resins I, associated to Mora crude oil, enhanced by hydrotreating (HT) under distinct conditions were considered, with the main objective of analyzing their interfacial properties with the pendant drop method. First, it was evaluated the variation of interfacial tension on solutions from resins I in saturated toluene, as a function of their concentration and it was calculated their critical micelle concentration (CMC); plus, as innovation, selected samples were purified through column elution chromatography, then their interfacial tension was measured and their CMC was calculated. As main results, it was verified that resins I associated to Mora crude oil, with or without enhancing it, didn't show any relevant changes between their interfacial tension, however, there were differences in their CMC; besides, through the purification process carried out in this work, it was proved the hypothesis of resins I, with its operative definition, contains saturated, aromatics and resins; plus, resins I samples, once purified, decreased their interfacial tension and CMC, which points out that the other sub fractions present within resin I, particularly in the case of Mora crude oil, represented modifications in tensoactive properties of the fraction under analysis.

Keywords: interfacial tension; critical micelle concentration (CMC); dispersants; resins; surfactants.

Análisis de las propiedades interfaciales en muestras de resinas I, asociadas a un crudo pesado, hidrotratado bajo distintas condiciones de operación.

Resumen.- En esta investigación se consideraron muestras de resinas I, asociadas al crudo Mora, mejorado por hidrotratamiento (HT) bajo distintas condiciones, con el objetivo general de analizar sus propiedades interfaciales, usando el método de la gota colgante. Inicialmente, se evaluó la variación de la tensión interfacial de disoluciones de resinas I en tolueno saturado, como función de su concentración y se determinó su concentración micelar crítica (CMC); adicionalmente y como innovación, varias muestras seleccionadas se purificaron, aplicando una cromatografía de elución en columna, se evaluó su tensión interfacial y se determinó su CMC. Como resultados más relevantes, se verificó que las resinas I asociadas al crudo Mora, con o sin mejoramiento, no presentaron cambios significativos en su tensión interfacial, pero se apreciaron diferencias en su CMC; en el proceso de purificación, se comprobó la hipótesis de que la fracción de resinas I, dada su definición operacional, contiene saturados, aromáticos y resinas; adicionalmente, las muestras de resinas I purificadas, disminuyeron su tensión interfacial y CMC, con lo cual se demuestra que la presencia de las sub fracciones antes mencionadas, particularmente en el crudo bajo análisis, representaron modificaciones a las propiedades tensoactivas de la fracción bajo estudio.

Palabras claves: tensión interfacial; concentración micelar crítica (CMC); dispersantes; resinas; surfactantes.

Recibido: 29 agosto 2018
Aceptado: 02 febrero 2019

1. Introducción

El petróleo es una mezcla compleja, formada por hidrocarburos de varios tipos, con presencia de heteroátomos como azufre (S), oxígeno (O) y nitrógeno (N), además de ciertos metales, principalmente níquel (Ni) y Vanadio (V); su elevada complejidad, hace que sea muy común la división en pseudo familias de compuestos, con el objeto de facilitar el análisis y estudio de sus propiedades y estructuras [1]. Estas pseudo familias son: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*hjlabrad@uc.edu.ve (H. Labrador)

La precipitación de asfaltenos constituye uno de los problemas operativos más documentados en la industria petrolera, tanto en las etapas de extracción, transporte y almacenamiento [2], como en los procesos de refinación [3], pudiendo generar grandes pérdidas e interrupciones en las operaciones. Por esta razón, se han realizado estudios que buscan describir las propiedades de los asfaltenos [4, 5], además del tipo y características de las interacciones que tienen éstos en el seno del crudo, las cuales son responsables de su estabilización en el mismo [6, 7, 8, 9].

Dentro de esta división del crudo en pseudo familias de compuestos, se ha identificado que las sustancias responsables de estabilizar a los asfaltenos son las resinas [10], debido a su estructura, la cual presenta varios núcleos aromáticos (grupos polares), con sustituyentes laterales de grupos alifáticos y nafténicos (con menor polaridad), con presencia de ciertos grupos funcionales con heteroátomos, lo que hace que tengan propiedades tensoactivas [11, 12]. Sin embargo, la definición más formal que se tiene sobre las resinas asociadas al petróleo es que son la fracción de crudo que es soluble en alcanos livianos como el n-pentano o el n-heptano y que puede adsorberse sobre ciertos materiales activados como arcillas (bentonitas), sílice gel, alúmina, siendo insolubles en propano líquido [10, 13]. Adicionalmente, la pseudo familia de resinas puede dividirse en las resinas I, que son aquellas que coprecipitan con los asfaltenos en la separación primaria del crudo, siguiendo la norma ASTM D-6560-12 [14] y las resinas II, que en dicha etapa, permanecen en la fase líquida conocida como maltenos [15, 16].

Andersen y Speight [10] señalan que la fracción de resinas tiene gran importancia en el crudo, puesto que, éstas son las encargadas en formar las micelas, estabilizando a las moléculas de los asfaltenos, manteniéndolos dispersos en el sistema coloidal – molecular que representa al crudo.

A nivel industrial y de investigación, se han desarrollado varios métodos, tanto correctivos como preventivos, para solucionar los problemas relacionados con la precipitación de asfaltenos [17, 18]; dentro de estos métodos, uno de los más empleados consiste en la aplicación de sustancias dispersantes, con objeto de estabilizar las moléculas de asfaltenos, evitando la asociación entre éstas con la consecuente formación de agregados sólidos. En los crudos inestables o con tendencia a precipitar asfaltenos, la aplicación de inhibidores o dispersantes busca reforzar la acción peptizante que naturalmente ejercen las resinas, por lo cual la composición en los productos comerciales está basada en la mayor parte de los casos en emplear moléculas con núcleos polares y extremos de baja polaridad, como por ejemplo los alquil fenoles, compuestos etoxilados, sulfonatos, aminas, amidas, en distintas combinaciones [13, 10]. La formulación de estos dispersantes e inhibidores representa un área de alta complejidad, pues cada crudo tiene características y propiedades distintas y el desempeño de estos aditivos es función de su composición, de las características y los parámetros estructurales del crudo y sus asfaltenos, de la tasa de adición, aparte de las variables operativas: temperatura, presión [19].

En atención a los retos en complejidad que representa el desarrollo de productos sintéticos como dispersantes de asfaltenos, unido a la necesidad de disminuir costos en esta materia y disminuir la generación de pasivos ambientales por manejo de sustancias contaminantes, la industria ha evaluado la utilización de sustancias naturales como posibles dispersantes de asfaltenos [20], así como el empleo de resinas provenientes de distintos crudos [21, 22, 23, 24, 25, 16, 13], aprovechando así las características antes mencionadas que éstas presentan, gracias a su estructura. La presente investigación desarrolla entonces la evaluación de las propiedades tensoactivas de varias muestras de resinas I, asociadas a un crudo pesado, el Mora (colombiano), previamente mejorado por hidrotratamiento (HT), a través de mediciones de tensión interfacial en disoluciones de resinas I en tolueno saturado, sobre medio acuoso y del cálculo de su concentración micelar crítica (CMC), ambos parámetros típicamente estudiados y calculados en el análisis de surfactantes, para describir la capacidad dispersante de una sustancia. Adicionalmente y como innovación, se presenta el sub fraccionamiento o purificación de las muestras

de resinas I, empleando una cromatografía de elución en columna, de acuerdo a la norma ASTM D-2007-11 [26], con lo cual se obtuvieron sus saturados, aromáticos y resinas, por muestra; finalmente, se midió la tensión interfacial y se calculó el CMC de las resinas purificadas, para realizar los análisis y comparaciones respectivas.

2. Reactivos y metodología

2.1. Reactivos

Se emplearon muestras de un crudo pesado, el Mora (colombiano), hidrotratado y no hidrotratado, pertenecientes al Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (Lab. PHD – Facyt) de la Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología, de la Universidad de Carabobo (Venezuela). Dichas muestras, mejoradas bajo distintas condiciones, como parte de otra investigación [21], se indican en la Tabla 1, para la posterior identificación de las resinas I correspondientes.

Tabla 1: Identificación de las muestras de crudo empleadas en la investigación

Muestra	Descripción
0	Crudo Mora sin mejorar (patrón)
1	Crudo Mora HT a 230°C, 1000psig, catalizador de $Ni_2B/\gamma - Al_2O_3$
2	Crudo Mora HT a 270°C, 1000psig, catalizador de $Ni_2B/\gamma - Al_2O_3$
3	Crudo Mora HT a 310°C, 1000psig, catalizador de $Ni_2B/\gamma - Al_2O_3$
4	Crudo Mora HT a 270°C, 1000psig, catalizador de Ni_2B
5	Crudo Mora HT a 270°C, 1000psig, catalizador de $Ni–Mo/\gamma - Al_2O_3$
6	Crudo Mora HT a 270°C, 1000psig, s/c

En cuanto a los disolventes empleados, todos fueron de grado analítico: n-hexano, tolueno, metanol. Como fase estacionaria para la cromatografía de elución en columna, se empleó sílice gel grado analítico.

2.2. Metodología

2.2.1. Separación de las muestras de resinas I del crudo

Se realizó partiendo de los ensayos estandarizados ASTM D-6560-12 (IP-143) [14] y ASTM D-2007-11 [26] modificados, empleando en este caso n-hexano como disolvente de separación. Inicialmente se precalentó el crudo a 50°C para disminuir su viscosidad y facilitar su manejo; posteriormente se indujo la precipitación con n-hexano, a una relación crudo:disolvente de 1:30 en volumen, bajo agitación constante, durante 6 h; seguidamente, se dejó en reposo para favorecer la decantación, durante 12 h. Una vez transcurrido este tiempo, se realizó la filtración atmosférica del sistema y el sólido asfalténico obtenido fue pesado y secado, para pasar a una extracción en caliente Soxhlet, empleando n-hexano, con la finalidad de remover la fracción de resinas I, que habían coprecipitado con los asfaltenos; el proceso culminó al observar el disolvente incoloro en la cámara de extracción de la unidad Soxhlet. Posterior a esta etapa, la disolución obtenida se sometió a rotoevaporación, para obtener la muestra de resinas I correspondiente, para su cuantificación y almacenaje.

2.2.2. Medición de la tensión interfacial por el método de la gota colgante

Todas las mediciones se realizaron en un tensiómetro de gota colgante, construido en la Universidad Central de Venezuela, el cual cuenta con un software para procesamiento de las imágenes y resolución de los cálculos correspondientes. Antes de tomar las lecturas de tensión interfacial, se prepararon disoluciones madre, partiendo de todas las muestras de resinas I, en tolueno previamente saturado con agua destilada, a una concentración de 4000 mg/L, para el caso de las muestras iniciales, mientras que en el caso de las muestras ya purificadas, la concentración de las disoluciones madre fue de 8500 mg/L. Seguidamente se hizo un barrido preliminar de concentraciones, para las medidas piloto, con las cuales se quería ubicar el intervalo de concentraciones que permitiesen apreciar los cambios en la tensión interfacial de las distintas muestras. Para ello se prepararon 2 disoluciones, partiendo de la inicial, en cada caso se midió su densidad, usando un picnómetro, finalmente se procedió a medir su tensión interfacial, en medio acuoso. Con estos valores se precisó el intervalo

de concentraciones de trabajo, se prepararon todas las disoluciones por dilución de la inicial y en cada uno de los casos se midió también su densidad, usando el picnómetro. Posteriormente, al igual que en el caso de las disoluciones piloto, se evaluó la tensión interfacial de cada una de las disoluciones en el medio acuoso, siguiendo el procedimiento del equipo.

2.2.3. Purificación o sub fraccionamiento de las muestras de resinas I por cromatografía de elución en columna.

El proceso se llevó a cabo usando columnas cromatográficas de vidrio, de 860mm de longitud y un diámetro interno de 14mm, con sílice gel como fase estacionaria, en una relación másica de sílice gel:muestra de 30:1. Inicialmente se realizó la activación del sílice gel, manteniéndolo a 140°C durante 24h; posteriormente, se llenó cuidadosamente la columna cromatográfica con la fase estacionaria, eliminando burbujas y posibles espacios vacíos, recirculando n-hexano en esta etapa, para evitar fenómenos de canalización durante el proceso de separación, los cuales entorpecerían el fenómeno de transferencia de masa; además, la válvula de descarga se mantuvo en una apertura aproximada del 50 %, que permitió un tiempo de residencia suficiente para obtener la elución de las fracciones correspondientes. Se pesó (0,5000 ± 0,0001)g de la muestra de resinas I correspondiente, se solubilizó en n-hexano debido a su alta viscosidad y se inyectó en el tope de la columna; posterior a la inyección de la muestra, se comenzó a recolectar el disolvente eluído por el fondo de la misma. Durante la recolección de la primera pseudo familia de componentes, se verificó constantemente con la ayuda de una lámpara de rayos UV-vis, para detectar el cambio hacia la fracción de aromáticos y empezar la recolección de éstos en forma separada; esta distinción entre fracciones se hizo empleando la capacidad de absorción de luz en el espectro UV-vis que tienen los aromáticos. Al iniciar la recolección de éstos por el fondo de la columna, se empezó a alimentar el tope de la misma con mezclas n-hexano/tolueno, a objeto de no generar cambios bruscos de disolvente en su interior y a medida que se avanzó en el proceso, las mezclas se enriquecieron en tolueno, hasta inyectar solamente este último disolvente. La última fracción, de resinas, se comenzó a recolectar al visualizar el cambio de coloración en el solvente eluído al fondo de la columna, hacia un tono marrón oscuro, asociado típicamente con las resinas del petróleo; a partir de esa etapa se comenzó a alimentar el tope de la columna cromatográfica con mezclas de tolueno y metanol, enriqueciendo poco a poco en este último, para generar la desorción de las resinas desde la fase estacionaria de sílice gel hasta el final del proceso. Luego, todas las fracciones separadas fueron concentradas por rotoevaporación, recuperados los disolventes correspondientes, cuantificadas y almacenadas, especialmente la sub fracción de resinas, la cual fue empleada posteriormente durante la investigación.

3. Análisis y discusión de resultados

Inicialmente se elaboraron las curvas de tensión interfacial en función de la concentración, para las disoluciones de cada una de las muestras de resinas I, con la finalidad de evaluar el comportamiento de éstas y realizar las comparaciones necesarias. La Figura 1 presenta la variación de la tensión interfacial de las disoluciones de resinas I, en función de su concentración.

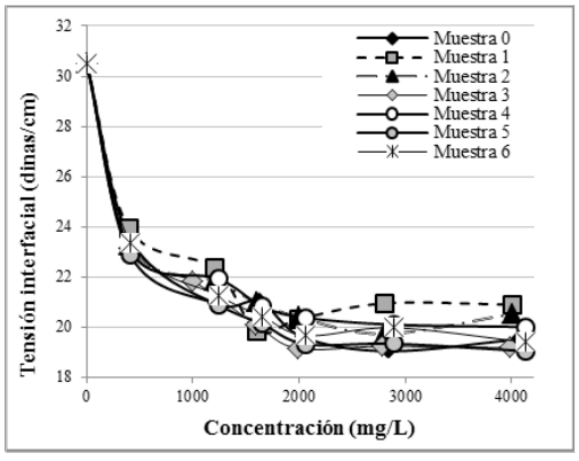


Figura 1: Variación de la tensión interfacial de las disoluciones de resinas I en función de su concentración.

En la Figura 1 puede apreciarse que las distintas curvas presentan tendencias similares,

con disminución de la variable tensión interfacial, a medida que aumenta la concentración de las disoluciones, hasta alcanzar mínimos en torno a las 19 dinas/cm. Esta tendencia en las curvas experimentales, se ajusta a aquella que presentan normalmente las curvas de tensión interfacial frente a la concentración, en moléculas tensoactivas, debido al fenómeno superficial que ocurre: a bajas concentraciones, las moléculas del surfactante se adsorben en la interfase de las dos fases líquidas inmiscibles, o en la superficie, cuando una de las dos fases es gaseosa; con esta acumulación del surfactante en la interfase, la variable tensión interfacial disminuye hasta alcanzar un valor a partir del cual, no hay más variaciones en esta variable, debido a que la interfase se encuentra saturada, con lo cual se identifica la concentración micelar crítica, identificada como CMC [27]. De manera específica, el menor valor experimental de tensión interfacial se obtuvo con la muestra 5.

Por otra parte, las leves diferencias halladas en las distintas curvas experimentales mostradas en la Figura 1, correspondientes a las muestras 1 a la 6, con respecto a la muestra 0 (patrón sin mejorar), sugieren que los procesos de mejoramiento por HT que se aplicaron sobre el crudo Mora, podrían haber tenido algunos efectos sobre las propiedades dispersantes de las muestras de resinas I bajo análisis.

La generación de estas curvas de tensión interfacial, particularmente en su forma logarítmica, mostrada en la Figura 2, fue la herramienta para calcular la concentración micelar crítica (CMC) en cada una de las muestras de trabajo, ya que a través de esta variable, como se ha mencionado anteriormente, se puede evidenciar y cuantificar el carácter dispersante presente en las mismas, además de poder establecer las diferencias entre sus posibles propiedades tensoactivas.

Así, se presenta la Tabla 2, con los resultados del CMC calculado por cada muestra, junto con la tensión interfacial estimada, correspondiente a dicho punto.

En la Tabla 2 puede apreciarse que los valores de concentración micelar crítica (CMC) de las muestras, presentaron diferencias sustanciales,

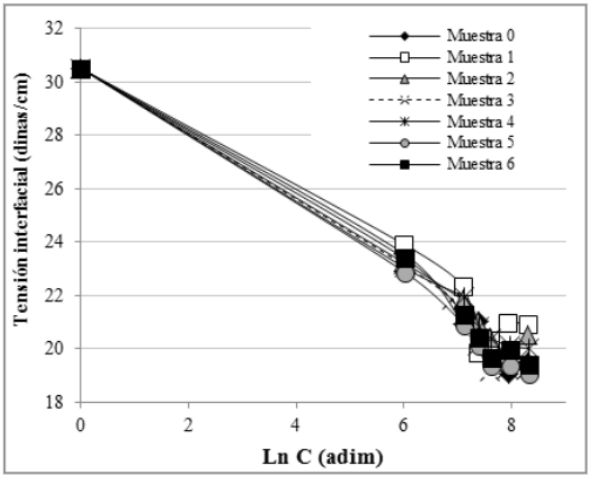


Figura 2: Variación de la tensión interfacial de las disoluciones de resinas I, en función de su concentración (logarítmica).

Tabla 2: Concentración micelar crítica (CMC) calculada para las disoluciones de resinas I

Muestra	CMC (mg/L)	Tensión interfacial (dinas/cm)
0	6488	19,29
1	2579	20,66
2	3682	20,28
3	5481	19,22
4	4621	19,93
5	4841	19,04
6	4963	19,48

siendo que en todas las muestras provenientes del crudo mejorado (HT), se obtuvieron valores menores en su CMC (muestras 1 a la 6), con respecto a la muestra de resinas I proveniente del crudo sin mejorar (0), lo cual indica que el mejoramiento por HT significó una alteración en sus propiedades surfactantes, para todos los casos de esta investigación. Sin embargo, la tensión interfacial calculada en el CMC para las distintas muestras, se mantuvo sin variaciones significativas, con lo cual se puede inferir que, las micelas formadas por las resinas analizadas, presentan distintos tamaños, variando entonces la cantidad requerida de éstas para saturar la interfase tolueno-agua, hecho que es notable a través de las diferencias observadas en su CMC.

El estudio del comportamiento surfactante en

las sustancias ha permitido relacionar un mayor valor de CMC con una mejor actividad surfactante (fuente); en base a esta aseveración, la muestra 1 tuvo un menor CMC (2579 mg/L), mientras que el patrón o muestra 0 reflejó el mayor valor del conjunto (6488 mg/L), con lo que se puede concluir a través de este análisis que la muestra de resinas I proveniente del crudo Mora sin mejorar, presentó una menor actividad tensoactiva con respecto a las muestras provenientes del crudo mejorado. Sin embargo, las concentraciones de CMC calculadas en la presente investigación, pueden considerarse elevadas al comparar con resultados de otras investigaciones similares [25], donde los valores de CMC en disoluciones de resinas II asociadas a un crudo pesado y mejorado por HT, fueron en todos los casos menores a 1000 mg/L, lo que sugiere que las muestras analizadas en este caso, podrían no tener una actividad dispersante suficientemente apreciable, o que dentro de las mismas habría presencia de especies que interfieren con las propiedades dispersantes esperadas en las resinas asociadas al crudo.

Para analizar mejor este fenómeno, se recuerdan las definiciones operacionales que permiten distinguir típicamente las llamadas resinas I, con respecto a las resinas II: las resinas I representan la fracción que queda atrapada en el precipitado asfalténico cuando se agrega un exceso de parafina al crudo [28], mientras que las llamadas resinas II, constituyen la fracción de resinas que está presente en los maltenos separados por esta precipitación inducida [24]. Con base en estas definiciones, se presenta la hipótesis de que las resinas I, son esencialmente maltenos que han quedado atrapados entre los sólidos asfalténicos durante el fraccionamiento primario del crudo, debido a la precipitación [21], por lo cual esta fracción contendría internamente las mismas pseudo familias de compuestos asociadas típicamente a los maltenos: saturados, aromáticos y resinas.

De acuerdo a las definiciones anteriores, de tipo operacional, las resinas I son esencialmente maltenos que quedan atrapados dentro de los sólidos asfalténicos, en el fraccionamiento primario del crudo, debido a la precipitación, por lo cual esta fracción contendría internamente las mismas pseudo familias de compuestos que se asocian a los maltenos: saturados, aromáticos y resinas. Así, la presencia de fracciones de saturados y aromáticos en las muestras de resinas I, podría ser entonces un posible factor clave, que afecte negativamente las propiedades dispersantes encontradas en dichas muestras, lo que se apreció en los valores determinados de sus CMC. Para verificar esta hipótesis, se realizó el proceso de purificación por cromatografía de elución en columna, planteado en la sección 2.2, sobre las muestras 0, 2 y 5, por considerarlas representativas dentro del conjunto analizado: el blanco o muestra patrón (muestra 0), la muestra proveniente del crudo HT con catalizador $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$ (muestra 2) y la muestra proveniente del crudo HT con catalizador comercial (muestra 5). Los resultados de esta purificación se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados del proceso de purificación en muestras seleccionadas de resinas I por cromatografía de elución en columna

Muestra	Composición másica (Comp ± 1) % m/m		
	Saturados	Aromáticos	Resinas
0	10	58	32
2	18	32	50
5	24	47	29

A través de los resultados presentados en la Tabla 3, se puede apreciar que en todas las muestras de resinas 1, que fueron purificadas por cromatografía de elución en columna, se encuentran presentes los saturados, los aromáticos y las resinas, en composiciones apreciables y variables en todos los casos. Además, la fracción de resinas purificadas no excedió el 50 % másico, mientras que en el caso de los aromáticos, se alcanzó un máximo para el conjunto de 58 % en el caso de la muestra 2. A la luz de estos resultados, mas la definición y la naturaleza de las fracciones de saturados y aromáticos, puede inferirse que las complejas interacciones de estas pseudo familias en las muestras de resinas I afectarían el comportamiento surfactante natural

que presentan las resinas en un crudo.

Las mediciones de tensión interfacial de las resinas sub fraccionadas se llevaron a curvas en función de la concentración de las disoluciones, con el objeto de calcular nuevamente el CMC. La Figura 3 presenta la variación de la tensión interfacial en las muestras analizadas: patrón (muestra 0), HT con catalizador $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$ (muestra 2) y HT con catalizador comercial $Ni-Mo/\gamma Al_2O_3$ (muestra 5).

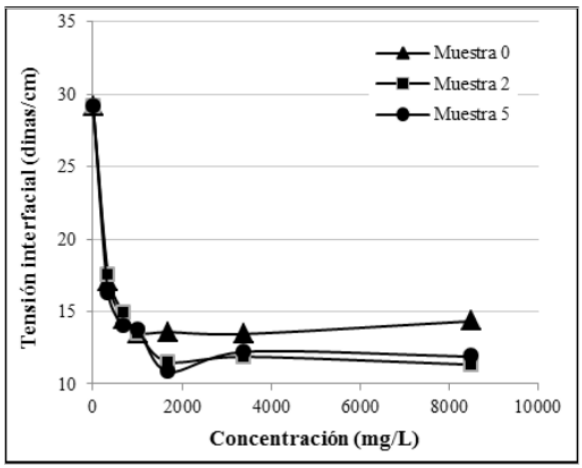


Figura 3: Variación de la tensión interfacial de las disoluciones de resinas I en función de la concentración, para las muestras sub fraccionadas 0, 2 y 5.

En la Figura 3 puede apreciarse que en todas las curvas se registró un descenso de la tensión interfacial a concentraciones más bajas que el observado en las curvas de la Figura 1, además, la tensión interfacial tuvo convergencia hasta valores en el intervalo de 10 a 15 dinas/cm, a diferencia de la primera fase de mediciones, donde la convergencia obtenida fue en el intervalo de 19 a 20 dinas/cm. Ambos hechos son indicadores de cambios en el comportamiento dispersante de las muestras de resinas, producto del proceso de purificación aplicado sobre éstas; el cambio de pendiente en la recta a concentraciones más bajas ayuda a inferir menores valores del CMC, lo cual también se asocia a un mejor comportamiento dispersante [27].

Las Figuras 4, 5 y 6 presentan las curvas de variación de la tensión interfacial como función de la concentración de las disoluciones, para las muestras 0, 2 y 5 respectivamente, colocando en cada caso las dos mediciones: las resinas I sin purificar y muestras de resinas I luego de la purificación o sub fraccionamiento, con el objeto de visualizar mejor los cambios en la tensión interfacial, producto de esta purificación.

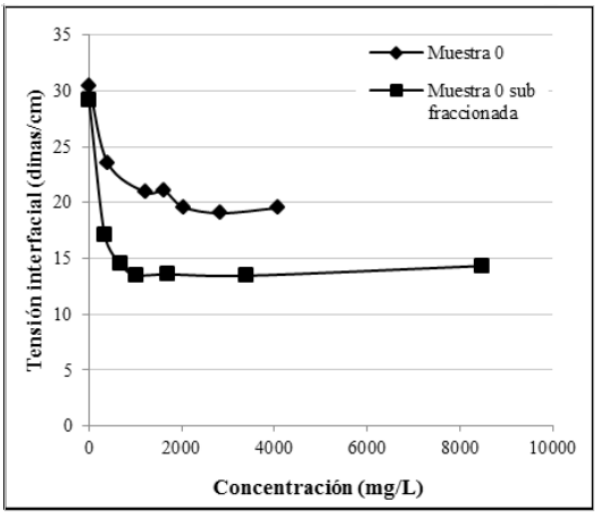


Figura 4: Variación de la tensión interfacial en función de la concentración para la muestra 0 (patrón) antes y después de la purificación.

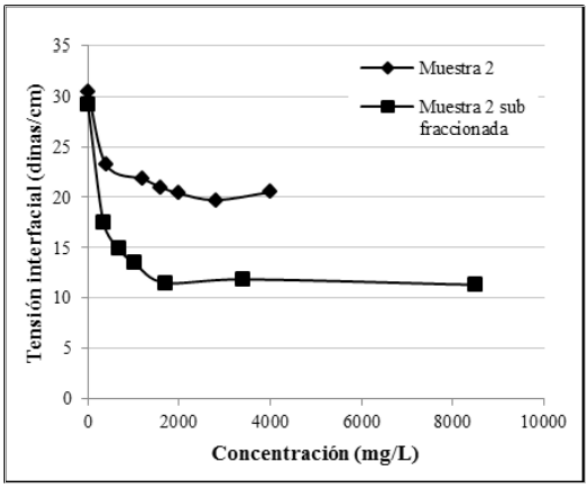


Figura 5: Variación de la tensión interfacial en función de la concentración para la muestra 2 antes y después de la purificación.

En las Figuras 4, 5 y 6 puede apreciarse que hay grandes variaciones entre la variable tensión interfacial para las disoluciones de resinas I antes y

después del sub fraccionamiento; el mayor cambio lo reflejaron las muestras 2 y 5, con diferencias de hasta 10 dinas/cm entre ambas curvas, para una misma concentración de disoluciones. Por otra parte, las muestras purificadas alcanzaron valores de equilibrio en su tensión interfacial, a concentraciones más bajas que en las muestras correspondientes sin purificar, lo cual hizo inferir sobre cambios favorables en su CMC.

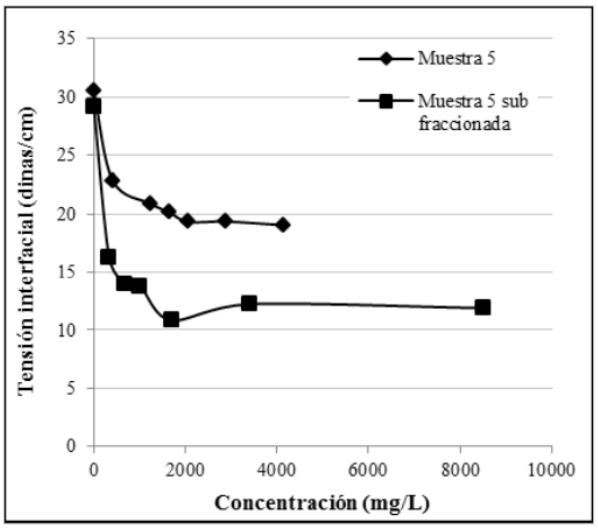


Figura 6: Variación de la tensión interfacial en función de la concentración para la muestra 5 antes y después de la purificación.

Por otra parte, al comparar las muestras 2 y 5 purificadas, con respecto a la muestra 0, también purificada, se observó que la tensión interfacial que alcanzaron las muestras 2 y 5 en el equilibrio, fue menor que el valor alcanzado por la muestra patrón (0), hecho que indica entonces, que los procesos de mejoramiento a que fueron sometidas las muestras de crudo Mora, pudieron haber tenido incidencia positiva sobre las propiedades tensoactivas de las resinas I sub fraccionadas.

Posteriormente se procedió a calcular gráficamente el CMC para cada una de las muestras de resinas purificadas, el cual se presenta en la Tabla 4.

Los resultados de la Tabla 4 muestran disminución frente a los CMC correspondientes de la Tabla 2, reforzando el comportamiento observado en las curvas de tensión interfacial en función de la concentración, con lo cual la purificación o sub fraccionamiento de las muestras

Tabla 4: Concentración micelar crítica para las muestras de resinas sub fraccionadas

Muestra	CMC (mg/L)	Tensión interfacial (dinas/cm)
0	1335	13,28
2	3280	11,59
5	2559	11,42

de resinas I significó una mejora en sus propiedades dispersantes observadas por medio de los ensayos de tensión interfacial, debido a que fueron separados sus saturados y aromáticos asociados a la fracción de resinas I. Con estos resultados se prueba entonces que, para el crudo Mora, la pseudo familia de resinas I, de acuerdo a su definición operacional, presenta un comportamiento similar a los maltenos en cuanto a su composición, con presencia de saturados, aromáticos y resinas, las cuales modifican notablemente sus propiedades interfaciales, punto que ha sido evidenciado a través de la medición y análisis de su tensión interfacial y la determinación de sus CMC para las distintas muestras. Como nota adicional, se pudo evidenciar, por medio de estos ensayos de tensión interfacial sobre disoluciones de las resinas I purificadas, que éstas mostraron excelentes propiedades interfaciales y una menor concentración requerida para llegar al equilibrio.

4. Conclusiones

De acuerdo al primer ciclo de evaluación de tensión interfacial, las muestras de resinas I no presentaron cambios significativos al comparar las distintas curvas de tensión interfacial en función de la concentración de las disoluciones correspondientes. Sin embargo, los valores calculados de CMC para las muestras de resinas I, provenientes del crudo Mora mejorado por hidrotratamiento (HT), presentaron valores menores que la muestra patrón, proveniente del crudo sin mejorar (muestra 0). En base al comportamiento de la tensión interfacial en función de la concentración, para las muestras purificadas pudo evidenciarse que los procesos de hidrotratamiento incidieron sobre el comportamiento tensoactivo registrado por

las muestras de resinas I, consideradas en esta investigación. Las muestras de resinas I analizadas, al pasar por procesos de purificación con el método de cromatografía de elución en columna, presentaron composiciones de saturados, aromáticos y resinas, comprobando, para el caso del crudo Mora, la hipótesis de que las llamadas resinas I, dada su definición operacional, se comportan como maltenos en cuanto a su composición. Finalmente, la comparación de la variable tensión interfacial y el CMC en las muestras antes y después de la purificación, permitió comprobar que el proceso de sub fraccionamiento por cromatografía de elución en columna, mejoró notablemente las propiedades tensoactivas de las muestras evaluadas.

5. Referencias

[1] J. Ancheyta and J. Speight. *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. CRC Press, Florida, USA, 2017.

[2] K. Leontaritis, J. Amaefule, and R. Charles. A systematic approach for the prevention and treatment of formation damage caused by asphaltene deposition. *SPE Production & Facilities*, 9(3):157–164, 1994.

[3] M. Absi-Halabi, A. Stanislaus, and D. Trimm. Coke formation on catalyst during the hydroprocessing of heavy oils. *Applied Catalysis*, 72(2):193–215, 1991.

[4] B. Borges, E. Del Carpio, C. Urbina de Navarro y N. Ortega. Caracterización morfológica y espectroscópica de asfaltenos provenientes de diferentes crudos. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 34(2):218–229, 2014.

[5] B. Zhao, M. Becerra, and J.M. Shaw. On asphaltene and resin association in Athabasca bitumen and Maya crude oil. *Energy Fuels 2009*, 23(9):4431–4437, 2009.

[6] L. Alcázar-Vara, L. Zamudio-Rivera, and E. Buenrostro-González. Effect of asphaltenes and resins on asphaltene aggregation inhibition, rheological behavior and waterflood oil recovery. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(11):1544–1554, 2016.

[7] P. Spiecker, K. Gawrys, C. Trail, and P. Kilpatrick. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 220(1):9–27, 2003.

[8] O. León, E. Contreras, E. Rogel, G. Dambakli, J. Espidel, and S. Acevedo. The influence of the adsorption of amphiphiles and resins in controlling asphaltene flocculation. *Energy Fuels*, 15(5):1028–1032, 2001.

[9] J. Douda, M. Llanos, R. Alvarez, and J. Navarrete. Structure of Maya asphaltene-resin complexes through the analysis of Sohxlet extracted factions. *Energy Fuels*, 18(3):736–742, 2004.

[10] S. Andersen and J. Speight. Petroleum resins: separation, character and role in petroleum. *Petroleum Science and Technology*, 19(1):1–34, 2001.

[11] J. Speight. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press, Florida, USA, fourth edition, 2007.

[12] A. Firoozabadi. *Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs*. McGraw-Hill, Washingthon, USA, 1999.

[13] A. Firoozabadi and L. Goual Effect of resins and DBSA on asphaltene precipitation from petroleum fluids. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 50(2):470–479, 2004.

[14] ASTM International. ASTM D-6560-12. Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products, 2012.

[15] V. Valbuena, L. De Lima y M. Ranaudo. Obtención y caracterización molecular de resinas tipo I y resinas tipo II de crudos venezolanos. *Revista Ingeniería UC*, 19(2):25–34, 2012.

[16] L. Navarro, M. Alvarez, J. Grosso y U. Navarro. Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo Castilla. Evaluación de su interacción molecular. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2(5):53–67, 2004.

[17] D. Padilla y K. Watt. Precipitación de asfaltenos: técnicas de predicción y control. Trabajo de grado no publicado, Universidad de San Buenaventura, Cartagena, 2015.

[18] S. Pinzón y J. Rojas. Evaluación de métodos convencionales y no convencionales para la remediación e inhibición de la precipitación de parafinas en pozos de petróleo. Trabajo de grado no publicado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2006.

[19] E. Ghloum, M. Al-Qahtani, and A. Al-Rashid. Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for Marrat Kuwaiti reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70(1):99–106, 2010.

[20] A. Rodríguez y S. Gaspar. Evaluación de la resina de aceite de árbol (Copaifera Officinalis) como agente dispersante de asfaltenos. Trabajo de grado no publicado, Universidad de Oriente, Venezuela, 2012.

[21] B. Gutiérrez. Evaluación de las propiedades dispersantes de las resinas (I) modificadas, provenientes del crudo Mora hidrotratado sobre los asfaltenos a nivel de laboratorio. Trabajo de maestría no publicado, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2017.

[22] Y. Villard, F. Fajardo, and A. Milne. Enhanced oil recovery using innovative asphaltene inhibitors in East Venezuela. In *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control*, Lafayette, Louisiana, USA, February 2016.

[23] F. Llanos y M. Pirona. Evaluación de los efectos dispersantes de las resinas modificadas obtenidas del crudo Ayacucho hidrotratado a diferentes temperaturas. Trabajo de grado no publicado, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2014.

[24] E. Medina. Estudio del efecto de las resinas I y II como agente estabilizante de los asfaltenos en solución. Trabajo de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela, 2009.

[25] D. Secuiu. Estudio de las resinas modificadas producto del hidrotratamiento del crudo Carabobo como posible dispersante de los asfaltenos. Trabajo de grado no publicado, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2008.

[26] ASTM International. ASTM D-2007-11. Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel adsorption chromatographic method, 2011.

[27] M. Rosen and J. Kunjappu. *Surfactants and interfacial phenomena*. JohnWiley & Sons, Inc., Hoboken, 4^{th} edition, 2012.

[28] N. Carnahan, J. Salager, R. Antón, and A. Dávila. Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils. *Energy & Fuels*, 13(2):309–314, 1999.

Comparison of three methods in the analysis of hydrometeorological droughts in the Ilave River basin Puno - Perú

Lorenzo G. Cieza Coronel*,[a], Jesús Abel Mejía Marcacuzco[b]

[a] *Universidad Nacional Agraria La Molina, Escuela de Post Grado, Doctorado Recursos Hídricos, Perú, Cel: 051-969370551.*
[b] *Instituto Hidrología Aplicada y Medio Ambiente (IHAMA), Lima, Perú.*

Abstract.- In this study, three methods were analyzed (SPI, Run, extreme values) it was observed that the meteorological and hydrological drought, are directly related, given that, if there is not enough rainfall, there is no surface runoff. The SPI, represents the number of standard deviations of the precipitation fall over a period, with respect to the average; for which historical precipitation is first standardized; all successive negative values indicate the intensity and magnitude of the drought. Run method or succession analysis, has been proposed as an objective method, to identify periods of drought. The truncation series (D_t) was first obtained by deciding that this series would be formed by the arithmetic average of the water supply variable X_t (annual flow of the river Ilave). What we standardize and the negative values that are below the average (0) are associated as droughts, allowing us to determine the intensity and magnitude of this event. Extreme value method, the minimum flows were analyzed, being adjusted to the distribution functions Log Normal, Pearson type III and Gamma.

Keywords: rainfall; drought analysis; hydrometeorological droughts.

Comparación de tres métodos en el análisis de sequías hidrometeorológicas en la cuenca del Río Ilave Puno – Perú

Resumen.- En este estudio, se emplearon tres métodos (SPI, Run, valores extremos) para el análisis de las sequías, observándose que las de tipo meteorológica e hidrológica, están relacionadas directamente, dado que, de no existir de manera suficiente precipitaciones pluviales, no hay escurrimiento superficial. El SPI, representa el número de desviaciones estándar de la precipitación caída a lo largo de un período, respecto a la media; para lo cual la precipitación histórica primeramente se estandariza; posteriormente, todos los valores negativos sucesivos indican la intensidad y magnitud de la sequía. El método del run o análisis de sucesiones, ha sido propuesto como un método objetivo, para identificar los períodos de la sequía. Se obtuvo primeramente la serie de truncación (D_t), decidiendo que esta serie estaría formada por el promedio aritmético de la variable de la oferta de agua X_t (caudal anual del río Ilave). Lo cual fue estandarizado y los valores negativos que están por debajo del promedio (0) son asociados como sequías, permitiendo determinar la intensidad y magnitud de este evento. Por último, respecto al método de valores extremos, se analizaron los caudales mínimos, siendo ajustado a las funciones de distribución Log Normal, Pearson tipo III y Gamma.

Palabras claves: precipitación pluvial; análisis de sequías; sequías hidrometereológicas.

Recibido: 02 febrero 2018
Aceptado: 25 febrero 2019

1. Introducción

Las sequías son fenómenos de relativa complejidad que afectan de manera importante el desarrollo y aprovechamiento de los recursos hídricos en una región, entendiendo como sequía a períodos prolongados de escasez de recursos hídricos capaces de provocar efectos adversos sobre la sociedad o los sistemas productivos [1]. Tienen la particularidad de ser, de lento desarrollo y amplia cobertura espacial, lo que hace difícil precisar con exactitud su duración y extensión, dificultando la adopción oportuna de medidas concretas para prevenir sus efectos. La creciente demanda de agua y la pérdida de calidad del recurso, hacen que se presente especial atención a su uso óptimo, y por lo tanto que se estudien también cuidadosamente

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*lorenzocieza@hotmail.com (Lorenzo G. Cieza Coronel)

los caudales mínimos, para garantizar en el abastecimiento de agua a poblaciones, industria y agricultura, generación de hidroelectricidad, etc.; en el establecimiento de la relación entre los usos indicados y los eventos mínimos no bastan las técnicas estadísticas tradicionales (análisis de valores mínimos y curva de duración), más bien se requiere de predicciones sobre la probabilidad de ocurrencia de los eventos extremos mínimos de diferentes duraciones, creyendo conveniente hacer un análisis profundo de estos eventos para mitigar pérdidas económicas en la región y por ende al país.

En el Perú, el efecto negativo de las sequías, se deja sentir principalmente en dos regiones: la región de la costa norte, especialmente en los departamentos de Piura y Lambayeque, y la región sur, en el departamento de Puno.

La presencia de fuertes sequías en los últimos años en dichas regiones, han dado lugar a estudios y evaluaciones de este evento con el fin de prevenir estas anomalías, que tienen un impacto negativo en la economía regional y nacional.

2. Métodos

2.1. Identificación de variables

Los parámetros que se requieren en el análisis de sequías hidrometeorológicas son los siguientes:

- Caudal o volumen mínimo, mensual y anual de una serie de años.
- Precipitaciones mínimas, estación meteorológica Ilave.

Las variables seleccionadas son las precipitaciones promedio mensuales y los caudales anuales, que aplicados a modelos mencionados permiten obtener la variable dependiente.

2.2. Análisis de la información pluviométrica

La estación meteorológica considerada en el estudio ha sido seleccionada a partir de la información disponible por su longitud de su registro, así como su distribución espacial. El objetivo corresponde con utilizar las series de mayor longitud y abarcar la mayor área posible.

El período de análisis se definió desde el año 1957 hasta el 2015.

Se realizó el análisis exploratorio de la información pluviométrica y volumétrica, buscando la homogenización de la información histórica.

En la investigación se planteó usar tres métodos, con la finalidad de conocer, el método que mejor se ajuste a la realidad del altiplano.

2.3. Método del índice de precipitación estandarizada (SPI)

Para el cálculo del SPI, en la cuenca del río Ilave, se ha partido de la serie histórica acumulada de precipitaciones mensuales.

Para realizar el análisis del índice de precipitación estandarizada, se analizaron la suma de precipitaciones anuales desde 1957 hasta 2015, que hace un total de 58 años de datos; tomando como sequías de la serie de datos analizados los que se ubican por debajo del promedio de la serie original (0).

Se utilizó un ajuste de los datos de precipitación a través de la función de distribución de probabilidad tipo Gama. Este ajuste se realiza, para precipitación acumulada en diversas escalas de tiempo (3, 4 y 12 meses). Esto se realiza para cada sitio de la región de estudio. Posteriormente, la función es transformada en una distribución normal estandarizada y el valor obtenido corresponde al SPI.

Los valores positivos del SPI, indican una precipitación superior a la media y los valores negativos indican precipitaciones inferiores a la media. Dado que el SPI está normalizado, tanto los períodos húmedos como los secos se pueden representar de la misma manera, y aplicando este índice se puede hacer un seguimiento de cualquier período.

Según lo indicado, un período de sequía se establece cuando el SPI presenta una secuencia continua de valores negativos tales que estos sean iguales o menores a –1, si bien se considera que este evento no llega a su fin hasta el momento en que dicho índice vuelva a tomar su valor positivo. Esta definición permite caracterizar cada período seco de acuerdo a su duración, intensidad y magnitud. La duración del evento lo determina la longitud del

período, en el que los valores del SPI cumplen las condiciones requeridas por dicha definición. La intensidad del mismo viene determinada, de la precipitación, por el máximo valor negativo a partir de -1, que el SPI alcance dentro del período seco analizado; finalmente, su magnitud, viene dada por la suma de los valores del SPI correspondientes a todos los meses comprendidos dentro del período seco considerado.

2.4. *Método del Run*

Para facilidad del análisis, es necesario adoptar una definición objetiva de sequía basado en los runs, lo cual permite una identificación clara de los índices de definición, una vez que las series de abastecimiento y demanda de agua son dadas.

Seleccionando un valor arbitrario de demanda D_t, la serie discreta de abastecimiento es truncada y dos nuevas series de desviaciones positivas y negativas son formadas. La secuencia de desviaciones negativas consecutivas, es llamada run negativo y este es asociado con una sequía; la secuencia de desviaciones positivas consecutivas es llamada run positivo y puede ser asociado con demasías [2].

Con referencia a la sequía meteorológica e hidrológica, en la aplicación de estos tres métodos para su análisis, los parámetros que serán medidos y definidos en forma individualizada son los siguientes:

1. Magnitud: el déficit acumulado de caudal o precipitación para la duración del período seco; o lo que es lo mismo la suma del run negativo, que es la suma de déficit individual, para una duración ininterrumpida de sequía [3, 4].
2. Duración: llamado también longitud del run negativo, es definido como el número de intervalos de tiempo consecutivos (tiempo total), durante el cual la serie histórica es negativa comparada con la demanda.
3. Intensidad: llamado también severidad de la sequía, mide la relación entre el caudal promedio y el caudal mínimo en una serie de años, se determina de acuerdo con la ecuación (1).

$$I = \frac{M}{D}, \tag{1}$$

donde:

I: intensidad(unidades).

D: duración(tiempo).

M: magnitud(unidades).

Los runs, de la secuencia de una variable estocástica, o una combinación de componentes, determinísticas y estocásticas, pueden ser definidos considerando básicamente el abastecimiento y las demandas.

El proceso de abastecimiento puede ser la precipitación, las descargas, humedad en el suelo, almacenamiento de aguas en un acuífero o reservorio y similares variables hidrológicas, los que son procesos estocásticos estacionarios dependientes o independientes en el tiempo.

El proceso de demanda o nivel de truncamiento; puede ser de propósito simple de uso de agua, tal como agua potable, industrias, agricultura, energía, etc. o puede ser de propósito múltiple que resulta combinando dos o más usos de agua. Sea X_t, una serie de abastecimiento de agua anual, con $t = 1, 23, \ldots n$; siendo n, el número de años de la serie [2].

2.5. *Nivel de truncamiento*

La selección del nivel de truncación es de crucial importancia, ya que de este parámetro depende la longitud y magnitud de la sequía crítica.

En la mayoría de los casos, el nivel de truncación es tomado igual a la media del proceso histórico de análisis, lo cual tiene mucha ventaja [5]. En otros casos se utiliza la mediana, o también una proporción de la media del abastecimiento, y en otros es considerado como una función de la media y desviación estándar del abastecimiento según la ecuación (2).

$$D_t = \bar{X} + \alpha S, \tag{2}$$

donde:

D_t: nivel de truncación de la serie.

$\bar{X}$: media del abastecimiento.

S: desviación estándar de X_t

α= -0,2

2.5.1. *Análisis de la sequía crítica*

El método del run, en esta oportunidad se está aplicando al caudal total anual del río Ilave, donde se analiza la serie histórica, que está por debajo del promedio, y lo asociamos como sequía, de donde identificamos la sequía crítica, en un determinado período de tiempo; para el análisis se ha seguido el siguiente orden.

1. El abastecimiento de agua (X_t), representado por el caudal total anual (m^3/s), se estandariza a partir de la ecuación (3).

$$Z = \frac{X_t - \bar{X}}{S}, \tag{3}$$

donde:
Z = Serie del abastecimiento anual estandarizado, vale decir con media cero y desviación estándar la unidad
X_t: Abastecimiento (m^3/s).
$\bar{X}$: Promedio del abastecimiento anual (m^3/s).
S: desviación estándar del abastecimiento (m^3/s).

2. Se fija el nivel de demanda de agua anual, optando por la media del abastecimiento, según la ecuación (4):

$$D_t = \bar{X}_t, \tag{4}$$

donde:
D_t: nivel de truncamiento de la serie.

3. El abastecimiento estandarizado, así como la demanda se grafican, ubicando en el eje de las ordenadas al abastecimiento y la demanda y el tiempo en años, se ubica en el eje de las abscisas, obteniendo los runs positivos y negativos (sequías)
4. De la figura se determina las características de la sequía crítica que son:
   - Duración de la sequía crítica (D_C), lo cual es igual a la longitud máxima del run negativo en años.
   - Magnitud o severidad de la sequía crítica (M_c) que es igual a la suma total del run negativo en la longitud máxima determinada.
   - Intensidad de la sequía crítica (I_C) que viene a ser la relación existente entre la magnitud crítica y la duración crítica.

2.5.2. *Modelamiento matemático*

El desarrollo de modelos matemáticos para la descripción de series hidrológicas y la estimación de parámetros de estos modelos, según la primera hipótesis de Yevjevich [6] que dice: "una serie hidrológica continua en el tiempo está conformada por componentes determinísticos en la forma de parámetros periódicos o constantes y de una componente estocástica", se representa a través de la ecuación (5):

$$X_t = m_x + S_x \cdot Z_t, \tag{5}$$

donde:

X_t: serie hidrológica anual sin saltos ni tendencias en el año t.

m_x: promedio general de la serie.

S_x: desviación estándar de la serie.

Z_t: componente estocástica dependiente o independiente.

t = 1,2,. . . , n, n es el número total de años del registro.

La componente estocástica (Z_t), es la estandarización de la serie hidrológica, puede ser dependiente o independiente; se dice que el proceso Z_t es linealmente dependiente si sus valores sucesivos están relacionados por cualquier modelo matemático lineal [6].

2.5.3. *Cálculo de la componente estocástica (Z_t)*

La componente estocástica o residual Z_t es obtenida restando el promedio y dividiendo por la desviación estándar, obteniendo la expresión en la ecuación (6):

$$Z_t = \frac{X_t - m_t}{S_t}. \tag{6}$$

Este proceso estandarizado (media cero y desviación estándar la unidad) puede o no ser independiente.

2.5.4. *Prueba de independencia de Z_t*

Para probar la independencia de Z_t, se utiliza el análisis de correlograma. El correlograma se define como una función entre los coeficientes de correlación serial ρ_k como ordenadas y el retardo o desfasaje k como abscisas. La función

de auto correlación es definida como la expresión matemática que describe analíticamente a las secuencias de valores continuos o de valores discretos y es usada para determinar la dependencia entre los valores sucesivos de la serie [6].

El coeficiente de auto correlación se define como la razón de la covarianza poblacional y la raíz cuadrada del producto de dos varianzas poblacionales, según la ecuación (7) [6].

$$\rho_k = \frac{COV(Z_t Z_{t\pm k})}{VAR(Z_t)VAR(Z_{t\pm K})^{1/2}}, \quad (7)$$

donde:

Z_{tk}= significa un desfase de k periodos, hacia adelante (+) o hacia atrás (-)

En este caso es necesario representar la dependencia de la componente estocástica Z_t, para lo cual utilizaremos los modelos auto regresivo o Markovianos de un orden adecuado [2].

2.5.5. Generación de descargas

La aplicación del modelo, según la ecuación (5), permite generar series de descargas anuales, siendo necesario utilizar parámetros de la serie de datos históricos: media y desviación estándar y valores de la variable estocástica independiente: números aleatorios normales (0,1)

2.6. Método de valores extremos

Si se puede demostrar que una muestra de sequías se distribuye normalmente, entonces sería posible extrapolar para obtener estimaciones de frecuencia de sequías en el extremo inferior del rango. Este método no es tan confiable para calcular valores exactos.

Esta técnica asume que la serie de caudales mínimos disponibles constituye una muestra de una población desconocida formada por todos los valores extremos pasados y futuros. Por lo tanto, parte del criterio que dicha muestra, siempre que sea de una longitud suficiente, posee la misma función de distribución de frecuencia que la población a la que se supone pertenece. De este modo se adapta una distribución teórica a la empírica de la serie observada, la misma que se usa a posteriori para extrapolaciones a eventos de probabilidades deseadas, de excedencia o no excedencia. Otra condición básica para el uso de este tipo de modelos viene a ser la independencia de los valores observados, lo cual se cumple normalmente en series anuales o bianuales [7].

Cuando se usa la serie anual en el modelo de probabilidades existen una relación directa entre la probabilidad de excedencia y el período de retorno, quedando expresado a través de las ecuaciones (8) y (9).

$$P = 1 - P_e = \frac{1}{T}, \quad (8)$$

$$T = \frac{1}{P} = \frac{1}{1 - P_e}, \quad (9)$$

donde:

P: probabilidad de no excedencia

P_e: probabilidad de excedencia

T: periodo de retorno.

2.6.1. Selección de la variable aleatoria

En este caso se toma como variable aleatoria a los valores de caudal más pequeños dentro de un intervalo determinado (año, semestre, mes). Otras veces se escoge como eventos extremos al promedio mínimo de períodos mayores que un día (períodos secos de diferentes duraciones)

El procedimiento más indicado para construir la variable, consiste en tomar durante la estación seca de cada año los promedios móviles para el período deseado y extraer el más pequeño de ellos, el mismo que será la variable aleatoria (X).

2.6.2. Funciones de distribución de frecuencia

Las funciones de distribución de probabilidades que se usan en el análisis de frecuencia de los caudales mínimos, son en gran parte las mismas que se utilizan para el caso de los caudales máximos. Sin embargo, se recomienda elegir aquellas que solo toman valores iguales o mayores que cero, porque caudales negativos no tienen sentido físico. Lo que más interesa es la rama izquierda de la función [7].

2.6.3. Distribución empírica

Para el caso de eventos mínimos, como es el caso de sequías la más comúnmente usada es la función

de Weibull, dado por las ecuaciones (10) y (11):

$$P_e = \frac{m}{n+1}, \tag{10}$$

$$P = \frac{n-m+1}{n+1}, \tag{11}$$

donde:

m: número de orden de la serie ordenada en forma creciente.

n: tamaño de la muestra (número de datos de la serie).

P: probabilidad de no excedencia.

P_e: probabilidad de excedencia.

2.6.4. Funciones teóricas de distribución de frecuencias

Las distribuciones más usadas en el análisis de frecuencia de los caudales mínimos son: Log – Normal, Pearson tipo III, Gamma, y de valores extremos tipo III.

3. Resultados

Los resultados obtenidos al aplicar la metodología (Precipitación estandarizada, método del run, y método de valores extremos) descrita en el desarrollo del trabajo consisten en:

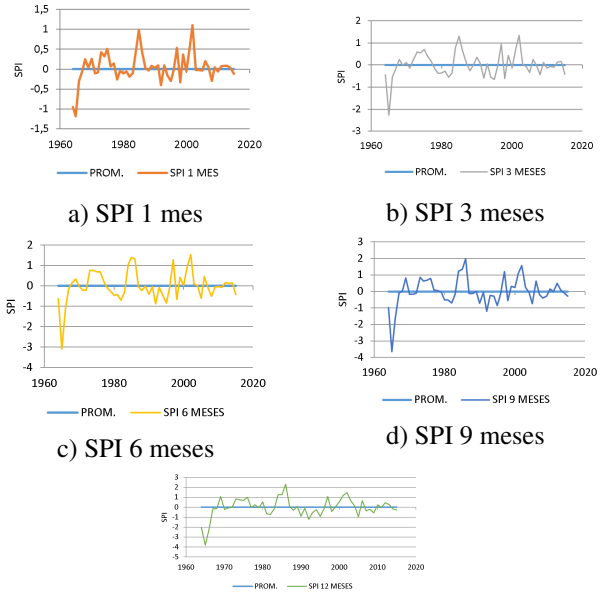
3.1. Índice de precipitación estandarizada (SPI)

Para el análisis de esta metodología se utilizó como variables independientes las precipitaciones de 1,3, 6, 9 y 12 meses. Para lo cual se siguió el siguiente procedimiento:

- Primeramente, se homogeneizó la información, haciendo el respectivo análisis de consistencia, tanto en la media como en la desviación estándar
- Los datos históricos se ajustaron a una distribución teórica:

Este índice se calculó restando a la precipitación total de un determinado período, la media aritmética de ese período y dividiendo el resultado por la desviación típica. La estandarización de los valores, permite que los resultados presenten una distribución normal. Aunque este método permite establecer comparaciones entre todo tipo de climas, se presentan problemas en aquellas regiones con una elevada variabilidad pluviométrica de tal forma que, si la media aritmética es inferior a la desviación típica, el índice nunca podrá alcanzar el valor -1. Tal es el caso en los valores anuales de regiones desérticas.

En la Figura 1, se aprecian las desviaciones estándar de la cantidad de precipitaciones pluviales de la estación Ilave desde 1 mes hasta 12 meses.



a) SPI 1 mes

b) SPI 3 meses

c) SPI 6 meses

d) SPI 9 meses

e) SPI 12 meses

Figura 1: Variación del SPI, estación Ilave.

Los autores que diseñaron este índice, establecieron también el criterio para definir un período de sequía, según el cual, se dice que tiene lugar un período seco siempre y cuando el SPI presente una secuencia continua de valores negativos, tales que estos sean iguales o inferiores a -1, si bien se considera que este evento no llega a su fin hasta el momento en que dicho índice vuelva a tomar un valor positivo. Esta definición nos permite caracterizar cada período seco en la cuenca en estudio de acuerdo a su duración, intensidad y magnitud.

Las características de la sequía aplicando el método SPI, se aprecia en las Tablas 1, 2, 3 y 4.

En el método de índice de precipitación estandarizada (SPI) se analizaron las precipitaciones para 1 mes, 3 meses, 9 meses y 12 meses, la intensidad

Tabla 1: Características de la sequía, Método SPI 1 mes, estación Ilave.

	Años			
	1964 - 1967	1978 - 1983	1994 - 1996	2003 - 2005
Duración (años)	4	6	3	3
Magnitud (uni)	-2,47	-0,77	-0,49	-0,09
Intensidad (uni)	-1,18	-0,26	-0,17	-0,04
Int. Media (uni)	-0,61	-0,13	-0,60	-0,03

Tabla 2: Características de la sequía, Método SPI 3 mes, estación Ilave.

	Años			
	1964 - 1967	1998 - 1983	1994 - 1996	2010 - 2012
Duración (años)	4	6	3	3
Magnitud (uni)	-3,42	-2,11	-1,10	0,30
Intensidad (uni)	-0,54	-0,56	-0,65	-0,14
Int. Media (uni)	-0,85	-0,35	-0,41	-0,10

Tabla 3: Características de la sequía, Método SPI 9 meses, estación Ilave.

	Años				
	1964 - 1967	1970 - 1972	1979 - 1983	1990 - 1996	2007 - 2009
Duración (años)	4	3	5	7	3
Magnitud (uni)	-6,38	-0,44	-1,93	-3,49	-0,88
Intensidad (uni)	-3,66	-0,17	-0,52	-1,21	-0,57
Int. Media (uni)	-1,59	-0,14	-0,38	-0,50	-0,29

de la sequía y la categoría según el índice (SPI), se aprecia en el Tabla 5.

Tabla 4: Características de la sequía, Método SPI 12 meses, estación Ilave.

	Años				
	1964 - 1968	1970 - 1972	1981 - 1983	1990 - 1996	2007 - 2009
Duración (años)	5	3	3	7	3
Magnitud (uni)	8,31	0,29	1,53	4,06	1,30
Intensidad (uni)	3,81	0,22	0,72	1,21	0,57
Int. Media (uni)	1,66	0,096	0,51	0,.58	0,37

Tabla 5: Intensidad de la sequía y categoría según el índice (SPI) para precipitaciones con 1 mes, 9 meses y 12 meses.

	Meses			
Años	1	9	12	Sequía
1964 - 1967	-1,18			moderada
1964 - 1967		-3,66		extrema
1990 - 1996		-1,21		moderada
1964 - 1968			-3,81	extrema
1990 - 1996			-1,21	moderada

3.2. Método del run

Después de un análisis de las series históricas de caudales totales anuales del río Ilave, primeramente, la serie se homogeneizó y estandarizó, dando como resultado nuevas series de datos asociados como run negativo y run positivo; en este trabajo nos interesa analizar los runes negativos, que son los asociados a las sequías. Se analizó la serie histórica desde 1957 hasta el 2015, donde se ha podido apreciar seis eventos de sequías con características diferentes (Tabla 6), lo que se refleja en la Figura 2.

Con la aplicación del modelo, ecuación (5), se genera series de caudales futuros, se aprecia en la Tabla 7 y Figura 3.

3.2.1. Modelamiento matemático sequía crítica

La sequía es crítica cuando tiene mayor longitud; aplicando el modelo matemático, ecuación (5), para la serie de caudales anuales del río Ilave, se obtiene la ecuación (12):

Tabla 6: Características de las sequías históricas, método del run.

	Años					
	1957 - 1961	1964 - 1967	1975 - 1983	1989 - 2000	2003 - 2005	2007 - 2010
Duración (años)	5	4	5	8	3	4
Magnitud (unidades)	2,45	3,68	4,18	3,37	1,54	1,57
Intensidad (unidades)	0,49	0,92	0,83	0,67	0,51	0,39

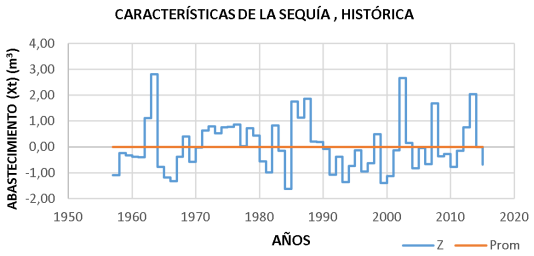


Figura 2: Determinación de la sequía, método del run.

Tabla 7: Característica de la sequía, en caudales generados, método del run.

	Años			
	1957 - 1960	1966 - 1969	1981 - 1986	2010 - 2014
Duración (años)	4	4	6	5
Magnitud (unidades)	2,52	2,83	3,61	4,75
Intensidad (unidades)	0,63	0,71	0,60	0,95

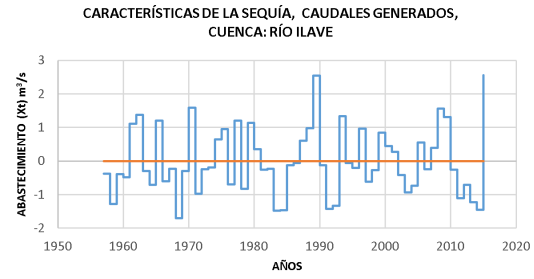


Figura 3: Determinación de la sequía, caudales generados, método del run.

$$X_t = 414{,}54 + 217{,}23Z_t \quad (12)$$

De acuerdo a la prueba de independencia de la variable estocástica Z_t, es independiente, por lo tanto, se generó una serie de caudales sin necesidad del modelo de Markov Los parámetros, para el caudal generado son:

Media anual = 402,88 m^3/s

Desviación estándar anual = 223,37 m^3/s

Coeficiente de variación = 0,5544

3.3. Método de valores extremos

Los resultados de implementar el método de valores extremos se muestran en la Tabla 8, y han sido obtenidos de la aplicación de las ecuaciones (8),(9) y (10).

4. Conclusiones

De la aplicación de los tres métodos para determinar las características de las sequías hidrometeorológicas en la cuenca del río Ilave – Puno, se obtiene lo siguiente:

En cuanto a la relación que existe entre sequía meteorológica y sequía hidrológica; esta última depende directamente de la primera; al disminuir las precipitaciones pluviales, también disminuye el escurrimiento superficial y la recarga subterránea, disminuyendo el caudal del río en estudio.

En lo relativo a la relación que existe entre sequía meteorológica y sequía hidrológica; esta última depende directamente de la primera; al disminuir las precipitaciones pluviales, también disminuye el escurrimiento superficial y la recarga subterránea, disminuyendo el caudal del río en estudio.

Comparando los resultados de los métodos utilizados en el presente trabajo, los indicadores de sequías del método de Precipitación estandarizada (SPI), el método del run y el método de valores extremos, indican presencia de sequías en el tiempo y espacio obtenidos en los resultados; cada uno de los métodos reflejan presencia de eventos mínimos (sequías)

En el método del run luego de analizar los caudales totales del río Ilave; se encontró que los caudales tuvieron una tendencia de disminución por debajo de la demanda, en

Tabla 8: Caudales mínimos río Ilave.

Años	Datos Históricos (m^3/s)	Datos Generados (m^3/s)	Probabilidad (%)	Periodo de retorno (años)
1	60,55	80,81	2,7	5
2	110,36	107,45	5,4	4
3	116,22	127,15	0,8	4
4	124,77	143,44	10	3
5	156,20	157,64	13	3
6	166,95	170,40	16	3
7	177,81	182,12	18	3
8	182,43	193,03	21	2
9	200,49	203,31	24	2
10	202,00	213,06	27	2
11	208,26	22,39	29	2
12	233,84	231,37	32	2
13	245,53	240,05	35	2
14	245,88	248,48	37	2
15	252,71	256,69	40	2
16	267,63	264,73	43	2
17	271,81	272,61	45	2
18	276,98	280,37	48	1
19	288,89	288,03	51	1
20	289,82	29,62	54	1
21	327,31	303,17	56	1
22	328,93	310,69	59	1
23	329,38	318,21	20	1
24	312,37	325,32	64	1
25	337,00	33,32	67	1
26	343,53	340,97	70	1
27	354,92	348,72	72	1
28	362,18	356,61	75	1
29	378,78	364,67	78	1
30	379,44	372,97	81	1
31	384,01	381,58	83	1
32	384,57	390,60	86	1
33	397,40	400,18	89	1
34	402,93	410,57	91	1
35	407,50	422,23	94	1
36	412,18	436,24	97	1

el mismo periodo de escases de precipitación, demostrándonos con ello, la relación de ambas sequías (meteorológica e hidrológica), entonces existe una relación directa entre la precipitación pluvial y el caudal de los ríos. Con este método, se determinaron las características objetivas de la sequía: magnitud,duración e intensidad (ver Tablas 1, 2, 3 y 4).

5. Referencias

[1] M. Bais. Caracterización de sequías hidrológicas en cuencas de la Patagonia de la República Argentina. In *Congreso Nacional del Agua CONAGUA*, Córdoba, Argentina, 2017.

[2] A. Aliaga. Análisis de las características de Sequías por el Método Experimental "Teoría del Run". Tesis para optar el grado de magister scientiae, Universidad Agraria La Molina, Lima – Perú, 1980.

[3] J. Keyantash and J. A. Dracup. The Quantification of Drought: An Evaluation of Drought Indices . *Bulletin of the American Meteorological Society*, 83(8), August 2002.

[4] L. Vicario. Evaluación de Sequías Hidro – Meteorológicas, en la Estación San Roque. Informe Interno INA - CIRSA, Córdoba, 2018.

[5] J. Salas. *Modelamiento Estocástico de Series Hidrológicas*. Publicación Nº 67. PUBLI DRAT. Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima – Perú, 1979.

[6] V. Yevjevich. *Probability and Statistics in Hydrology*. Fort Collins, Colorado U.S.A., 1972.

[7] E. Guevara-Pérez. Métodos hidrológicos para el análisis de sequías. *Revista Ingeniería UC*, 1(1), 1992.

Effect of mineral compounds of sands on acid gases generation at steam injection conditions

Yefrenck Castro*[,a,b], Diego Sánchez[a], Alfredo Viloria[b,c]

[a]*PDVSA Intevep. Gerencia técnica estudios de yacimientos, Los Teques 1201, Venezuela.*
[b]*Facultad de Ingeniería UCV, Caracas, 1053, Venezuela.*
[c]*Escuela de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Yachay, Urcuquí, 170522, Ecuador*

Abstract.- Venezuela has the largest accumulation of heavy oil in the world at an estimated 297MMbls, located in the Orinoco Oil Belt. The Venezuelan oil industry has the task to develop technologies in order to exploit the heavy and extra-heavy oil reservoirs based on oil viscosity reduction. Actually, thermal processes in improved oil recovery as steam injection, was selected as main heavy oil exploitation technology for massification in venezuelan fields. In this kind of technologies, a series of reactions occur between water, heavy oil in presence of reservoir minerals that involves breaking up large hydrocarbon molecules into smaller (in some cases) and acid gases. These reactions are called aquathermolysis. The main objective in this work was to evaluate the effect of four Mineral sands from four different blocks of Orinoco oil belt on aquathermolysis reactions under steam injection conditions. The evaluation was conducted using batch reactors and a sand water oil system at 240-280 °C at steam injection conditions. The results indicate that the percentages of Hydrogen sulfide are above 3000 ppm. In the case of carbon dioxide, samples were obtained in the order of approximately 10,000 ppm. In general, a variable trend can be observed among the main elements present in lithology, catalyze the production of acid gases.

Keywords: aquathermolysis; heavy oil, steam injection; acid gases; thermal recovery.

Efecto de composición mineral de arenas sobre generación de gases ácidos en crudos pesados a condiciones de inyección de vapor

Resumen.- Venezuela posee la mayor acumulación de hidrocarburos pesados del planeta, ubicada en la faja petrolífera del Orinoco, por el orden de los 297 MMbls. La industria petrolera venezolana tiene la tarea de desarrollar tecnologías para explotar eficientemente los yacimientos de crudos pesados, basadas en la reducción de su viscosidad. Los procesos térmicos de recuperación mejorada, por ejemplo la inyección de vapor, está visualizado para la explotación de este tipo de yacimientos, donde las reacciones de aquatermólisis en el petróleo tienen como consecuencia directa la producción de gases ácidos. El objetivo principal de este trabajo es evaluar el efecto de los minerales de cuatro arenas provenientes de la faja petrolífera del Orinoco en la reacción de aquatermólisis en condiciones de inyección de vapor. La evaluación se realizó utilizando reactores por carga para el sistema arena/agua/petróleo entre 240-280°C en una atmósfera de vapor de agua. Los resultados indican que los porcentajes de gases encontrados fueron elevados en cuanto a producción de sulfuro de hidrógeno, por encima de 3000 ppm en el caso muestra bloque Ayacucho. En el caso de producción de dióxido de carbono, se verificaron muestras por el orden de 10000 ppm en el bloque Carabobo aproximadamente. De manera general, se observó una tendencia variable entre los principales elementos presentes en la litología, donde estos minerales compuestos por metales de transición (principalmente hierro) catalizan significativamente la producción de gases ácidos.

Palabras claves: aquatermólisis; crudos pesados; inyección de vapor; gases ácidos; recuperación térmica.

Recibido: 23 octubre 2018
Aceptado: 28 enero 2019

1. Introducción

La explotación eficiente y el aumento del factor de recobro en yacimientos de crudos pesados es uno de los principales retos de la industria petrolera venezolana. La masificación de tecnologías para recuperación mejorada térmica como la inyección de vapor, es parte de los planes de PDVSA y

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*castroye@pdvsa.com (Yefrenck Castro)

se espera aumentar la cuota de producción hasta alcanzar un 20 % de factor de recobro como se reporta en la certificación de reservas de la faja petrolífera del Orinoco Hugo Chávez Frías. La implementación de proyectos de inyección de vapor en sus diferentes configuraciones como inyección alterna de vapor (IAV), inyección continua de vapor (ICV), drenaje gravitacional asistido con vapor (*SAGD*), drenaje gravitacional en un pozo simple (*SW SAGD*), tienen grandes probabilidades de éxito en yacimientos venezolanos ya que se dispone de amplia experiencia en inyección de vapor con aplicaciones en el occidente de Venezuela (Tía Juana, Bachaquero, Lagunillas) y en el oriente (Campo Bare, Jobo y Melones). Las aplicaciones en campo de tecnologías de inyección de vapor traen efectos colaterales que deben tomarse en cuenta como la formación de emulsiones múltiples, manejo de grandes porcentajes de agua, unidades separadoras agua-líquido y una de las más importantes: la generación de gases ácidos, como el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono, por efecto de la aquatermólisis entre el crudo-arena y agua.

La faja petrolífera del Orinoco (FPO) consta de una extensión de 55,314 km^2 y un área de explotación actual de 11,593 km^2, ubicada al sur de los estados Guárico, Anzoátegui y Monagas. Esta se divide en cuatro grandes áreas, siendo estas de este a oeste: Carabobo, Ayacucho, Junín y Boyacá y a su vez segmentado en 29 bloques de 500 km^2 cada uno aproximadamente [1]. Cada bloque cuenta con estudios geológicos y de yacimientos bien establecidos donde es de vital importancia desarrollar metodologías que permitan la predicción de los volúmenes de gases ácidos a manejar en superficie y fondo de pozo, factor clave por seguridad tanto de la integridad del personal como para el resguardo de instalaciones de superficie por efectos de corrosión.

Se define aquatermólisis como una serie de reacciones entre los compuestos sulfurados en el petróleo, los minerales de la roca y el vapor de agua, que consisten en la ruptura de enlaces químicos por efecto térmico del vapor y por ende, generación de gases ácidos e hidrocarburos menos complejos [2]. Estas reacciones compiten e influencian la viscosidad de los crudos pesados en direcciones opuestas. Una vez las especies reactivas son generadas por la ruptura aquatermolítica de las estructuras sensitivas de los diversos enlaces carbono-azufre, pueden polimerizar y aumentar la viscosidad, o iniciar una serie de reacciones consecutivas que resultan en la generación de productos que pueden reducir la viscosidad. De esta manera se define la polimerización ácida como aquella reacción en cadena que es posible debido a la conexión entre los compuestos reactivos generados durante la aquatermólisis. Estos compuestos reactivos son radicales libres que reaccionan con moléculas insaturadas en el crudo, generando nuevos intermediarios que a su vez reaccionan en cadena con otras moléculas insaturadas hasta que se produzca la unión entre dos cadenas carbonadas insaturadas, o aparezca una impureza que detenga el mecanismo. Estas reacciones traen consigo un severo aumento en el peso molecular promedio y la viscosidad del crudo [3].

Por otro lado, existe la posibilidad de iniciar un conjunto de reacciones que estimulan la generación de compuestos de menor peso molecular, cuya aparición en el crudo conduce a un efecto de mejora en cuanto a la reducción de su viscosidad. En dicho conjunto de reacciones intervienen procesos de descarboxilación que producen monóxido y dióxido de carbono (CO y CO_2 respectivamente). Adicionalmente se genera hidrógeno, que posteriormente, promueve reacciones de hidrogenación y desulfuración [3].

Estas reacciones de desulfuración de crudo generan sulfuro de hidrógeno (H_2S), a partir de compuestos como los tioéteres y tiofenos. Esto es debido a que a temperaturas mayores de 200 °C, se suministra una cantidad de energía que es capaz de estimular la ruptura de ciertos enlaces, como lo es el enlace C-S.

Algunos autores han hecho estudios en las reacciones de aquatermólisis para ubicar el azufre con el fin de realizar balances de masa y poder esclarecer el origen de los gases ácidos y diseñar eficientemente estrategias de control de su emisión. Se ha determinado que el azufre está presente en 3 fases (petróleo-arenas-gas); en la fase orgánica

(petróleo) como los saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, en la fase inorgánica (roca) en minerales como la pirita y en la fase gaseosa como el sulfuro de hidrógeno (H_2S) [4]. En otras investigaciones se ha determinado que el azufre está distribuido en las arenas productoras en fases inorgánicas y orgánicas (esta última en mayor proporción). La fase orgánica indica que el azufre se encuentra enlazado a la matriz del hidrocarburo, presente bajo la forma de sulfuros, disulfuros, tioles y tiofenos simples y complejos. Mientras que en la fase inorgánica se encuentran sulfuros inorgánicos, la mayoría bajo la forma de sulfuros de hierro (FeS_2 o pirita) y de sulfatos inorgánicos (sulfatos de calcio y de hierro).

Se observa que el azufre del crudo asociado, después de la aquatermólisis es mayor que el del crudo original. El azufre presente en los asfaltenos del crudo después de la aquatermólisis es mayor que el del crudo original y por último el azufre de la resinas de los crudos asociados, después de la aquatermólisis es menor que el presente en el crudo original. Este comportamiento en la distribución del azufre puede ser atribuido a la desorción de la fase orgánica residual adsorbidas sobre el medio poroso [5].

El tratamiento a nivel de superficie y en fondo de pozo de estos gases efluentes ricos en concentraciones de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2) es de vital importancia, tanto para seguridad del personal que labora en campo como para la integridad de la infraestructura de superficie. Existen tratamientos clásicos como unidades de endulzamiento, basados en diferentes tecnologías y la adición de aditivos en las líneas de flujo o cabezal de pozo para garantizar el manejo de gas a concentraciones permisibles. Este trabajo de investigación se basa principalmente en el estudio de generación de gases ácidos en muestras características de los cuatro diferentes bloques de la faja petrolífera del Orinoco contrastando la producción de gases ácidos de acuerdo a las reacciones de aquatermólisis.

2. Metodología

En la Figura 1 se muestra un esquema general de la metodología empleada en esta investigación, la cual se basa principalmente en caracterización de los componentes de la reacción y pruebas en estático a condiciones de inyección de vapor en muestras características de los cuatro bloques de la faja petrolífera del Orinoco. En la Tabla 1 se muestran las principales propiedades de las muestras según cada bloque de la faja del Orinoco y valores promedios utilizados para calcular las proporciones correctas para la realización de pruebas experimentales en reactores por carga.

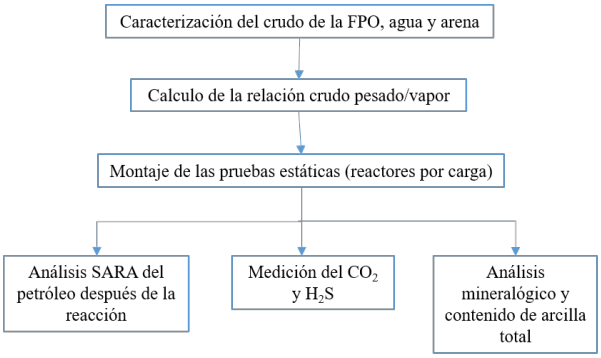


Figura 1: Metodología planteada para el desarrollo de la investigación.

Tabla 1: Propiedades petrofísicas generales de las muestras de yacimientos de la faja petrolífera del Orinoco [6].

	Carabobo	Ayacucho	Junín	Boyacá
Φ (%)	33	27	28	40
k (Darcy)	9670	7000	17000	10102
So (%)	90	73	93,7	89,5
RGP (BN/PCN)	98	79	84	150
Py (psi)	1400	870	443	800
Ty (°C)	56	47	46	46

Donde, Φ es porosidad (%), k es permeabilidad absoluta (darcy), So es saturación de petróleo (%), RGP es relación gas petróleo (BN/PCN), Py es presión de yacimiento (psi) y Ty es temperatura de yacimiento (°C).

2.1. *Materiales y equipos*

2.1.1. *Reactivos*

Muestras de crudo extrapesado y núcleos provenientes de los cuatro bloques de la faja petrolífera del Orinoco, agua destilada, diclorometano, tubos colorimétricos para detección de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2).

2.1.2. *Equipos*

En las pruebas de simulación física de inyección de vapor se utilizaron reactores por carga como se muestra en la Figura 2, provistos de chaqueta de calentamiento con controlador de temperatura y manómetro. La temperatura de reacción fue 247°C y la presión de operación 550 psi de acuerdo a condiciones reales de inyección de vapor en campo.

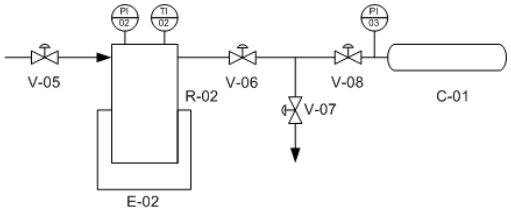


Figura 2: Diagrama de las pruebas de inyección de vapor.

El procedimiento para cada evolución experimental fue el siguiente: se ubican los componentes en el vaso del reactor R-02, se coloca la tapa y se ajusta en ensamblaje de acuerdo a la Figura 2 [7]. Se inyecta nitrógeno (N_2) a R-02 hasta que la lectura del indicador de presión PI-02 sea la presión inicial. Se alcanzan las condiciones de vapor (550 psi y 247°C), se espera el tiempo de reacción (24 horas), se enfría el gas y luego se caracterizan los componentes de la reacción por separado. El sistema consta de válvulas (V-05, V-06, V-07 y V-08) para inyectar y desalojar gases del reactor luego de la reacción para su posterior caracterización. Adicionalmente en la etapa de caracterización de los componentes de reacción se utilizaron diferentes técnicas y metodologías.

2.2. *Técnicas experimentales*

A continuación se presenta un resumen de las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización de los componentes de la reacción. Los ensayos se realizaron por duplicado.

2.2.1. *Petróleo pesado*

Viscosidad. Se determinó la viscosidad dinámica mediante el uso de un reómetro. El equipo mide el momento necesario para hacer girar un elemento, el husillo, en un fluido. Dicho husillo se mueve por medio de un motor síncrono a través de un muelle calibrado, donde los valores de momento de torsión, esfuerzo de cizalla y viscosidad como número aparecen en una pantalla digital. Se midió la deformación del petróleo a T = 50 °C, a velocidad de corte de 20 s^{-1} [2].

Gravedad API. La gravedad API y la densidad relativa, se calcula según la norma ASTM D 70-03, donde este método aplica para materiales bituminosos semi-sólidos, asfaltos y cementos mediante el uso de un picnómetro. El principio se basa en la determinación de la masa correspondiente a un volumen fijo de un fluido a T = 15,56 °C [8].

Análisis SARA. En este análisis se separaran las muestras de crudo en sus diferentes grupos constituyentes: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos a partir de una muestra de maltenos, empleando HPLC (*high precision liquid chromatography*). El principio analítico de la técnica es cromatografía en capa fina acoplado a un detector de ionización de llama [9].

Contenido de azufre. Esta prueba cubre los procedimientos para la determinación del azufre total en productos derivados del petróleo, incluidos los aceites lubricantes que contienen aditivos y en concentrados de aditivos. Este método es aplicable a muestras con una temperatura de ebullición superior a 177 °C y que contienen una fracción masiva de azufre entre 0,22 % y 24,2 %. Estos procedimientos utilizan espectroscopia de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) [2].

2.2.2. *Arena del yacimiento*

Esta evaluación se realizó a través del método de polvo cristalino, donde la muestra se pulveriza lo más finamente posible y se coloca en una cámara.

En esta cámara un haz monocromático de rayos X pasa a través de un colimador dentro de un cilindro de metal en el centro del cual se encuentra la muestra de polvo. Los haces difractados al incidir sobre la muestra se registran en una delgada película fotográfica localizada en el interior de la pared del cilindro. Cada mineral tiene su propio diagrama de polvo característico diferente del de cualquier otro [10].

2.2.3. Gas del reactor

Tubos colorimétricos. Este método se basa en utilizar tubos compuestos de sales orgánicas que tienen escalas calibradas para cuantificar la composición de gas a analizar. Para dicha medición, se emplea una bomba de muestreo de gases modelo la cual permite colectar con precisión un volumen de muestra, así como tubos colorimétricos. Los rangos de aplicación para la medición de concentración de H_2S está entre 100 - 4000 ppm y para el CO_2 entre 0,5 - 20 % [11].

Cromatografía de gases. Consiste en la determinación de la composición por medio de cromatografía gaseosa. Los gases no condensables, H_2S, CO_2 y C1 hasta C5 son reportados individualmente, mientras que para los hidrocarburos C6+ se emplea un solo compuesto. Este método posee un rendimiento cuantitativo del 0,1 - 99,9 en porcentaje molar para un solo componente o para un compuesto, a excepción del sulfuro de hidrógeno que posee un rendimiento entre 0,1 y 25 en porcentaje molar [12].

3. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el trabajo realizado, acompañados de la correspondiente discusión.

3.1. Caracterización de los componentes de ensayo

3.1.1. Petróleo del yacimiento

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la caracterización del petróleo proveniente de los diferentes yacimientos característicos de los cuatro bloques de la faja petrolífera del Orinoco. Estos hidrocarburos se clasifican como "extrapesados" debido a que la gravedad API es menor a 10 grados en la escala estipulada por el *american petroleum institute*. Los rangos de viscosidad de los fluidos fueron bien amplios, con valores desde 7890 hasta 20340 mPa.s para el caso de la división Boyacá, siendo estos los valores más altos medidos en Venezuela y por lo tanto se ratifica el reto de explotación de estos tipos de yacimientos con tecnologías de estimulación aplicando temperatura. La composición de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos se encuentran en el mismo orden, comparando estos resultados con valores publicados de crudo pesado [2], observándose alto contenido de resinas y aromáticos (entre 30 y 50 % respectivamente). Estudios verifican la teoría de la presencia de compuestos azufrados que generan la producción de sulfuro de hidrógeno en las fracciones más pesadas como las resinas y asfaltenos [13].

Tabla 2: Caracterización del petróleo proveniente de la faja petrolífera del Orinoco.

Propiedad	Carabobo	Ayacucho	Junín	Boyacá
º API	7,9	8,9	8,8	6,5
Viscosidad (mPa s)	10070	7890	10243	20340
Saturados (%)	14,1	9,5	18,0	19,1
Aromáticos (% p/p)	36,1	36,5	42,0	51,9
Resinas (% p/p)	39,5	37	32,1	20,6
Asfaltenos (% p/p)	9,9	17	8,2	8,3
Azufre (% p/p)	3,73	3,36	3,52	3,58

El contenido de azufre es un parámetro importante de comparación entre las muestras de petróleo, se observaron valores por encima de 3,5 % p/p. La muestra del bloque Carabobo evidenció mayor contenido de azufre total, con un 3,7 %. Este azufre total engloba todos los componentes azufrados de los hidrocarburos responsables de la formación de sulfuro de hidrógeno. En el crudo, el azufre puede encontrarse en diversas formas, como sulfatos, tioles o mercaptanos, tiofenos y benzotiofeno y dibenzotiofeno [5], por

lo tanto debido a la presencia de estos compuestos azufrados se puede atribuir la producción de sulfuro de hidrógeno por implementación de tecnologías de inyección de vapor en yacimientos de petróleo pesado. Sería recomendable determinar experimentalmente la composición específica de los compuestos azufrados en el petróleo para reproducir las reacciones de producción de sulfuro de hidrógeno en estudios posteriores.

3.1.2. Arena del yacimiento

Tabla 3: Composición roca total de las muestras de rocas de los diferentes bloques de le FPO.

	Carabobo	Ayacucho	Junín	Boyacá
Cuarzo (%) SiO_2	93	92	96	84
Feldespato K (%)	0	0	4	9
Calcita (%)	0	1	0	1
Dolomita (%)	0	0	0	1
Pirita (%) FeS_2	1	1	0	0

Tabla 4: Composición de arcillas en muestras de rocas de los diferentes bloques de le FPO.

	Carabobo	Ayacucho	Junín	Boyacá
Caolinita (%)	100	79	0	86
Ilita (%)	0	21	0	7
Ilita-Esmectita (%)	0	0	0	1
Esmectita(%)	0	0	0	1

En las Tablas 3 y 4 se reporta las composiciones de la arena del yacimiento (roca total y arcillas), luego de ser separada del núcleo por extracción tipo soxhlet con diclorometano y antes de su incorporación a los sistemas de ensayo en las pruebas de inyección de vapor. La composición general de las muestras de roca se basa en óxido de silicio (sílice) mineral que se encuentra mayoritariamente en las formaciones de areniscas, característico de la faja petrolífera del Orinoco. En las muestras provenientes de la división Junín y Boyacá se reportó contenido de feldespato potásico ($K_2OAll_2O_{34}SiO_2$), que se traduce en contenido de potasio. En las muestras provenientes de los bloques Carabobo y Ayacucho se cuantificó pirita, hierro y azufre. Se observó contenido de calcita ($CaCO_3$) en muestras de bloque Ayacucho y Boyacá. El magnesio se identificó en la muestra de Boyacá en forma de dolomita ($CaMg(CO_3)_2$).

En la Tabla 4 se presenta la composición de arcillas presentes en las muestras de arenas. Se observa la presencia de caolinita ($Al_{22}O_{32}SiO_2 \cdot 2\,H_2O$) en la mayoría de las muestras y en algunos casos ilita ($KAl_2O_{34}SiO_2$) y esmectita ($Al_2O_{34}SiO_2H_2O$). La presencia de estos minerales verifica que existen reacciones entre el crudo, vapor de agua, en presencia de iones como el aluminio y el potasio y éstos a su vez catalizan en cierto grado las reacciones de aquatermólisis [14].

3.2. Gases ácidos generados por pruebas de inyección de vapor

3.2.1. Balance de masa contenido de Azufre en fase petróleo

La Tabla 5 muestra el contenido de azufre antes y después de reacción con el fin de realizar el balance de masa y poder visualizar, a su vez, cual es el aporte del sistema crudo-vapor-arena en la producción de sulfuro de hidrógeno comparado con un sistema solo fluidos (petróleo-vapor de agua). La presencia de minerales en el sistema hace que por encima de un 92 % de los compuestos azufrados presentes en el hidrocarburo reaccionen y se conviertan en sulfuro de hidrógeno. Cuando se agregó mineral al sistema, se produjeron más gases, ya que el mineral puede acelerar la termólisis del petróleo y, por lo tanto, liberar más gases. Esto es consistente con los resultados de otros investigadores como Fan que obtuvo altas producciones de gases usando minerales a base cuarzo y feldespato potásico entre otros [14]. Existe una diferencia del contenido de azufre antes y después de la reacción en el balance de masa que se puede atribuir al proceso de separación entre la arena y el petróleo para medir el contenido de azufre por el método de espectrometría de emisión atómica, o a la apreciación del método, a pesar de esto se obtuvo diferencias por debajo del 5 %.

Tabla 5: Balance de masa en azufre en fase hidrocarburo para el grupo de pruebas.

Concentración (% p/p)	Carabobo	Ayacucho	Junín	Boyacá
Azufre inicial	3,73	3,36	3,52	3,58
H_2S sistema crudo-vapor	0,005	0,005	0,005	0,007
H_2S sistema crudo-vapor-arena	0,32	0,4	0,15	0,9
% Aporte	98,6	98,8	97,0	92,2
Azufre Final	3,32	2,92	3,2	2,52
Diferencia (%)	2,4	1,2	4,8	4,5

3.2.2. Generación de gases ácidos a condiciones de inyección de vapor

En las Tabla 6 se muestra los resultados obtenidos en cuanto a generación de gases ácidos por el efecto de la aquatermólisis del petróleo pesado por presencia de minerales. Las evaluaciones efectuadas con óxido de silicio (sílice) como blanco en comparación con pruebas realizadas con muestras de la división Ayacucho muestran que los minerales en la arena de yacimiento son los responsables de la generación de gases ácidos por efecto de la inyección de vapor [1]. Se visualizan valores bajos en los sistemas evaluados con la muestra blanco, verificando la hipótesis planteada.

Tabla 6: Concentración de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno luego de las pruebas.

	Concentración				
	Carabobo	Ayacucho	Junín	Boyacá	Blanco
H_2S (ppm)	3200	4000	1500	850	140
CO_2 (ppm)	10000	5000	9800	3200	600

Los porcentajes de gases encontrados fueron elevados en cuanto a producción de sulfuro de hidrógeno para los casos de las muestras provenientes de los bloques Carabobo y Ayacucho, resultando estar por encima de 3000 ppm. Este par de muestras contienen pirita, que está compuesta por hierro y funciona como catalizador de la reacción. En el caso de producción de dióxido de carbono, se verificó en las muestras de la división Junín y Carabobo (10000 ppm aproximadamente). Se verifica que las reacciones de desulfuración se deben a la temperatura, composición del crudo pesado y efecto catalítico por los minerales que contienen metales de transición (hierro) en las rocas, como ocurrió con las muestras provenientes de los bloques Carabobo y Ayacucho [5].

La producción de dióxido de carbono es debida, principalmente, a la reacción de descarboxilación de ácidos nafténicos en el petróleo (ecuación 1) [15]:

$$R - \mathrm{COOH} \xrightarrow{\Delta} \mathrm{H} + \mathrm{CO_2} \qquad (1)$$

También se debe tomar en cuenta la reacción de desplazamiento agua-gas (ecuación (2)) y finalmente los carbonatos contenidos en la mineralogía.

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \longleftrightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} + \Delta \qquad (2)$$

3.3. Fracciones Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA)

La Tabla 7 resume los valores de composición en peso de fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos luego de la reacción de aquatermólisis. Se verifica el mecanismo propuesto por Hyne [3] que menciona que las reacciones generan hidrocarburos de menor masa molecular. Esto refleja un aumento en la fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos mientras que las resinas y asfaltenos disminuyen [16]. Estas variaciones fueron observadas durante las 24 horas de experimentación y puede ser atribuido al rompimiento de enlaces débiles (entre el carbono y el azufre) en la fracción más pesada del crudo (resinas y asfaltenos) verificando el mecanismo propuesto por varios autores [17].

4. Conclusiones

Se verificó experimentalmente que los minerales ejercen un efecto catalítico en la aquatermólisis de petróleo pesado proveniente de la faja petrolífera del Orinoco.

Tabla 7: Composición de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos luego de la reacción de aquatermólisis.

	Saturados (% p/p)	Aromáticos (% p/p)	Resinas (% p/p)	Asfaltenos (%p/p)
Carabobo	16,8	40,5	33,7	9
Ayacucho	14,4	39,3	33,1	13,2
Junín	22,8	41,6	27,8	7,8
Boyacá	24,7	48,6	18,6	8,1

La arena de yacimiento aporta por encima del 92 % del H_2S generado por reacción de aquatermólisis en inyección del vapor.

Se observó un aporte catalítico del hierro contenido en la Pirita (FeS_2) para la producción de ácido sulfúrico (H_2S) y una contribución en la formación de dióxido de carbono (CO_2) proveniente de los carbonatos presentes en la arena.

La aquatermólisis de crudo pesado aumenta la cantidad de hidrocarburos saturados y aromáticos, disminuir la cantidad de resina y asfaltenos.

5. Referencias

[1] T. Villarroel and R. Hernández. Technological developments for enhancing extra heavy oil productivity in fields of the faja petrolifera del Orinoco (FPO). In *AAPG 2013 Annual Convention and Exhibition*, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, may 2013.

[2] Y. Castro, B. Arteaga y N. Viloria. Mitigación del H_2S en la tecnología de inyección de vapor mediante el uso de formulaciones con aminas de origen natural. Informe Técnico INT-13350, PDVSA Intevep, Venezuela, 2010.

[3] K. Sánchez. Evaluación de aditivos en el tratamiento aquatermolítico de crudo extrapesado como método de recuperación mejorada. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela, 2009.

[4] A. Viloria, S. Parisi, E. Martínez y R. Rodríguez. Caracterización y distribución de azufre en arenas productoras de yacimientos de crudos pesados sometidos a inyección de vapor. *Revista Técnica INTEVEP*, 4(2):145–151, 1984.

[5] A. Viloria, S. Parisi y E. Martínez. Efectos de la inyección de vapor sobre la calidad de un crudo extrapesado de la Faja petrolífera del Orinoco. *Revista Técnica INTEVEP*, 5(1):69–72, 1985.

[6] Y. Castro. Efecto de la litología de diferentes campos de crudos pesados en venezuela sobre la reacción de aquatermólisis en condiciones de inyección de vapor. In *LXV Convención Anual de AsoVAC.*, Venezuela, 2015. AsoVAC.

[7] B. Arteaga. Mitigación del H_2S en la tecnología de inyección con vapor mediante el uso de formulaciones con aminas de origen natural. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela, 2010.

[8] ASTM. D 70 – 03 Standard test method for density of semi-solid bituminous materials (pycnometer method), 2003.

[9] ASTM. D6156-97 standard practice for use of reversed-phase high performance liquid chromatographic systems, 1997.

[10] M. Cosgrove and A. Sulaiman. A rapid method for the determination of quartz in sedimentary rocks by X-ray diffraction incorporating mass absorption correction. *Clay Minerals*, 10(1):51–55, 1973.

[11] ASTM. D 1998 - 91 Standard test method for mercaptans in natural gas using length-of-stain detector tubes, 2000.

[12] ASTM. ASTM D2650 - 99 Standard test method for chemical composition of gases by mass spectrometry, 1999.

[13] P. Clark and J. Hyne. Steam-oil chemical reactions: mechanisms for the aquathermolysis of heavy oils. *AOSTRA Journal of Research*, 1(1):15–20, 1984.

[14] H. Fan, Y. Zhang, and Y. Lin. The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils. *Fuel*, 83(14-15):2035–2039, 2004.

[15] Y. Castro y N. Viloria. Factibilidad técnica de aditivos a base de aminas biogénicas para control de gases ácidos a fondo de pozo en procesos de inyección de vapor. In *XI Congreso de Ciencias Químicas, Tecnología e Innovación, Resúmenes*, Cuba, 2015. Sociedad Cubana de Química.

[16] V. Lamoureux-Var and F. Lorant. H_2S artificial formation as a result of steam injection for EOR: a compositional kinetic approach. In *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*, pages 1–4, Canada, 2005. Society of Petroleum Engineers.

[17] A. Méndez, A. Agüero, E. Manrique y C. Ovalles. Cambios en la composición química de crudos medianos en procesos térmicos de recuperación mejorada. *Revista Sociedad Venezolana de Química*, 24(2):24–35, 2001.

Metaheuristics-based frameworks to solve the knapsack problem

Isela Jiménez-Castellano, Betania Hernández-Ocaña, José Hernández-Torruco, Oscar Chávez-Bosquez*

División Académica de Informática y Sistemas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Cunduacán, Tabasco, México.

Abstract.- Software frameworks allow the reuse of code designed for diverse problem-solving. Frameworks implementing metaheuristics for optimization problem solving are among the most interesting ones. The Knapsack Problem is one of the classic optimization examples commonly used as a benchmark as it is a simple yet complex problem: it belongs to the NP-Complete complexity class, considered more difficult than NP problems in general. In this paper, we implemented algorithms from three metaheuristics frameworks of different families in order to solve a form of the problem: the Knapsack Problem 0-1. The selected frameworks were JACOF (Ant Colony Optimization), JAMES (Trajectory-based Algorithms), and MOEA (Evolutionary Algorithms). We develop a software prototype including the most representative algorithms of each framework to solve a public benchmark set of the problem. We designed one stop criteria for all algorithms, and we perform 30 runs per algorithm to conclude that JAMES obtained the best results, although with higher standard deviation. However, MOEA is the most easy-to-implement framework, since it requires fewer lines of code to solve the problem.

Keywords: heuristics; optimization; software.

Frameworks basados en metaheurísticas para resolver el problema de la mochila

Resumen.- Actualmente existen frameworks que permiten reutilizar código diseñado ex profeso para resolver diversos problemas, entre los que destacan aquellos que implementan metaheurísticas para resolver problemas de optimización. El problema de la mochila es uno de los ejemplos de optimización clásicos usado a menudo como problema de prueba debido a su sencillez y al mismo tiempo su complejidad: pertenece a la categoría de problemas NP-Completos, considerados difíciles computacionalmente. En este artículo se implementaron los algoritmos de tres frameworks de metaheurísticas de diferentes familias para resolver una variante del problema: el problema de la mochila 0-1. Los frameworks seleccionados fueron: JACOF (Algoritmos de Colonia de Hormigas), JAMES (Algoritmos basados en Trayectoria), y MOEA (Algoritmos Evolutivos). Se desarrolló un prototipo de software incluyendo las metaheurísticas más representativas de cada framework y se utilizaron como benchmark un conjunto de instancias públicas del problema. Se diseñó un factor de finalización común para los algoritmos de cada framework, y a partir del diseño experimental se ejecutaron 30 pruebas por algoritmo cuyos resultados demuestran que JAMES obtienen mejores soluciones, aunque con mayor desviación estándar. Sin embargo, MOEA es el framework más sencillo de implementar, ya que implica menos líneas de código necesarias para resolver el problema.

Palabras claves: heurísticas; optimización; software.

Recibido: 20 diciembre 2018
Aceptado: 04 marzo 2019

1. Introducción

Las metaheurísticas surgen con la motivación de mejorar los procesos de búsqueda en optimización, las cuales son métodos de aproximación matemática que permiten encontrar más de una solución a un problema en poco tiempo sin tener que transformar el modelado matemático o el dinamismo del problema [1]. Aunque distintos autores sugieren diferentes clasificaciones, en este artículo se manejan estas tres categorías de metaheurísticas:

- los Algoritmos Evolutivos (AE), basados en la evolución natural de las especies [2].
- los Algoritmos de Inteligencia Colectiva (AIC), que simulan el comportamiento de

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*oscar.chavez@ujat.mx (Oscar Chávez-Bosquez)

ciertas especies simples e inteligentes en la búsqueda de alimento o refugio [3]

- los Algoritmos basados en Trayectoria (AT), que utilizan solamente una solución durante el proceso de búsqueda, describiendo una trayectoria desde la solución inicial hasta la solución final.

Los más populares son los AE debido a su éxito en la solución de problemas de optimización, entre los cuales destacan los Algoritmos genéticos, Estrategias evolutivas y Evolución diferencial. Sin embargo, algunas propuestas de AIC han tomado relevancia en estos últimos años tales como el Algoritmo de optimización mediante cúmulos de partículas, Colonia de hormigas, y el Algoritmo de optimización basado en el forrajeo de bacterias. Con respecto a los AT, la Búsqueda tabú, el Recocido simulado y la Búsqueda local iterativa constituyen los algoritmos más representativos [4].

Dada la popularidad de las metaheurísticas para resolver problemas de optimización de manera aproximada en tiempos razonables, se han desarrollado bibliotecas o frameworks que implementan un conjunto de algoritmos con el objetivo de encontrar una solución factible al problema y con los cuales se busca reducir el tiempo en que se desarrolla un software con código existente [5]. En la web se encuentran frameworks tanto de uso libre (aquellos en los que el código fuente se encuentra disponible al público) como de acceso limitado (en los cuales no todas las funciones son gratuitas o el código fuente no está disponible). Estos pueden ser implementados y adaptados por el usuario final para resolver problemas de optimización específicos.

Ahora bien, un problema interesante desde el punto de vista computacional lo constituye el problema de la mochila. Este problema ha sido estudiado exhaustivamente, encontrando soluciones tanto con AE como AIC y AT [6, 7, 8], entre otras muchas técnicas.

En este trabajo se seleccionaron tres frameworks de metaheurísticas de vanguardia, de libre licencia y con versiones *out-of-the-box* de metaheurísticas, es decir, sin necesidad de instalación o configuración previa. Estos tres frameworks: JACOF, JAMES y MOEA incluyen algoritmos de inteligencia Colectiva, evolutivos, y basados en trayectoria (respectivamente), lo cual les hace interesantes de comparar.

Los algoritmos más relevantes de cada framework se implementaron en un prototipo que denominamos *Lanzador de Frameworks de Metaheurísticas* (Prototipo LFM), con el objetivo de resolver un conjunto de instancias del problema de la mochila y así comparar su desempeño y la calidad de sus soluciones.

2. El problema de la mochila

El problema de la mochila (KP, por las siglas en inglés *Knapsack Problem*), es un problema clásico de Optimización combinatoria que pertenece a la familia de problemas NP-Completos. Se puede decir que esta clase de problemas (también conocidos informalmente como "intratables"), son los más difíciles de resolver, ya que un algoritmo de fuerza bruta para problemas NP-Completos utiliza tiempo exponencial con respecto al tamaño de la entrada. Se desconoce si hay mejores algoritmos, por lo cual es necesario utilizar diferentes enfoques que permitan obtener una solución adecuada en un tiempo razonable [9].

El KP consiste en un conjunto de elementos con un peso y valor específicos, que son seleccionados para maximizar el valor obtenido y el peso total de los elementos elegidos sin exceder la capacidad de la mochila [10]. Existen diversas variantes del problema estándar:

- Multidimensional: consiste en encontrar un subconjunto de objetos que maximicen el beneficio total mientras se satisfacen ciertas restricciones. Se trata de una variación computacionalmente más dura que el problema estándar [11].

- Múltiple: surge de la generalización del problema estándar cuando se tienen varias mochilas. Es usado en problemas de carga y programación de operaciones [12].

- Cuadrático: esta variante maximiza una función objetivo cuadrática sujeta a una restricción de capacidad lineal o binaria [13].
- Suma de subconjuntos: en esta variante el beneficio es igual al peso de cada elemento, $w_j = x_j$, y todas las mochilas tienen la misma capacidad. Esto no implica que el beneficio (o peso) sea el mismo para cada uno de los elementos [14].

De las variantes presentadas, el problema de la mochila 0-1 es considerado clásico en la literatura [15].

2.1. *El problema de la mochila 0-1 (KP 0-1)*

El KP 0-1 [16] constituye uno de los problemas más simples de la programación lineal. Aparece como subproblema en otros problemas más complejos y tiene diversas aplicaciones prácticas en la toma de decisiones del mundo real, tales como la búsqueda de patrones de corte para materias primas que generen el menor desperdicio posible [17], la selección de inversiones de capital y portafolios financieros [12] o la optimización de recursos computacionales [18]. Matemáticamente se expresa como [19]:

$$\text{maximizar} \quad \sum_{j=1}^{n} w_j x_j, \tag{1}$$

$$\text{sujeto a} \quad \sum_{j=1}^{n} w_j x_j \leq c, \tag{2}$$

$$\text{tal que } x_j \in \{0, 1\}, j = 1, ..., n \tag{3}$$

donde:

x_j : Variables de decisión,
w_j : Peso w del ítem j,
c : Capacidad total de la mochila,
n : Número de ítems.

El modelo matemático define que cada elemento corresponde a una variable x_j cuyo valor puede ser 1 si el elemento j se introduce a la mochila y 0 si se descarta. Además, se debe considerar que un elemento puede ser elegido si no se ha excedido el peso w_j.

2.2. *Instancias de prueba*

Al ser un problema vigente de optimización, existen múltiples instancias del problema de la mochila, específicamente del KP 0-1. Estas instancias se encuentran mayormente en archivos con formato de texto plano y varían en dificultad dependiendo el número de ítems a colocar en la mochila.

En este artículo se utiliza un conjunto de instancias disponibles en línea como instances_01_KP (adaptadas de David Pisinger's problems) [20]. Estas instancias son usadas como benchmark para comparar el desempeño de diferentes algoritmos. El conjunto consiste de 21 instancias con diferente cantidad de ítems, de los cuales se seleccionó un subconjunto de 7 instancias que pueden considerarse representativo del total.

Cada instancia (archivo de texto) se compone de valores enteros separados por espacios en blanco y saltos de línea. El formato es como sigue:

```
[Número de ítems] [Capacidad de la mochila]
[Peso del ítem 1] [Ganancia del ítem 1]
...
[Peso del ítem n] [Ganancia del ítem n]
```

La primera línea del archivo contiene el número total de ítems y la capacidad máxima de la mochila. Las líneas subsecuentes contienen el peso y la ganancia de cada ítem. Cabe mencionar que existen otros formatos comúnmente utilizados en la literatura, pero todos incluyen de alguna manera los datos mostrados. Las características de las instancias seleccionadas son:

- KP1: 100 ítems, 995 de capacidad máxima,
- KP2: 200 ítems, 1008 de capacidad máxima,
- KP3: 500 ítems, 2543 de capacidad máxima,
- KP4: 1000 ítems, 5002 de capacidad máxima,
- KP5: 2000 ítems, 25016 de capacidad máxima,
- KP6: 5000 ítems, 10011 de capacidad máxima,
- KP7: 10000 ítems, 49877 de capacidad máxima.

3. Metaheurísticas

Las metaheurísticas son estrategias para diseñar y mejorar los procedimientos heurísticos orientados a obtener un alto rendimiento. El término metaheurística fue introducido por Fred Glover [21] en 1986 y desde entonces se han presentado nuevas propuestas como alternativas de solución a problemas. Estos algoritmos son una clase de métodos aproximados que están diseñados para resolver problemas difíciles de optimización combinatoria, en donde las heurísticas clásicas no son efectivas [22].

Las metaheurísticas constituyen un campo disciplinar de gran auge en la Inteligencia Artificial. Han alcanzado un alto prestigio, como demuestran la amplia gama de problemas a los que se han aplicado con éxito en la literatura, así como el gran número de revistas, libros y conferencias dedicados a este tema. Además, proporcionan un marco general en la creación de nuevos algoritmos híbridos, combinando conceptos de áreas como: biología, matemáticas, neurología, física, entre otras [23]. A continuación se describen las metaheurísticas empleadas en esta investigación.

3.1. Algoritmos Evolutivos (AE)

Los AE están basados en la evolución biológica, incluyendo elementos como la reproducción, la mutación, la recombinación y la selección. Se trata de métodos de optimización y búsqueda estocásticos inspirados en la teoría de la evolución de Darwin. Estos algoritmos a menudo realizan soluciones aproximadas y utilizan la evolución simulada para explorar soluciones en problemas complejos del mundo real [24]. Los AE son una herramienta muy popular para buscar, optimizar y proporcionar soluciones a problemas complejos [25].

3.2. Optimización basada en Colonias de Hormigas (OCH)

La OCH, también conocida como ACO por las siglas en inglés de *Ant Colony Optimization*, es una técnica que pertenece a los AIC y fue introducida como herramienta para la solución de problemas complejos [26]. Esta técnica es utilizada principalmente para solucionar problemas que buscan los mejores caminos o rutas en grafos, aunque puede adaptarse en general para cualquier problema de optimización. Las hormigas se comunican a través de sus feromonas, las cuales son sustancias que les permiten encontrar los caminos más cortos entre su nido y la fuente de alimentos. OCH es una metaheurística basada en el comportamiento real de este insecto [27].

3.3. Algoritmos basados en Trayectoria (AT)

Los AT, también conocidos como TBM por las siglas en inglés de *Trajectory-based Metaheuristics* inician con una solución y buscan en el espacio de soluciones candidatas (el espacio de búsqueda) por una mejor solución. Si la encuentran, reemplaza su solución actual por la nueva y continúa con el proceso hasta que se encuentre una solución óptima [28]. Se caracterizan por partir de un punto específico para mejora continua de la solución actual mediante la inspección de un vecindario. En general, la búsqueda finaliza cuando se alcanza un número máximo de iteraciones y se encuentra una solución con una calidad aceptable, o se detecta un estancamiento del proceso [29].

4. Frameworks de Metaheurísticas

Un framework (definido de manera general como entorno o marco de trabajo) es un conjunto de prácticas empleadas en el desarrollo de software para resolver problemas de forma sencilla y segura. Los frameworks mantienen un comportamiento útil, definido e identificable, lo que les permite proporcionar funcionalidades específicas [30].

Existen frameworks para multitud de rutinas y algoritmos en prácticamente cualquier lenguaje de programación, el caso de las metaheurísticas no es la excepción. Con los frameworks se busca utilizar y reutilizar el código existente, agilizar el proceso de desarrollo de software y promover mejores prácticas de programación [5].

Los frameworks de metaheurísticas existentes implementan gran variedad de algoritmos heurísticos de diferente tipo.. A continuación se presentan los frameworks seleccionados para resolver el KP 0-1, los cuales se escogieron

principalmente por su madurez, actualización reciente, buena documentación, multiplataforma, desarrollados bajo la plataforma Java y de licencia libre.

4.1. Java Ant Colony Framework (JACOF)

JACOF es un framework para la OCH que implementa las variantes más importantes de esta categoría: *Ant System* (AS), *Elitist Ant System* (EAS), *Ant Colony System* (ACS), *Rank-based Ant System* (ASRank), y el *Max-Min Ant System - MMAS*.

Esta compuesto por la especificación de algoritmos junto con su implementación, colección de problemas clásicos en la literatura y compatibilidad con bibliotecas que incluyen instancias para estos problemas.

Para utilizar JACOF se elige un problema, una variante de OCH y se ejecuta el algoritmo. La documentación y los archivos de descarga son distribuidos en la plataforma GitHub con licencia de uso libre.

4.2. JAva MEtaheuristics Search framework (JAMES)

JAMES es un framework que utiliza AT y proporciona guías de implementación para un conjunto de problemas. En este framework se puede analizar fácilmente el rendimiento de los algoritmos y la influencia de los valores de los parámetros. Una manera sencilla de hacerlo es definir el problema, seleccionar una estrategia de optimización adecuada y aplicar un algoritmo de búsqueda para encontrar la mejor solución.

JAMES está compuesto de tres módulos: principal, extensiones y ejemplos. El primer módulo proporciona una amplia variedad de metaheurísticas como: *Parallel Tempering*, *Variable Neighbourhood Search*, *Random Descent*, entre otros.

El segundo módulo tiene herramientas adicionales para la especificación de problemas (permutación y análisis automático). El tercer módulo proporciona ejemplos de problemas y soluciones con diferentes algoritmos.

El código fuente está bajo Licencia Permisiva de Apache 2.0, la documentación y el sitio web se encuentran publicados bajo la Licencia Internacional Creative Commons Atribution 4.0.

4.3. MultiObjective Evolutionary Algorithms (MOEA)

MOEA es un framework para desarrollo y experimentación con algoritmos evolutivos multi-objetivo (MOEAs). Su objetivo es proporcionar una colección completa de algoritmos y herramientas para la optimización de objetivos únicos y multi-objetivos.

MOEA incluye múltiples variantes de algoritmos genéticos, entre las que destacan: *Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II* (NSGA-II), *Reference-Point Based Nom-dominated Sorting Genetic Algorithm* (NSGA-III), *Genetic Algorithm with Elitism (Single Objective)* (GA), *Vector Evaluated Genetic Algorithm* (VEGA). Además, es posible incluir algoritmos de los frameworks JMetal y PISA.

MOEA es de código abierto, proporciona herramientas para el diseño rápido, desarrollo, ejecución y estadísticas de prueba en algoritmos de optimización. Adicionalmente, cuenta con un módulo de descargas que proporciona los recursos necesarios para el desarrollo de aplicaciones y una guía de inicio rápido con los pasos para configurar y ejecutar ejemplos de problemas. La documentación y el sitio web son publicados bajo la licencia GNU Lesser General.

5. Prototipo LFM

El prototipo LFM (“Lanzador de Frameworks de Metaheurísticas”) fue desarrollado bajo la plataforma Java (Open JDK 7) usando exclusivamente bibliotecas de licencia libre. El prototipo resuelve el KP 0-1 utilizando los algoritmos mencionados de cada uno los tres frameworks.

La Figura 1 muestra el diagrama de clases del Prototipo LFM. Las clases principales son:

- `Main`: clase principal que consiste de la ventana principal del Prototipo.
- `Framework`: clase abstracta que contiene la solución (número de ítems en la mochila, peso

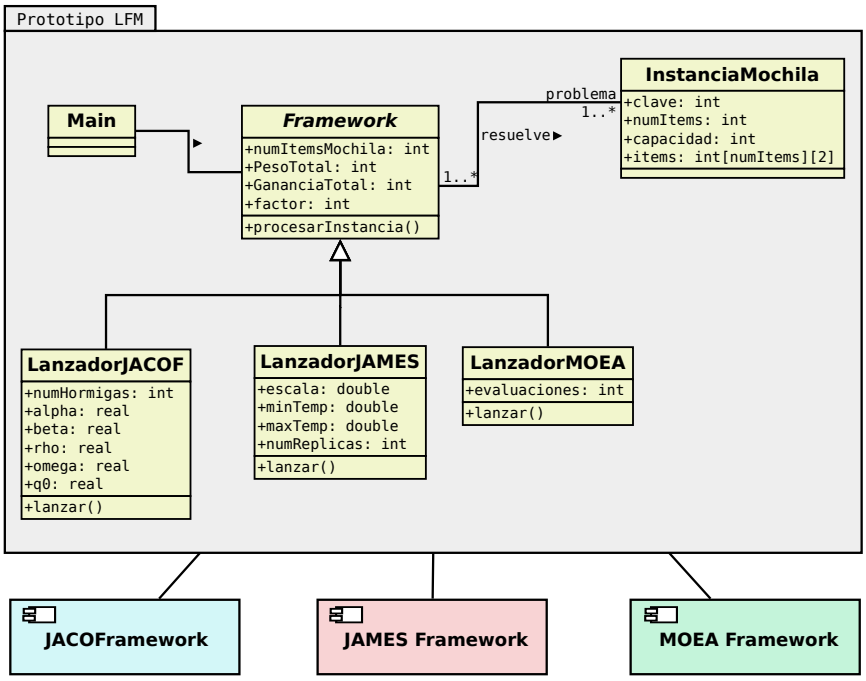


Figura 1: Diagrama de clases

y ganancia totales), así como el factor (criterio de finalización) de cada algoritmo.

- `InstanciaMochila`: representa una instancia particular del KP 0-1. Incluye los datos del problema: total de ítems, capacidad de la mochila, y una matriz con el peso y ganancia de cada ítem.

- `LanzadorMOEA`: hereda de `Framework`, incluye el número de evaluaciones y los métodos `convertir()` para traducir una instancia al formato requerido por MOEA y el método `lanzar()` para ejecutar uno de los AE.

- `LanzadorJAMES`: hereda de `Framework`, incluye los atributos escala, temperatura mínima, temperatura máxima, número de réplicas (atributos requeridos por el algoritmo de *Parallel Tempering*). Incorpora los métodos `convertir()` para traducir una instancia al formato requerido por JAMES y el método `lanzar()` para ejecutar un AT.

- `LanzadorJACOF`: hereda de `Framework`, incluye el número de hormigas, el rastro de feromona, las iteraciones, alfa, beta y la tasa de evaporación. Incorpora los métodos `convertir()` para traducir una instancia al formato requerido por JACOF y el método `lanzar()` para ejecutar un algoritmo de OCH.

La clase `Main` utiliza la clase genérica `Framework` para ejecutar las metaheurísticas seleccionadas por el usuario. A su vez, la clase `Framework` utiliza la clase `InstanciaMochila` para resolver una instancia particular del KP 0-1. Las clases `LanzadorJACOF`, `LanzadorJAMES` y `LanzadorMOEA` invocan los algoritmos de los frameworks JACOF, JAMES y MOEA, respectivamente.

En la Figura 2 se muestra la interfaz del Prototipo LFM, la cual contiene los siguientes elementos que describirán a detalle en la siguiente sección:

- Elección de la instancia del KP 0-1 a resolver.
- Factor (criterio de finalización) de cada algoritmo.
- Selección del framework o de los algoritmos individualmente a ejecutar.
- Panel de salida que muestra el resultado obtenido por cada algoritmo y módulo de ayuda.

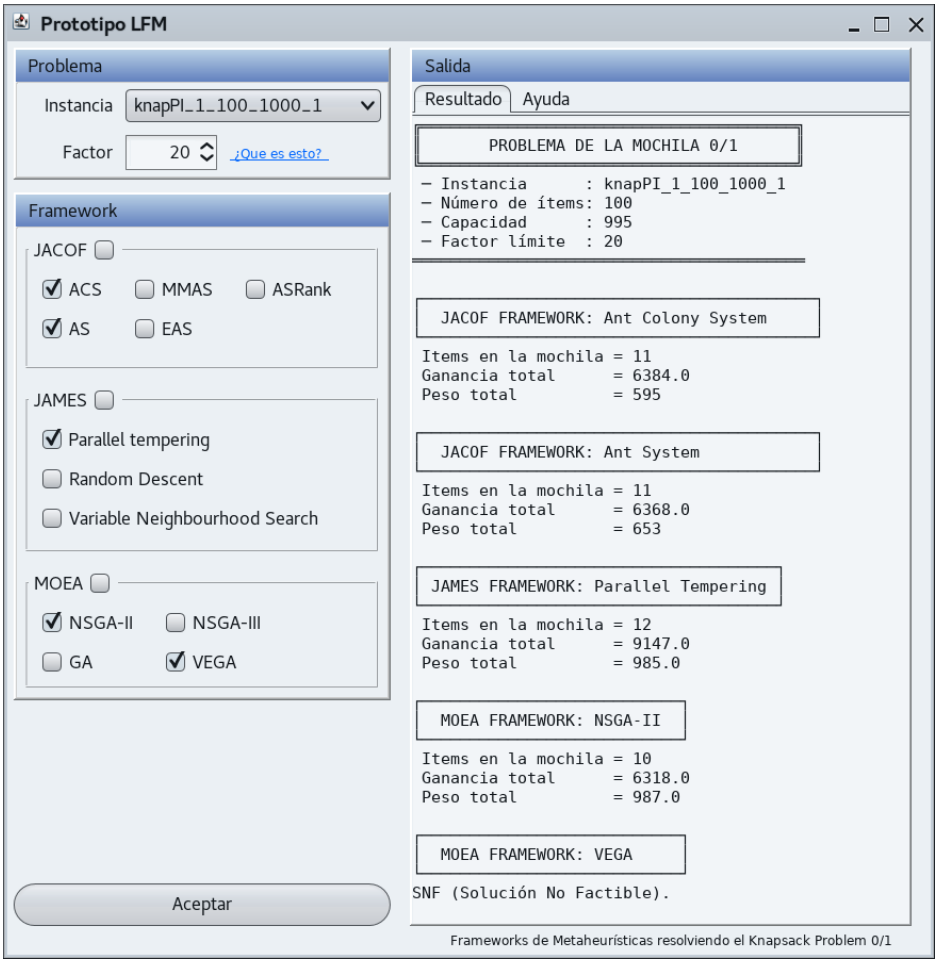


Figura 2: Prototipo LFM (Lanzador de *Frameworks* de Metaheurísticas)

El prototipo LFM es software libre y se encuentra disponible en la plataforma GitHub.

6. Pruebas y resultados

6.1. Diseño experimental

El prototipo LFM se desarrolló y probó en una computadora portátil Alienware M17x Intel Core i7-2670QM CPU @ 2.20GHz bajo el sistema operativo Ubuntu 16.04.3 LTS de 64-bits. Se realizaron 30 ejecuciones independientes para cada framework usando los mismos valores en los parámetros. La sintonización de parámetros del Prototipo LFM usada fue:

MOEA : Los 4 algoritmos genéticos de este framework tienen la misma configuración de parámetros:

- Evaluaciones: `factor`×100000, evalúa la aptitud de cada individuo en la población, los individuos más aptos son seleccionados y el genoma de cada individuo es modificado para formar una nueva generación.

JAMES : El algoritmo *Parallel Tempering* tiene los siguientes parámetros:

- $temp_{min}$: Temperatura mínima que muestrea una región más pequeña y puede quedar en mínimos locales.
- $temp_{max}$: Temperatura máxima donde la temperatura más alta intercambia soluciones con la temperatura más baja y puede muestrear una mayor cantidad de espacio.

Tabla 1: Resultados de los algoritmos de JACOF.

		ACS			AS			ASRank			MMAS			EAS		
Instancia	Métrica	Ítems	G	Peso	Ítems	G	Peso	Ítems	G	Peso	Ítems	G	Peso	Ítems	G	Peso
KP1	Mejor	11	6384	595	11	6384	595	11	6384	595	11	6384	595	11	6384	595
Ítems: 100	Mediana	11	6384	595	11	6368	629	11	6251.5	608	11	6361	595	11	6279	623
Capacidad:	Peor	11	6198	639	10	6059	617	11	5996	662	10	5943	550	11	6142	630
995	Media	-	6369.36	-	-	6305.16	-	-	6243.66	-	-	6311.16	-	-	6287.63	-
	STD	-	40.75	-	-	86.13	-	-	110.87	-	-	97.91	-	-	74.73	-
KP2-KP5		SNF			SNF			SNF			SNF			SNF		
KP6-KP7		EMI			EMI			EMI			EMI			EMI		

G: Ganancia SNF: Solución no factible EMI: Error de memoria insuficiente

- Número de réplicas: Tiene un valor de 10 y se ordena de acuerdo a la temperatura.

JACOF : Dependiendo la variante de OCH, los valores de los parámetros son:

- *numHormigas*: 10,
- α: 1.0 Factor de influencia de feromonas,
- β: 2.0 Información heurística,
- ρ: 0.1 Coeficiente de evaporación de feromonas,
- ω: 0.1 Parámetro local de decaimiento de feromonas,
- Q_0: 0.9. Parámetro adicional que corresponde al nivel de exploración de las hormigas.

La variable denominada `factor` representa el criterio de finalización de cada framework. En el caso de JACOF equivale al número de iteraciones de cada algoritmo de OCH; para JAMES equivale al número de segundos de ejecución de cada AT; en MOEA equivale al número de evaluaciones multiplicado por 100000. Esta configuración del criterio de finalización fue calculada a partir de pruebas empíricas, ejecutando todos los algoritmos para definir un criterio de finalización justo dependiendo el framework.

6.2. Resultados

Se realizaron 30 ejecuciones de cada uno de los 12 algoritmos seleccionados para resolver las 7 instancias del KP 0-1 y así identificar qué framework contiene los algoritmos más eficientes.

Las Tablas 1, 2, y 3 muestran los resultados obtenidos por los algoritmos de cada framework en las 7 instancias del problema de la mochila. La Tabla 4, muestra los resultados del mejor algoritmo de cada framework en cada una de las 7 instancias. El formato de las cuatro tablas es el mismo: en la primera columna se muestran las características de cada instancia (número de ítems y capacidad), la segunda columna contiene las métricas utilizadas (mejor solución, peor, media, mediana y desviación estándar), y finalmente se muestra el número de ítems en la mochila, la ganancia y el peso, por cada algoritmo. Los algoritmos se muestran ordenados de izquierda a derecha de acuerdo a la mejor solución obtenida.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos por las 5 variantes de OCH incluídas en JACOF, en las 7 instancias del problema. Como se puede observar, los 5 algoritmos basados en colonia de hormigas únicamente resuelven la instancia más sencilla del problema, el KP1. En cuanto a las instancias KP6 y KP7, consideradas las más difíciles, los 5 algoritmos lanzan una `OutOfMemoryException`, que ocurre cuando la máquina virtual de Java carece de la memoria suficiente para instanciar nuevos objetos. Cabe mencionar que no se realizó ninguna configuración adicional para ejecutar el Prototipo, se utilizó la memoria que utiliza de manera predeterminada la máquina virtual de Java.

La Tabla 2 contiene los resultados obtenidos por

Tabla 2: Resultados de los algoritmos de JAMES.

		Parallel Tempering			Random Descent			Variable Neighbourhood Search		
Instancia	Métrica	Ítems	Ganancia	Peso	Ítems	Ganancia	Peso	Ítems	Ganancia	Peso
KP1	Mejor	12	9147	985	8	6919	981	8	6871	959
Ítems: 100	Mediana	12	9147	985	8	6895	975.5	7	6150	965.5
Capacidad:	Peor	12	9147	985	7	6295	970	6	5429	972
995	Media	-	4268.6	-	-	900.13	-	-	410	-
	STD	-	0	-	-	304.84	-	-	1019.64	-
KP2	Mejor	16	11238	987	11	9245	998	12	9738	1004
Ítems: 200	Mediana	16	11238	987	11	9245	998	11	9134	1000.5
Capacidad:	Peor	16	11238	987	11	9245	998	10	8530	997
1008	Media	-	1123.8	-	-	308.16	-	-	608.93	-
	STD	-	0	-	-	0	-	-	854.18	-
KP3	Mejor	42	28857	2543	40	35844	5001		SNF	
Ítems: 500	Mediana	42	28857	2543	40	35844	5001		SNF	
Capacidad:	Peor	42	28857	2543	40	35844	5001		SNF	
2543	Media	-	3847.6	-	-	1194.8	-		SNF	
	STD	-	0	-	-	0	-		SNF	
KP4	Mejor	81	54403	4998		SNF			SNF	
Ítems: 1000	Mediana	77	53894	4998		SNF			SNF	
Capacidad:	Peor	71	52653	4998		SNF			SNF	
5002	Media	-	8937.56	-		SNF			SNF	
	STD	-	842.66	-		SNF			SNF	
KP5	Mejor	153	109759	10011		SNF			SNF	
Ítems: 2000	Mediana	153	109759	10011		SNF			SNF	
Capacidad:	Peor	153	109759	10011		SNF			SNF	
10011	Media	-	3658.63	-		SNF			SNF	
	STD	-	0	-		SNF			SNF	
KP6	Mejor	287	239149	25009		SNF			SNF	
Ítems: 5000	Mediana	271	228332	24955		SNF			SNF	
Capacidad:	Peor	26	14070	14926		SNF			SNF	
25016	Media	-	16051.7	-		SNF			SNF	
	STD	-	126942.09	-		SNF			SNF	
KP7	Mejor	503	432592	49868		SNF			SNF	
Ítems:	Mediana	296	273071	49314		SNF			SNF	
10000	Peor	45	23026	22170		SNF			SNF	
Capacidad:	Media	-	24289.63	-		SNF			SNF	
49877	STD	-	206443.6	-		SNF			SNF	

SNF: Solución no factible.

los 3 algoritmos de JAMES en las 7 instancias del problema. En primer lugar, el algoritmo de *Parallel Tempering* resuelve efectivamente las 7 instancias del problema, resaltando el hecho que la desviación estándar es igual a 0 para las primeras 5 instancias, pero muy alta para las otras 2 instancias, consideradas más difíciles. Por otra parte, el algoritmo *Random Descent* resuelve únicamente las 3 primeras instancias del problema, eso sí, con desviación estándar igual a 0. Para el caso del algoritmo *Variable Neighbourhood Search*, éste resuelve únicamente las 2 primeras instancias y con alta variabilidad, como lo demuestra su desviación estándar.

Los resultados obtenidos por los AE de MOEA se muestran en la Tabla 3. Los 4 algoritmos seleccionados fueron ejecutados con el mismo número de evaluaciones, de los cuales solamente el NSGA-II y NSGA-III encuentran soluciones para las primeras 4 instancias del problema. GA solamente resuelve 2 instancias, mientras que VEGA no encontró solución para ninguna de las instancias. En cuanto a las instancias KP5 a KP7, ninguno de los algoritmos encontró una solución valida.

En la Figura 3 se muestra el gráfico con las mejores soluciones para el KP 0-1 obtenidas por el mejor algoritmo de cada framework, derivado de las 30 ejecuciones por instancia. En general, JAMES obtiene los mejores resultados. Aunque MOEA supera a JAMES en la instancia KP3, éste no encuentra soluciones a partir de la instancia

Tabla 3: Resultados de los algoritmos de MOEA.

		NSGA-II			NSGA-III			GA			VEGA		
Instancia	Métrica	Ítems	Ganancia	Peso	Ítems	Ganancia	Peso	Ítems	Ganancia	Peso	Ítems	Ganancia	Peso
KP1	Mejor	11	6384	993	11	6384	993	11	6384	993		SNF	
Ítems: 100	Mediana	11	6368	989	10.5	6251.5	977	10	6318	981		SNF	
Capacidad:	Peor	11	6116	992	9	5753	962	10	6132	973		SNF	
995	Media	-	6334.76	-	-	6210.03	-	-	6310	-		SNF	
	STD	-	75.60	-	-	160.04	-	-	62.81	-		SNF	
KP2	Mejor	18	10463	993	18	10463	993	17	10001	996		SNF	
Ítems: 200	Mediana	18	10390	997.5	18	10263.5	1000	16	9196	985		SNF	
Capacidad:	Peor	17	10021	1005	16	9926	1001	15	8080	847		SNF	
1008	Media	-	10337.46	-	-	10250.46	-	-	9148.63	-		SNF	
	STD	-	139.33	-	-	182.60	-	-	457.36	-		SNF	
KP3	Mejor	13	29505	2537	42	29217	2540		SNF			SNF	
Ítems: 500	Mediana	42	29315	2537	42	28481.5	2534.5		SNF			SNF	
Capacidad:	Peor	41	28868	2510	40	27774	2541		SNF			SNF	
2543	Media	-	29271.63	-	-	28445.96	-		SNF			SNF	
	STD	-	162.500	-	-	340.73	-		SNF			SNF	
KP4	Mejor	71	44484	5001	64	36642	4963		SNF			SNF	
Ítems: 1000	Mediana	68	40919.5	4936	61	32339	4939		SNF			SNF	
Capacidad:	Peor	64	36663	4827	50	23164	4889		SNF			SNF	
5002	Media	-	40915.4	-	-	30475.76	-		SNF			SNF	
	STD	-	2026.91	-	-	2867.59	-		SNF			SNF	
KP5 - KP7			SNF			SNF			SNF			SNF	

SNF: Solución no factible.

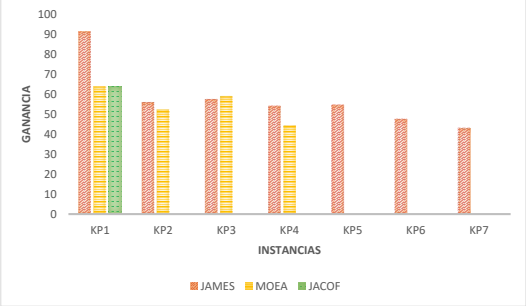


Figura 3: Mejores resultados por instancia

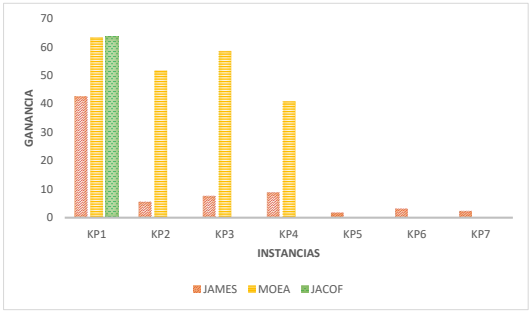


Figura 4: Media de los resultados por instancia

KP5. En el caso de JACOF, solo encuentra solución para la primera instancia del problema con el mismo resultado que MOEA.

En la Figura 4 se presenta la media de los resultados del mejor algoritmo de cada framework. Se puede observar que, a pesar de que el framework JAMES obtuvo los mejores resultados, MOEA sobresale en la distribución de la media aritmética.

7. Conclusiones

Resolver problemas de optimización de forma eficiente es una tarea compleja. Afortunadamente, existen algoritmos e implementaciones de terceros que pueden apoyar en esta situación.

En este artículo se utilizaron tres frameworks de metaheurísticas integrados por diferentes familias de algoritmos para resolver el problema de la mochila 0-1. Los frameworks empleados fueron (en orden alfabético) JACOF, JAMES y MOEA. En JAMES se seleccionaron 3 metaheurísticas basadas en trayectoria de acuerdo al número de trabajos en los que han sido abordados en la literatura. En MOEA se seleccionaron 4 variantes de algoritmos genéticos nativos del framework, sin considerar algoritmos que pueden incluirse a partir

Tabla 4: Resultados generales.

		Parallel Tempering (JAMES)			NSGA-II (MOEA)			ACS (JACOF)		
Instancia	Métrica	Ítems	Ganancia	Peso	Ítems	Ganancia	Peso	Ítems	Ganancia	Peso
KP1	Mejor	12	9147	985	11	6384	993	11	6384	595
Ítems: 100	Mediana	12	9147	985	11	6368	989	-	6384	-
Capacidad:	Peor	12	9147	985	11	6116	992	11	6198	639
995	Media	-	4268.6	-	-	6334.76	-	-	6369.36	-
	STD	-	0	-	-	75.60	-	-	40.75	-
KP2	Mejor	16	11238	987	18	10463	993		SNF	
Ítems: 200	Mediana	16	11238	987	18	10390	997.5		SNF	
Capacidad:	Peor	16	11238	987	17	10021	1005		SNF	
1008	Media	-	1123.8	-	-	10337.46	-		SNF	
	STD	-	0	-	-	139.33	-		SNF	
KP3	Mejor	42	28857	2543	43	29505	2537		SNF	
Ítems: 500	Mediana	42	28857	2543	42	29315	2537		SNF	
Capacidad:	Peor	42	28857	2543	41	28868	2510		SNF	
2543	Media	-	3847.6	-	-	29271.63	-		SNF	
	STD	-	0	-	-	162.50	-		SNF	
KP4	Mejor	81	54403	4998	71	44484	5001		SNF	
Ítems: 1000	Mediana	77	53894	4998	68	40919.5	4936		SNF	
Capacidad:	Peor	71	52653	4998	64	36663	4827		SNF	
5002	Media	-	8937.56	-	-	40915.4	-		SNF	
	STD	-	842.66	-	-	2026.91	-		SNF	
KP5	Mejor	153	109759	10011		SNF			SNF	
Ítems: 2000	Mediana	153	109759	10011		SNF			SNF	
Capacidad:	Peor	153	109759	10011		SNF			SNF	
10011	Media	-	3658.63	-		SNF			SNF	
	STD	-	0	-		SNF			SNF	
KP6	Mejor	287	239149	25009		SNF			EMI	
Ítems: 5000	Mediana	271	228332	24955		SNF			EMI	
Capacidad:	Peor	26	14070	14926		SNF			EMI	
25016	Media	-	16051.7	-		SNF			EMI	
	STD	-	126942.09	-		SNF			EMI	
KP7	Mejor	503	432592	49868		SNF			EMI	
Ítems:	Mediana	296	273071	49314		SNF			EMI	
10000	Peor	45	23026	22170		SNF			EMI	
Capacidad:	Media	-	24289.63	-		SNF			EMI	
49877	STD	-	206443.6	-		SNF			EMI	

SNF: Solución no factible. EMI: Error de memoria insuficiente

de otros frameworks. De JACOF se incluyeron las 5 variantes de OCH presentes en el framework.

Estos algoritmos se implementaron en un Prototipo multiplataforma denominadado LFM: "Lanzador de Frameworks de Metaheurísticas", con el objetivo de contar con una interfaz de usuario adecuada para resolver el problema. El Prototipo LFM es software libre disponible en línea.

Para medir la eficiencia de los frameworks se realizaron 30 ejecuciones independientes de cada algoritmo en el prototipo LFM, resolviendo un subconjunto de 7 instancias públicas del KP 0-1. Los resultados obtenidos se compararon de acuerdo a la ganancia total, ya que el objetivo es maximizar este valor con los ítems disponibles.

El comportamiento de cada framework es distinto, y dado que cada algoritmo tiene una configuración de parámetros distinta, esto influye en el desempeño de cada uno de los frameworks analizados. JAMES inicia con una solución y realiza modificaciones locales para mejorarla, por lo que encuentra soluciones rápidamente. Sin embargo, su solución final depende de la solución inicial. MOEA simula la evolución natural, donde existe un conjunto de entidades que representan posibles soluciones, se mezclan y compiten entre sí. Las más aptas son capaces de prevalecer durante más tiempo, evolucionando hacia mejores soluciones. JACOF emula el comportamiento de las hormigas cuando están en busca de un camino entre la colonia y una fuente de alimentos.

En los resultados experimentales de la Tabla 4

se observa que el algoritmo de *Parallel Tempering* de JAMES resuelve las 7 instancias del problema, a diferencia del NSGA-II de MOEA que resuelve únicamente 4 instancias del problema y el ACS de JACOF que solo resuelve la instancia KP1. Sin embargo, aunque JAMES obtuvo los mejores resultados al resolver todas las instancias del problema, MOEA tiene una mejor distribución de la media, es decir, no hay mucha desviación entre el mejor y el peor resultado. En otras palabras, JAMES en algunas ejecuciones no encontró una solución factible, mientras que MOEA en todas las ejecuciones logró encontrar una solución válida (en 4 instancias del problema).

Por otro lado, para medir la usabilidad de los frameworks se consideró la facilidad de codificación para implementar cada algoritmo seleccionado. Con respecto al uso, los algoritmos de MOEA son los más fáciles de implementar de acuerdo con el número de líneas de código que se emplean, seguido por el JACOF que solo diferencia en la configuración de parámetros de cada algoritmo. No obstante JAMES es el más complicado de implementar debido al número de líneas de código que requiere la implementación de cada metaheurística.

De cierta manera, los resultados obtenidos fueron los esperados, ya que los algoritmos basados en colonias de hormigas son generalmente los de menor rendimiento y los algoritmos genéticos no son tan eficientes en comparación con los basados en Trayectoria. Como trabajo futuro se tiene contemplado realizar pruebas con otros frameworks que incluyan metaheurísticas de distintas familias.

8. Referencias

[1] P. Siarry and Z. Michalewicz. *Advances in Metaheuristic methods for hard optimization*. Springer, 2008.

[2] Z. Michalewicz and D. B. Fogel. *How to solve it: modern heuristics*. Springer, 2 edition, 2004.

[3] A. P. Engelbrecht. *Fundamentals of computational swarm intelligence*. John Wiley & Sons, 1 edition, 2006.

[4] S. Luke. *Essentials of Metaheuristics*. Lulu, 2 edition, 2013. Available for free at https://cs.gmu.edu/~sean/book/metaheuristics/.

[5] J. M. Galindo-Haro. Diseño e implementación de un marco de trabajo (framework) de presentación para aplicaciones JEE. Trabajo Especial de Grado, Universitat Oberta de Catalunya, España, 2010.

[6] X. Kong, L. Gao, H. Ouyang, and S. Li. A simplified Binary Harmony Search algorithm for large scale 0-1 knapsack problems. *Expert Systems with Applications*, 42(12):5337–5355, 2015.

[7] Y. Kim, J-H. Kim, and K-H. Han. Quantum-inspired multiobjective evolutionary algorithm for multiobjective 0/1 knapsack problems. In *IEEE Congress on Evolutionary Computation, 2006. CEC 2006*, pages 2601–2606. IEEE, 2006.

[8] H. Shi. Solution to 0/1 knapsack problem based on improved Ant Colony Algorithm. In *Information Acquisition, 2006 IEEE International Conference on*, pages 1062–1066. IEEE, 2006.

[9] T. Cormen, C. Leiserson, R. Rivest, and C. Stein. *Introduction to Algorithms*. The MIT Press & McGraw Hill, 2 edition, 2001.

[10] A. Fuentes-Penna, D. Vélez-Díaz, S. Moreno-Gutiérrez, M. Martínez-Cervantes y O. Sánchez-Muñoz. Problema de la mochila (*Knapsack problem*). *XIKUA Boletín Científico de la Escuela Superior de Tlahuelilpan*, 3(6), 2015.

[11] D. Soto, W. Soto y Y. Pinzón. Algoritmo de Optimización de Colonia de Hormigas Multiobjetivo aplicado al problema de la mochila multidimensional. *Revista Programación Matemática y Software*, 3(2):20–31, 2012.

[12] H. Kellerer, U. Pferschy, and D. Pisinger. *Introduction to NP-Completeness of Knapsack Problems*. Springer Berlin Heidelberg, 2004.

[13] D. Pisinger. The quadratic knapsack problem—a survey. *Discrete applied mathematics*, 155(5):623–648, 2007.

[14] R. M. Karp. Reducibility among combinatorial problems. In *Complexity of computer computations*, pages 85–103. Springer, 1972.

[15] S. Martello, D. Pisinger, and P. Toth. New trends in exact algorithms for the 0-1 knapsack problem. *European Journal of Operational Research*, 123(2):325–332, 2000.

[16] B. Silva y L. Torres. Acerca de una versión dinámica del problema de la mochila. *Revista Politécnica*, 34(1):142, 2014.

[17] P. Gilmore and R. Gomory. A linear programming approach to the cutting stock problem. *Operations research*, 9(6):849–859, 1961.

[18] R. Parra-Hernandez, D. Vanderster, and N. Dimopoulos. Resource management and knapsack formulations on the grid. In *Grid Computing, 2004. Proceedings. Fifth IEEE/ACM International Workshop on*, pages 94–101. IEEE Computer Society, 2004.

[19] E. Balas and E. Zemel. An algorithm for large zero-one knapsack problems. *Operations Research*, 28(5):1130–

1154, 1980.

[20] C. Cobos, H. Dulcey, J. Ortega, M. Mendoza, and A. Ordoñez. A Binary Fisherman Search Procedure for the 0/1 Knapsack Problem. In O. Luaces, J.A. Gámez, E. Barrenechea, A. Troncoso, M. Galar, H. Quintián, and E. Corchado, editors, *Advances in Artificial Intelligence*, pages 447–457, Cham, 2016. Springer International Publishing.

[21] F. Glover. Future paths for integer programming and links to artificial intelligence. *Computers & Operations Research*, 13(5):533–549, 1986. Applications of Integer Programming.

[22] I. Osman and J. Kelly. *Metaheuristics: Theory and Applications*. Springer, US., 1 edition, 1996.

[23] O. Suarez. Una aproximación a la heurística y metaheurísticas. *INGE UAN-Tendencias en la Ingeniería*, 1(2), 2011.

[24] D. E. Goldberg. *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. Addison-Wesley Publishing Co, Reading, Massachusetts, 1 edition, 1989.

[25] P. A. Vikhar. Evolutionary algorithms: A critical review and its future prospects. In *2016 International Conference on Global Trends in Signal Processing, Information Computing and Communication (ICGTSPICC)*, pages 261–265. IEEE, 2016.

[26] M. Dorigo and C. Blum. Ant Colony Optimization Theory: A Survey. *Theoretical Computer Science*, 344(2-3):243–278, 2005.

[27] C. Robles-Algarín. Optimización por colonia de hormigas: aplicaciones y tendencias. *Revista Ingeniería Solidaria*, 6(10):83–89, 2010.

[28] J. Shi and Q. Zhang. A new cooperative framework for parallel trajectory-based metaheuristics. *Applied Soft Computing*, 65:374 – 386, 2018.

[29] N. Alancay, S.M. Villagra y N.A. Villagra. Metaheurísticas de trayectoria y poblacional aplicadas a problemas de optimización combinatoria. *Informes Científicos-Técnicos UNPA*, 8(1):202–220, 2016.

[30] D. Riehle. *Framework Design: A Role Modeling Approach*. PhD thesis, Universidad de Hamburgo, Zurich, Suiza, 2000.

Design, construction and evaluation of the performance of a load reactor sequential for treatment of residual waters of teneries

Estefania Freytez*,[a], Adriana Márquez[b], María Carolina Pire[a], Edilberto Guevara[b], Sergio Pérez[b]

[a] *Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado, Programa de Ingeniería Agroindustrial.*
[b] *Centro de Investigaciones Hidrológicas y Ambientales, Universidad de Carabobo, Venezuela.*

Abstract.- This research deals with, the design, construction and evaluation of the operation of a sequencing batch reactor (SBR) for wastewater treatment of tanneries. The experimental phase of SBR operated with granular biomass and suspended biomass was executed in the following stages: 1) construction of SBR, 2) selection of the substrate, 3) acclimatization of the biomass, 4) experimental design, 5) evaluation of the performance of SBR under aerobic and anaerobic conditions, 6) statistical analysis, 7) comparison of results. The cycle duration factor assigned in the 12 and 24 hour design tends to be included within the low test frequencies, making it distinctive. It is concluded that the rate of removal of the COD in an SBR for cycle lengths of 6, 12 and 24 hours using granular biomass under aerobic conditions was 2 times higher than the rate of removal of the suspended biomass. In terms of granular biomass, a gradient of COD removal was found under the condition of 25 % anaerobic-75 % aerobic, less than the gradient of COD removal with respect to the purely aerobic condition.

Keywords: sequencing batch reactor; granular biomass; suspended biomass.

Diseño, construcción y evaluación del desempeño de un reactor de carga secuencial para tratamiento de aguas residuales de tenerias

Resumen.- En este artículo se presenta el diseño, construcción y evaluación del desempeño de un reactor de carga secuencial (SBR, en inglés) para tratamiento de aguas residuales de tenerías. La fase experimental del SBR operado con biomasa granular y con biomasa suspendida se ejecutó en las siguientes etapas: 1) construcción del SBR, 2) selección del sustrato, 3) aclimatación de la biomasa , 4) diseño experimental, 5) evaluación del desempeño del SBR bajo condiciones aerobias y anaerobias, 6) análisis estadístico de los resultados, 7) comparación de resultados. El factor duración del ciclo asignado en el diseño de 12 y 24 h tiende a estar incluido dentro de las frecuencias bajas de pruebas, haciéndolo distintivo. Se concluye que la tasa de remoción de la DQO en un SBR para duraciones de ciclo de 6, 12 y 24 horas usando biomasa granular bajo condiciones aerobias resultó 2 veces superior a la tasa de remoción de la biomasa suspendida. En cuanto a la biomasa granular se encontró un gradiente de remoción de DQO, bajo condición de 25 % anaerobia-75 % aerobia, menor del correspondiente a la remoción de DQO en la condición netamente aerobia.

Palabras claves: reactor de carga secuencial; biomasa granular; biomasa suspendida.

Recibido: 16 septiembre 2018
Aceptado: 14 diciembre 2018

1. Introducción

El tratamiento biológico de las aguas residuales es un proceso de oxidación en el cual la materia orgánica biodegradable es descompuesta por la acción de los microorganismos en un medio controlado que puede ser aeróbico o anaeróbico, formando compuestos o productos estables de composición más sencilla [1]. Este tipo de tratamiento biológico constituye una importante alternativa para la depuración de las aguas residuales domésticas.

Los procesos de cultivo en suspensión se pueden llevar a cabo en diferentes tipos de reactores; la mayoría son sistemas de flujo continuo en los que los reactantes entran y los productos son extraídos de forma continua. Los reactores continuos de mezcla completa tienen

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*estefaniafreytez@gmail.com (Estefania Freytez)

una corriente de alimentación y una de salida; se consideran como una mezcla perfecta porque están lo suficientemente agitados; es decir mezcla homogénea e instantánea de modo que cualquier reactante que entra en el reactor con el alimento es dispersado.

Los tratamientos biológicos pueden clasificarse como procesos biológicos de soporte sólido (filtros percoladores) y procesos de cultivo en suspensión (biomasa suspendida y biomasa granular); en estos últimos se suele recurrir a una decantación y recirculación de la biomasa, siendo los más comunes los lodos activados, las lagunas aireadas y el lagunaje [2].

El reactor por carga secuencial o SBR por sus siglas en inglés (*Sequencing Batch Reactor),* es un sistema de lodos activados para tratamiento del agua residual que utiliza ciclos de llenado y descarga. En este sistema el agua residual entra en una tanda a un reactor único, recibe el tratamiento para remover componentes indeseables y luego se descarga. En este reactor único se logran la homogenización de caudales, la aireación y la sedimentación. Para optimizar el desempeño del sistema, se utilizan dos o más reactores en una secuencia de operación predeterminada. Los sistemas SBR han sido utilizados con éxito para tratar aguas residuales, tanto municipales, como industriales; son especialmente efectivos para caso de caudales reducidos o intermitentes.

Los procesos unitarios que intervienen en un sistema SBR son idénticos a los de un proceso convencional de lodos activados. En ambos sistemas intervienen la aireación y la sedimentación-clarificación; no obstante, existe una importante diferencia. En el caso de los lodos activados, los procesos se llevan a cabo simultáneamente y en forma continua en tanques separados; mientras que en SBR los procesos tienen lugar en el mismo tanque [1] funcionando de forma discontinua en ciclos de llenado y vaciado que permiten la selección y enriquecimiento de la biomasa durante el tratamiento biológico, adecuándose al tratamiento de efluentes altamente contaminados, como son las aguas residuales de las tenerías, usado para la eliminación conjunta de materia orgánica y nutrientes [3].

El uso de biomasa granular tiene ventajas en comparación con el sistema de lodos activados y ha resultado factible debido a que reduce la cantidad de lodos producidos por dos posibles vías; menor cantidad en peso de lodo producido y/o menor volumen del lodo [4]. Los tratamientos biológicos convencionales como lodos activados con biomasa suspendida poseen desventajas adicionales debido a los fenómenos de flotación, sedimentación y formación de espuma ocasionados por la presencia de organismos filamentosos, que generan un flóculo filamentoso y difícil de sedimentar en el tiempo adecuado; además, presentan la dificultad de la baja eficiencia de retención de biomasa en el interior del reactor, lo que hace necesario implementar una unidad de sedimentación para que el lodo seleccionado por gravedad sea recirculado. Lo mencionado ha dado paso al proceso de granulación de biomasa en condiciones aerobias, como alternativa para solucionar el problema de flotación del lodo o bulking que es común en dichos tratamientos [5].

Kreuk [6] define la biomasa granular como agregados de origen microbiano que no coagulan bajo condiciones de fuerzas de estrés reducidas y que sedimentan significativamente más rápido que los flóculos de los lodos activados. El uso de biomasa granular posee ciertas ventajas sobre el uso de biomasa suspendida en cuanto a que el proceso de sedimentación del sólido (biomasa) y la fase líquida (efluente clarificado) son mucho mejores en un sistema granular [4].

El propósito de esta investigación es evaluar el funcionamiento de un reactor de carga secuencial en el tratamiento biológico de aguas residuales usando biomasa suspendida y otro con biomasa granular; con un diseño experimental basado en tres factores experimentales: a) tiempo de llenado, b) duración del ciclo y c) secuencia de aireación. Las variables de respuesta empleadas para evaluar el funcionamiento son: en el caso de la biomasa granular: la DQO en el afluente y efluente. En el caso de la biomasa suspendida: DQO, NTK y NH_4^+ en el afluente y efluente al SBR

2. Materiales y métodos

La metodología del trabajo consta de las siguientes etapas:

1. Construcción del SBR.
2. Selección del sustrato.
3. Aclimatación de la biomasa.
4. Diseño experimental.
5. Evaluación del desempeño del SBR bajo condiciones aerobias y anaerobias.
6. Análisis estadístico.
7. Comparación de resultados.

1) Construcción del SBR. Se fabricó un recipiente en forma cilíndrica de 50 cm de alto por 10 cm de diámetro, de 3 litros de capacidad cuyo volumen útil fue de 2 litros, construido de material acrílico transparente (polimetilmetacrilato, PMMA), como se puede observar en la Figura 1. El reactor posee tres ojivas, una en la parte alta a 34 cm del fondo por donde se realiza la carga del agua residual y dos ojivas en la parte inferior, una ubicada a 8 cm del fondo por donde se descarga el efluente tratado y la otra en la parte más baja del reactor y que se usa como drenaje para la limpieza del sistema. El reactor opera de manera automatizada mediante el uso de temporizadores digitales (Marca Exceline, Venezuela) que activan y desactivan cada uno de los componentes electrónicos utilizados durante el tratamiento del efluente industrial. La carga del reactor se realiza mediante la activación de una válvula solenoide 1/4 (ASCO, México) que permite la carga por gravedad del efluente y para la descarga del agua residual se cuenta con una bomba peristáltica (Easy Load II, Masterflex L/S, Cole Parmer, EEUU) que permite la salida del efluente luego del tratamiento [7].

El segundo reactor por carga secuencial fue un dispositivo cilíndrico de vidrio cuyas dimensiones fueron similares a los reactores por carga (14,5 cm de diámetro y 26 cm de alto). Se mantuvo el volumen de trabajo en 2 L (30 % biomasa y 70 % agua residual). El SBR funcionó de manera automatizada por medio de temporizadores digitales (Thomas Scientific, EUA) que controlaban los equipos que integran el sistema de tratamiento a escala de laboratorio.

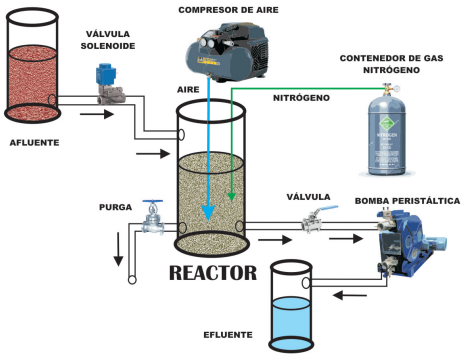


Figura 1: Esquema del reactor por carga secuencial SBR usado durante la investigación (N_2 se usó sólo para los tratamientos anaeróbicos/óxicos).

Se emplearon bombas peristálticas (Easy Load II, Masterflex L/S, Cole Parmer, EUA) para cargar y descargar el agua residual en el SBR [8].

2) Selección del sustrato. El sustrato está constituido por el efluente de una tenería cuyas características fisicoquímicas se indican en la Tabla 1. El agua residual contiene una concentración de 5584,74 mg/L de DQO y 80,18 mg/L de NH_4^+ [7]. Durante el experimento con biomasa suspendida los valores de las variables medidas a los efluentes de los procesos de pelambre, curtido, teñido, pelambre-teñido, curtido-teñido y agua residual almacenada en la laguna se pueden observar en la Tabla 2 [8]. La tenería de la que proviene el agua residual para ambos estudios se ubica en la antigua carretera Barquisimeto-Carora del Estado Lara, Venezuela; la empresa trabaja con pieles frescas de origen vacuno y caprino produciendo un agua residual altamente contaminante, con elevado contenido de DQO, nitrógeno, cromo y otras sales inorgánicas [9]. La variación del porcentaje de remoción de materia orgánica y nitrógeno usando agua residual y variación del porcentaje de remoción de materia orgánica y nitrógeno usando agua sintética.

3) Aclimatación de la biomasa al sustrato. la biomasa granular utilizada se obtuvo de un reactor biológico a escala de laboratorio que procesaba efluentes sintéticos con características similares a

Tabla 1: Caracterización del agua residual cruda de la tenería.

Parámetros	Concentración (mg/L)	Límites máximos o rangos [10]
pH	9,28 ± 0,28	6 a 9
Alcalinidad	20,850 ± 597,22	
NT	260,40 ± 39,10	40 mg/L
$N\text{-}NH_4^+$	80,83 ± 13,22	
$N\text{-}NO_3^-$	2 ± 0	Nitrato+Nitrito: 10 mg/L
$N\text{-}NO_2^-$	2 ± 0	Nitrato+Nitrito: 10 mg/L
DQO	5.584,74 ± 680,36	350 mg/L
DBO	2027,39 ± 765,92	60 mg/L
Cloruros	58.804,00 ± 101,82	1000 mg/L
Cromo Total	3 ± 0	2 mg/L
Conductividad	4.190 ± 677,41	--

Fuente: Freytez [7].

Tabla 2: Caracterización del agua residual cruda de la tenería.

Variable	Método N°
pH	4500 HB
$DBO_{5,20}$	5210
DBO_U	Mínimos cuadrados y Fujimoto
DQO_t	5220-C
DQO_s	5220-C[1]
Sólidos suspendidos totales	2540 D
Sólidos suspendidos volátiles	2540 E
Alcalinidad	2320 B
Acidez	2310 B
Nitrógeno Kjeldahl	4500-N_{org} B
Nitrógeno Amoniacal	4500-NH_3 D
Nitratos	4500- NO_3^-
Nitritos	4500- NO_2^- B
Ortofosfatos	4500-P E
Cromo total	3111 B y ICP-MS

Fuente: Pire [9].

la de la tenería [9]. Para el segundo experimento la biomasa suspendida utilizada se encontraba aclimatada a las características del efluente que mostró las mejores características de tratabilidad (menor concentración de DQOBT), ya que se obtuvo de las purgas realizadas durante la prueba de fraccionamiento de la DQO [8].

4) Diseño experimental. El experimento para el reactor biológico añadiendo biomasa granular constituye un diseño factorial regular de dos factores, duración del ciclo y secuencia de aireación con dos niveles de prueba cada uno; el primero fue fijado en 6 y 24 horas; el segundo comprende secuencias anaeróbico-óxico y solamente óxico, respectivamente. Como tratamiento experimental se estableció un total de cuatro condiciones de operación identificadas como T1, T2, T3 y T4 (ver Tabla 3). La variable a medir fue la DQO tanto en su forma total como soluble [7].

Tabla 3: Caracterización del agua residual cruda de la tenería.

	Tratamientos			
Factores	T_1	T_2	T_3	T_4
Duración ciclo (h)	24	6	24	6
Secuencia aireación	Ox	Ox	An/Ox	An/Ox

	Tratamientos			
Etapas:	T_1	T_2	T_3	T_4
Llenado (min)	3	3	3	3
Reacción (min)	1430	350	1430	350
Sedimentación (min)	2	2	2	2
Descarga (min)	5	5	5	5

Fuente: Freytez [7].

El diseño factorial para el reactor con biomasa suspendida implica un plan estadístico utilizado para la evaluación de la eficiencia de remoción de DQO y nitrógeno; se utilizó un arreglo factorial de dos factores con un total de 12 tratamientos; el primero, tiempo de llenado (T_{LL}) con tres niveles, rápido (R), lento (L) y por etapas (E); y el segundo, la secuencia de aireación con cuatro niveles, aireación intermitente (AI), nitrificación-desnitrificación convencional (NDC), nitrificación-desnitrificación simultánea (NDS), pre-desnitrificación (PD). Las variables de respuesta o dependientes en los experimentos son tres: las remociones de la demanda química de oxigeno (DQO), nitrógeno total Kjeldahl (NTK) y nitrógeno amoniacal (NH_4^+) (ver Tabla 4) [8].

Tabla 4: Condiciones experimentales para la evaluación del funcionamiento del reactor SBR bajo diferentes características de llenado y secuencia de aireación.

Tratamientos	Factores experimentales		Variables de respuesta
	Tiempo de llenado	Secuencia aireación	DQO
T_1	L	AI	770,8
T_2	R	AI	781,9
T_3	E	AI	926,8
T_4	L	NDC	739,85
T_5	R	NDC	831,13
T_6	E	NDC	861
T_7	L	NDS	660
T_8	R	NDS	725,8
T_9	E	NDS	715,8
T_{10}	L	PD	722
T_{11}	R	PD	710
T_{12}	E	PD	714,6

Fuente: Pire [9].

5) Evaluación del desempeño del SBR bajo condiciones aerobias y anaerobias.

- Bajo condiciones aerobias: las condiciones aerobias se lograron mediante el suministro de aire a través de un difusor de burbujas finas colocado en el fondo del reactor conectado a un compresor marca Elite 801 (Hagen inc, China) de 3 PSI, 2,5 watt/h y flujo de 2.500 cc/min, con el cual se mantuvo en el sistema una concentración mínima de oxígeno de 2 mg L^{-1} durante la fase óxica (ver Figura 1). Para el experimento desarrollado por Pire [8] el suministro de aire se realizó mediante un difusor de burbujas finas colocado en el fondo del reactor conectado a un compresor marca Elite 801 (Hagen inc, China) de 3 PSI, 2,5 watt/h y flujo de 2.500 cc/min.

- Bajo condiciones anaerobias: para los tratamientos que incluían fases anaeróbicas se burbujeó nitrógeno gaseoso desde el fondo del reactor mediante el uso de otro difusor de burbujas finas que permitió desplazar el oxígeno disuelto presente en el licor mezcla. Los tratamientos se espaciaron durante una semana para la adaptación a las nuevas condiciones de operación del SBR. Durante la investigación se seleccionaron dos puntos de muestreo: agua residual cruda en el punto de alimentación del SBR y agua residual tratada en la salida del SBR. La frecuencia de los muestreos fue de dos veces por semana con un total de ocho repeticiones en el tiempo para cada tratamiento [7].

6) Análisis estadístico de resultados. En el SBR con biomasa granular los resultados se sometieron al análisis de varianza (ANOVA) y a la prueba de comparación de medias de Tukey (Statistix versión 8.0) [7]. El plan estadístico utilizado en el experimento de Pire [8] para la evaluación de la eficiencia de remoción de DQO y nitrógeno consistió en un diseño completamente al azar con un arreglo factorial de dos factores como fueron el tiempo de llenado (T_{LL}) y la secuencia de aireación. El primer factor con tres niveles (R, L, E) y el segundo con cuatro (AI, NDC, NDS, PD) para un total de 12 tratamientos. (Tabla 4). Los resultados de las remociones de DQO, NTK, NT y las eficiencias de nitrificación y desnitrificacion se compararon mediante un análisis de varianza y separación de medias a través de la prueba de Tukey, utilizando el programa estadístico Statistix versión 8.0.

7) Comparación de resultados. La comparación de resultados se llevó a cabo en un proceso de tres fases: recolección de la información, procesamiento de datos y presentación de resultados.

- Recolección de información: la información fue obtenida mediante la investigación y el análisis del estado del arte acerca de los procesos de cultivo en suspensión, como reactores por carga secuencial utilizados para la remoción de materia orgánica y nutrientes como nitrógeno, tratando de encontrar similitudes en cuanto a las condiciones experimentales como, secuencia de aireación, temperatura, tipo de sustrato entre otras, utilizadas en la presente investigación.

- Procesamiento de datos: los datos obtenidos se clasificaron según los parámetros comunes

y se comparan según las condiciones experimentales y los factores experimentales fijados de los procesos de cultivo en suspensión; así se obtuvieron los rangos de parámetros comunes como volumen del reactor, duración de ciclo, tiempo de llenado y temperatura de trabajo. Finalmente se realizó una comparación del desempeño de los reactores biológicos de cultivo en suspensión clasificando los estudios analizados de la siguiente manera:

1. Autores que trabajaron con reactores por carga secuencial SBR y aquellos que utilizaron otros reactores como lodos activados y lecho de lodo anaeróbico de flujo ascendente (UASB: Upflow Anaerobic Sludge Blanket).
2. Efecto de la secuencia de aireación en la remoción de materia orgánica y nitrógeno: secuencia de aireación aerobia, anaerobia o mixta.
3. Tipo de biomasa utilizada: eficiencia de remoción obtenida usando biomasa granular y eficiencia de remoción obtenida usando biomasa suspendida.

- Presentación de resultados Los resultados se presentan en tablas y gráficos en los que se evidencian los parámetros estudiados DQO inicial y porcentaje de remoción de la DQO como indicadores para medir y establecer las condiciones que favorecen la mayor remoción de dicho contaminante.

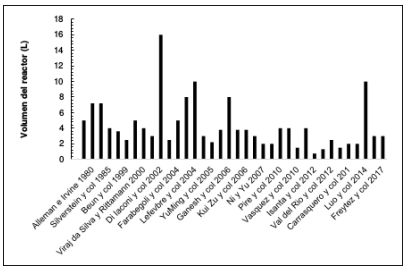
3. Resultados y discusión

Los resultados de la comparación del desempeño en las etapas del tratamiento biológico del reactor por carga secuencial se enfocan en dos aspectos: 1) evaluación del funcionamiento de los reactores por carga secuencial y 2) evaluación del desempeño de los reactores por carga secuencial.

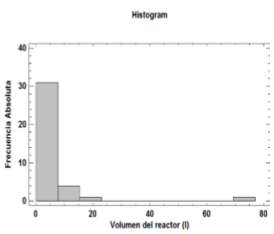
La base de datos de estos dos estudios mencionados [7, 8] será combinada para hacer una modelación dinámica del SBR y por lo tanto, mediante este estudio se pretende delimitar las condiciones de contorno o frontera bajo las cuales la modelación estará basada y en ese sentido poder destacar las características particulares que harán novedoso al modelo matemático para el diseño de reactores generado. Por lo tanto, son el objeto de estudio y comparación con los demás trabajos experimentales mencionados en la presente investigación.

3.1. Evaluación del funcionamiento del reactor por carga secuencial

a. Comparación de los factores experimentales entre reactores por carga secuencial SBR a escala de laboratorio:



a) Comparación del volumen de trabajo de los SBRs a nivel de laboratorio.

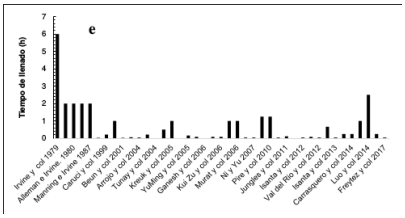


b) Histograma de comparación del volumen de trabajo de los SBRs a nivel de laboratorio.

Figura 2: Volumen de trabajo de los SBRs a nivel de laboratorio.

- Volumen del reactor: al comparar el volumen del reactor utilizado en las investigaciones de Pire [8] y Freytez [7] cuyo valor fue de 3 L, con otras investigaciones se tiene que el reactor con la mayor capacidad fue de 16 L [11] mientras que el menor fue 0,75 L [12] (Figura 2 a). Basado en una muestra de 37 estudios de reactores SBR a escala de laboratorio, se han encontrado los siguientes estadísticos para el volumen usado en los reactores: media 6,2 L y desviación estándar 11,35 L. En el histograma de la Figura 2 b, con un sesgo de los valores hacia la izquierda;

en 31 casos, los volúmenes de reactor usados varían entre 0 y 7,7 L; siendo la frecuencia de ocurrencia más alta, seguido de 4 veces entre 7,7 y 15,4 L, una vez entre 15,4 y 23 L, una vez entre 69 y 73 L. El volumen de reactor usado por Pire [8] y Freytez [7] se encuentra en el rango de mayor frecuencia de ocurrencia en los estudios a escala de laboratorio.



a) Comparación del tiempo de llenado de los SBRs a nivel de laboratorio.

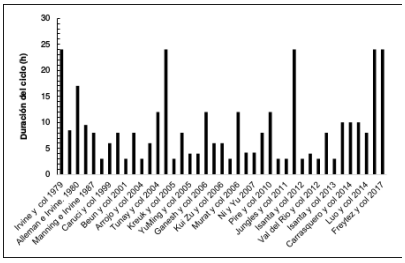
b) Histograma de comparación del tiempo de llenado de los SBRs a nivel de laboratorio.

Figura 3: Tiempo de llenado de los SBRs a nivel de laboratorio.

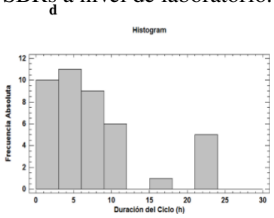
- Tiempo de llenado: al comparar el tiempo de llenado utilizado en las investigaciones de Pire [8] con un tiempo de llenado que varió en rápido 0,083 h, lento 1 h y por etapas 0,333, 0,25, 0,25 y 0,166 h y Freytez [7] cuyo valor fue de 0,05 h con otras investigaciones se tiene que el mayor tiempo de llenado fue 6 h [13], mientras que el menor tiempo reportado fue de 0,033 h [14, 15] (Figura 3a). Basado en una muestra de 38 estudios de reactores SBR a escala de laboratorio, se han encontrado los siguientes estadísticos para el tiempo de llenado establecido: la media de es 0,7498 h y la desviación estándar es de 1,127 h. En el histograma de la Figura 3b se observa sesgo de los valores hacia la izquierda, la duración del ciclo aplicada a los reactores SBR varía entre 0 y 0,77 horas con frecuencia de ocurrencia del 63 %, entre 0,77 y 1,54 horas del 21 %, entre 1,54 y 2,31 horas del 10 %, entre 2,31 y 3,08 horas del 2,63 %, entre 5,39 y 6,16 horas del 2,63 %. El tiempo de llenado asignado por Pire [8] y Freytez [7] tiende a estar incluido dentro de la frecuencia de pruebas alta.

Al comparar el volumen del reactor y el tiempo de llenado utilizado en las investigaciones de Pire [8], Freytez [7] con otras investigaciones se observó que ambos factores se encuentran en el rango de mayor frecuencia de ocurrencia en los estudios a escala de laboratorio. Durante la etapa de llenado, el afluente se añade a la biomasa ya presente en el reactor, en la misma no hay presencia de mezcla ni aireación, lo cual significa que se tendrá una alta concentración de sustrato una vez se inicie la mezcla. El llenado puede ser: llenado estático, llenado con mezclado y llenado con aireación. Durante el llenado estático no se tiene ni mezcla ni aireación, lo cual significa que se tendrá una alta concentración de sustrato una vez que se inicie la mezcla. Las condiciones de llenado estático favorecen a los organismos que hacen almacenamiento interno de productos durante condiciones de alta concentración de sustrato, lo cual es un requisito para la remoción biológico de nutrientes [16]. De allí surge la necesidad de variar el tiempo de esta etapa y así probar la ventaja en la remoción conjunta de materia orgánica y nutriente.

- Duración del ciclo: al comparar el factor duración del ciclo utilizado en las investigaciones de Pire [8] y Freytez [7] cuyo valor fue de 12 horas y de 6 y 24 horas respectivamente, con otras investigaciones se tiene que el reactor con el mayor tiempo de duración de ciclo fue de 24 h [13, 17, 7] mientras que el menor fue 3 h [14, 15, 18, 19, 20, 21, 12, 22] (Figura 4a). Basado en una muestra de 42 estudios de SBRs a escala de laboratorio, se han encontrado los siguientes estadísticos para la duración de ciclo establecida en los reactores: la media es de 8,65 h y la desviación estándar es de 6,56 h. En el histograma de la Figura 4b se observa sesgo de los valores hacia la izquierda, la duración del ciclo aplicada a SBRs varía



a) Comparación de la duración del ciclo de los SBRs a nivel de laboratorio.

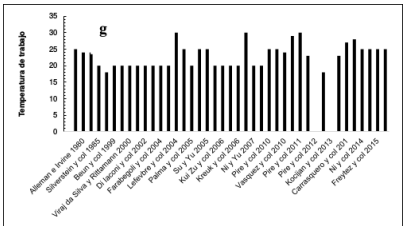


b) Histograma de comparación de la duración del ciclo de los SBRs a nivel de laboratorio.

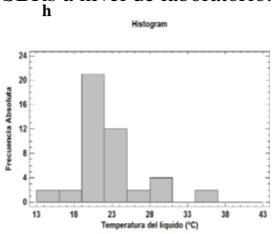
Figura 4: Duración de ciclo de los SBRs a nivel de laboratorio.

entre 0 y 3 horas con frecuencia de ocurrencia del 24 %, entre 3 y 6 horas del 26 %, entre 6 y 9 horas del 21 %, entre 9 y 12 horas del 14 %, entre 15 y 18 horas del 2,38 %, entre 21 y 24 horas del 12 %.

Al comparar el factor duración del ciclo utilizado con otras investigaciones se tiene que la duración del ciclo asignada por estos investigadores está clasificada y tiende a estar incluida dentro de las frecuencias de pruebas baja, haciéndolo distintivo. En la investigación de Freytez [7] los ciclos de 24 horas favorecieron la actividad de los microorganismos de degradar la materia orgánica presente en el agua residual de tenería. Resultados similares fueron reportados en la investigación de Lefebvre [23] cuando trataron biológicamente efluentes de tenería en un SBR con biomasa suspendida, ciclos de 24 horas completamente aerobio, obteniendo remociones de 95 % para la DQO y llegando a la conclusión que la tecnología de los SBRs puede ser una solución adecuada para el tratamiento de las aguas residuales de tenería. Ganesh [24], trabajaron con efluentes de tenería pre-tratado, una secuencia de aireación totalmente óxica y aplicaron ciclos de 12 y 24 horas. Obtuvieron porcentajes de remoción de alrededor de 80 %, superiores a los obtenidos durante la investigación de Freytez [7] en similares condiciones, lo cual se debe principalmente a las características iniciales del efluente crudo cuyos valores de DQO fueron superiores a los reportados por estos autores, ya que la composición del agua residual de tenería varía según el proceso utilizado y los químicos empleados. A su vez investigaciones realizadas por Caruccí [25], Di Iaconi [11] y Farabegoli [3], quienes trabajaron con efluentes de tenería, con duraciones de ciclo entre 8 y 6 horas y una secuencia de aireación anaerobia/oxica, reportan porcentajes de remoción entre 70-95 %.



a) Comparación de la temperatura de trabajo de los SBRs a nivel de laboratorio.



b) Histograma de comparación de la temperatura de trabajo de los SBRs a nivel de laboratorio.

Figura 5: Temperatura de trabajo de los SBRs a nivel de laboratorio.

- Temperatura: comparar la temperatura utilizada durante las investigaciones de Pire [8] y Freytez [7] cuyo valor fue de 27°C con otras investigaciones se tiene que el reactor con la máxima temperatura fue de 30°C [23, 26, 9] mientras que la mínima fue 15°C [27, 22] (Figura 5a). Basado en una muestra de 45 estudios de SBRs a escala de laboratorio, se han encontrado los siguientes estadísticos para la temperatura establecida en los reactores: la media de es 23,02°C y la desviación estándar 4,61°C. En el histograma de la Figura 5b se observa que hay tendencia de los valores

hacia una medida central, la temperatura del líquido en el SBR varía entre 13 y 19 °C con frecuencia de ocurrencia del 4,44 %, entre 19 y 22°C del 47 %, entre 22 y 25 °C del 27 %, entre 25 y 28 °C del 4,44 %, entre 28 y 31 °C del 9 %, entre 34 y 37 °C del 4,44 %.

La temperatura del líquido ajustada por Pire [8] y Freytez [7] tiende a estar incluida dentro de las frecuencia de pruebas media. Finalmente al comparar la temperatura utilizada durante las investigaciones de estos autores con otras investigaciones se tiene que la temperatura del líquido ajustada por estos investigadores tiende a estar incluida dentro de las frecuencia de pruebas media. Estos valores estuvieron dentro de los rangos recomendados para realizar procesos biológicos [1]. La importancia de la temperatura de trabajo en los reactores por carga secuencial SBR viene dada porque los cambios en la temperatura del agua residual pueden modificar la velocidad de las reacciones que interviene en el proceso de lodos activados. La dependencia de la temperatura en la constante de velocidad de la reacción biológica es muy importante a la hora de evaluar la eficacia total del tratamiento biológico. La temperatura no solo influye en las actividades metabólicas sino que tienen un profundo efecto en factores tales como: las tasas de transferencia de gases y características de sedimentación de sólidos biológicos. Este parámetro es importante debido al efecto que ejerce sobre la actividad microbiana. La rata de reacción bioquímica en las células aumenta con la temperatura hasta un valor óptimo, a un incremento de la temperatura adicional, la rata de actividad disminuye ocurriendo la desnaturalización de las enzimas. el proceso de nitrificación es fuertemente dependiente de la temperatura, normalmente el proceso ocurre en un amplio rango de 4 a 45°C, siendo la temperatura óptima para los Nitrosomas igual a 35°C y un rango óptimo entre 35 a 42°C para las Nitrobacter [1, 16].

3.2. Evaluación del desempeño del reactor por carga secuencial

Los resultados del desempeño de los reactores por carga secuencial analizados: en términos de DQO y NH_4^+ en el afluente y efluente, se indican en Figura 6.

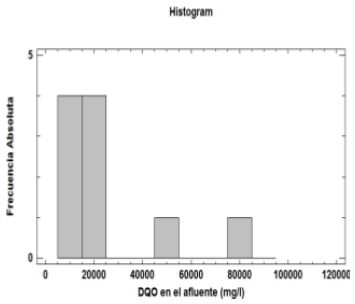


Figura 6: Histograma de comparación de DQO del afluente de los SBRs a nivel de laboratorio.

Resultados de la DQO y el NH_4^+ para reactores por carga secuencial:

- Demanda química de oxígeno del afluente: al comparar el valor de la DQO de entrada al reactor reportado en las investigaciones de Pire [8] con 1546 mg/L y Freytez [7] cuyo valor fue de 5584 mg/L, con otras investigaciones se tiene que la mayor concentración de la DQO fue de 83000 mg/L [14] mientras que la menor fue 158 mg/L [28]. Basado en una muestra de 38 estudios de SBRs, se han encontrado los siguientes estadísticos para la demanda química de oxígeno: la media es de 7728,37 mg/L y la desviación estándar es de 16233,5 mg/L. En el histograma de la Figura 6 se observa sesgo de los valores hacia la izquierda. La concentración de la DQO reportada por Pire [8] y Freytez [7] se encuentra en el rango de mayor frecuencia de ocurrencia en los estudios a escala de laboratorio.

- Demanda química de oxígeno del efluente: en cuanto a la DQO a la salida del reactor los valores obtenidos en los estudios de Pire [8] con 303 mg/L y Freytez [7] con 2819,92 mg/L, al compararlos se tiene que la mayor concentración de la DQO a la salida del reactor fue 38500 mg/L [21], mientras que el menor fue 15 mg/L [29]. Basado en una muestra de 38 estudios de SBRs, se han encontrado los siguientes estadísticos para la

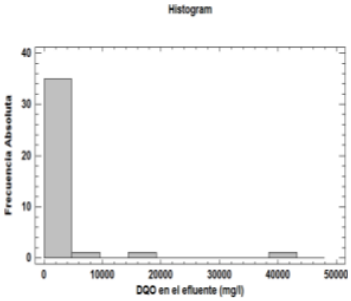
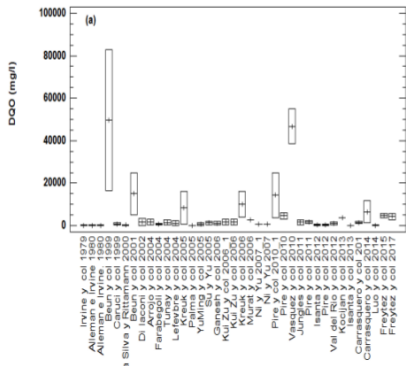
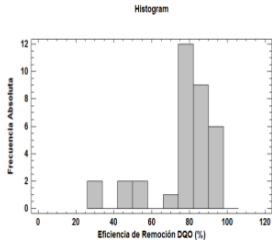


Figura 7: Histograma de comparación de DQO del efluente de los SBRs a nivel de laboratorio.

demanda química de oxigeno: la media es de 2470,9 mg/L y la desviación estándar es de 6659,42 mg/L. En el histograma de la Figura 7, donde se observa sesgo de los valores hacia la izquierda. La concentración de la DQO reportada por Pire [8] y Freytez [7] se encuentra en el rango de mayor frecuencia de ocurrencia en los estudios a escala de laboratorio.



a) Histograma de comparación de la remoción de la DQO de los SBRs a nivel de laboratorio.



b) Comparación de la remoción de la DQO de los SBRs a nivel de laboratorio.

Figura 8: Remoción de la DQO de los SBRs a nivel de laboratorio.

- Remoción de la demanda química de oxígeno: en cuanto al porcentaje de remoción de la demanda química de oxígeno reportado en los estudios de Pire [8] y Freytez [7] con 80 y 57 % respectivamente, al compararlos se tiene que el mayor porcentaje de remoción fue 97 % [11], mientras que el menor fue 30 % [21] (Figura 8a). Basado en una muestra de 40 estudios de SBRs, se han encontrado los siguientes estadísticos para el porcentaje de remoción de la DQO: la media es de 80,08 % y la desviación estándar es de 13,76 %. En el histograma de la Figura 8b se observa sesgo de los valores hacia la izquierda. La remoción de la DQO reportada por Pire [8] se encuentra en el rango de las más altas frecuencia de ocurrencia en los estudios a escala de laboratorio mientras que la de Freytez [7] se encuentra en el rango de baja frecuencia.

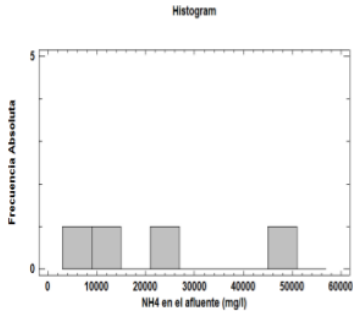


Figura 9: Histograma de comparación de NH_4^+ del afluente de los SBRs a nivel de laboratorio.

- Nitrógeno amoniacal del afluente: comparar el valor del NH_4^+ a la entrada del reactor reportado en la investigación de Pire [8], cuyo valor fue de 121 mg/L, con otras investigaciones se tiene que la mayor concentración de la NH_4^+ fue de 50000 mg/L [30] mientras que el menor fue 8,18 mg/L [20]. Basado en una muestra de 30 estudios de SBRs, se han encontrado los siguientes estadísticos para la concentración de NH_4^+: la media es de 3430,3 mg/L y la desviación estándar es de 10188,4 mg/L. En el histograma de la Figura 9 se observa sesgo de los valores hacia la izquierda. La concentración del NH_4 reportada por Pire [8] se encuentra en el rango de mayor frecuencia

de ocurrencia en los estudios a escala de laboratorio.

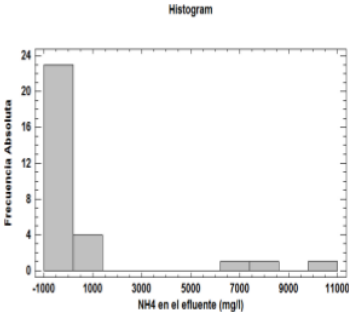
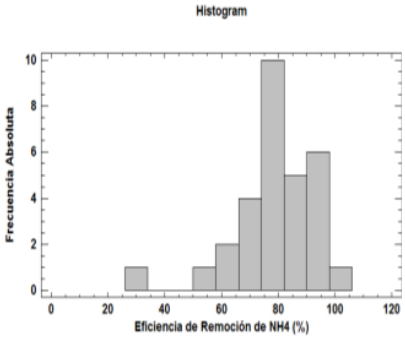


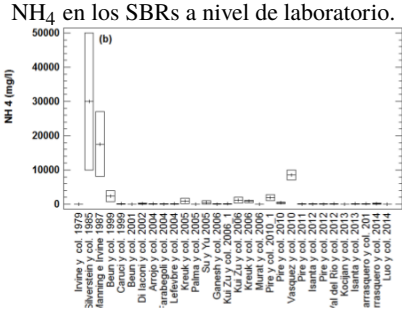
Figura 10: Histograma de comparación de NH_4^+ del efluente de los SBRs a nivel de laboratorio.

- Nitrógeno amoniacal del efluente: al comparar el valor del NH_4^+ a la salida del reactor reportado en la investigación de Pire [8], cuyo valor fue de 0,5 mg/L, con otras investigaciones se tiene que la mayor concentración de la NH_4^+ fue de 10000 mg/L [31] mientras que el menor fue 0 mg/L [12]. Basado en una muestra de 30 estudios de SBRs, se han encontrado los siguientes estadísticos para la concentración de NH_4^+: la media es de 946,75 mg/L y la desviación estándar es de 2558,66 mg/L. En el histograma de la Figura 10 se observa sesgo de los valores hacia la izquierda. La concentración del NH_4^+ reportada por Pire [8] se encuentra en el rango de mayor frecuencia de ocurrencia en los estudios a escala de laboratorio.

- Remoción del nitrógeno amoniacal: en cuanto al porcentaje de remoción del nitrógeno amoniacal en el reactor reportado en el estudio de Pire [8], cuyo valor fue de 99,6 %, y al compararlo se tiene que el mayor porcentaje de remoción fue 100 % [12], mientras que el menor fue 30 % [21] (Figura 11a). Basado en una muestra de 30 estudios de SBRs, se han encontrado los siguientes estadísticos para el porcentaje de remoción de NH_4^+: la media es de 79,94 % y la desviación estándar es de 14,60 %. En el histograma de la Figura 11b se observa sesgo de los valores hacia la izquierda.



a) Histograma de comparación de remoción de NH_4 en los SBRs a nivel de laboratorio.

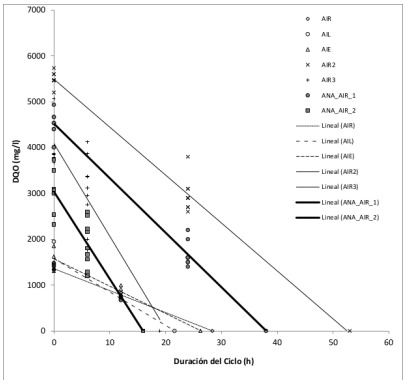


b) Comparación de la remoción del NH_4^+ de los SBRs a nivel de laboratorio.

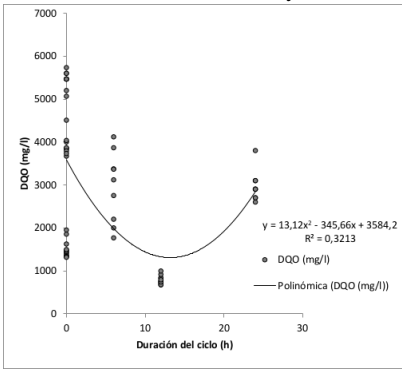
Figura 11: Remoción del NH_4^+ de los SBRs a nivel de laboratorio.

El porcentaje de remoción del NH_4^+ reportada por Pire [8] se encuentra en el rango de menor frecuencia de ocurrencia en los estudios a escala de laboratorio.

La tasa de remoción de la DQO en un SBR para duraciones de ciclo de 6, 12 y 24 horas usando biomasa suspendida Pire [8] y biomasa granular Freytez [7] se muestra en la Figura 12a y Figura 12b, donde se observa que el gradiente de remoción de la biomasa suspendida y un tiempo de duración del ciclo de 12 horas expresado en términos de mg/L-h, bajo condiciones de tiempos de llenado rápido (-48), lento (-73) y por etapas (-60) es más pequeño que la tasa de remoción de la biomasa granular bajo condiciones aerobias y una combinación de 25 % anaerobias y 75 % aerobias para tiempos de duración de ciclo de 24 y 6 horas, como sigue en secuencia: en el primero: (-105, -203); en el segundo: (-119,-190), encontrando un gradiente ligeramente menor en el gradiente de remoción de la biomasa granular bajo condición combinada 25 % anaerobia y 75 % aerobia con



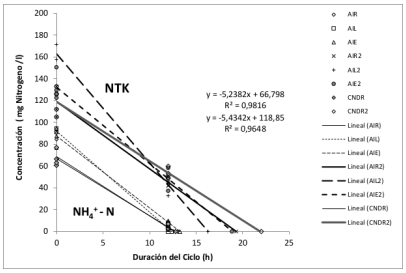
a) Remoción de la DQO en un SBR para duraciones de ciclo de 6, 12 y 24 horas.



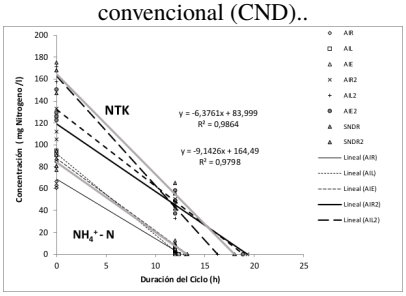
b) Perfil de Remoción de DQO dentro del ciclo de SBR para duraciones de ciclos de 6 y 24 horas.

Figura 12: Tasa de remoción de la DQO en un SBR para duraciones de ciclo de 6, 12 y 24 horas usando biomasa suspendida y biomasa granular.

respecto a la condición aerobia. De lo expuesto se infieren los dos principales aspectos siguientes: 1) la biomasa granular tanto bajo condiciones aerobias como anaerobias tiene un desempeño en la remoción de DQO variando entre 1,5 y 2 veces superior al desempeño de la biomasa suspendida bajo condiciones aerobias, 2) la biomasa granular ha mostrado un gradiente de remoción para una duración de ciclo de 6 horas en el orden de 2 veces mayor el gradiente de remoción para una duración de ciclo de 24 horas, este hecho se podría explicar suponiendo que para el primero se está encontrando la tasa de remoción para materia orgánica carbonatada; mientras que en el segundo los microorganismos podrían haber removido la totalidad de la materia orgánica biodegradable carbonatada y estar procesando el amonio como uno de los productos de la síntesis de la materia orgánica; por lo que se podría afirmar que una duración de ciclo de 24 horas está abarcando las dos etapas de remoción consecutivas materia orgánica carbonatada seguido de nitrificación-desnitrificación del amonio como forma nitrogenada derivada de la síntesis de la materia orgánica biodegradable, como se discute en [1].



a) Utilizando nitrificación-desnitrificación convencional (CND)..



b) Utilizando nitrificación-desnitrificación simultánea (SND).

Figura 13: Tasa de Remoción de Amonio (NH_4^+) dentro del ciclo de SBR para duraciones de ciclos de 12 horas en las etapas de remoción de materia orgánica carbonatada (aireación) y nitrificación-desnitrificación aplicando tiempos de llenado lento (L), rápido (R) y por etapas (E).

El perfil de remoción de DQO dentro del ciclo del SBR para duraciones de ciclos de 6, 12 y 24 horas se muestra en la Figura 12a, observando que la magnitud máxima de la concentración de sustrato en términos de DQO ocurre durante el tiempo de llenado; el cual varía entre 0,05 horas y 1 hora, seguidamente las etapas de mezcla y aireación que han sido monitoreadas para una duración de 6 horas y 24 horas; observando que ocurre un mínimo para tiempos de duración de ciclo próximos a 12 horas y luego se observa una disminución de la tasa de remoción, este perfil permite suponer con una alta posibilidad que el punto mínimo esté ocurriendo cuando se

ha completado la remoción de la materia orgánica carbonatada y el ligero incremento de la DQO es debido a la producción de productos nitrogenados como amonio y nitrito como consecuencia de la síntesis de la materia orgánica biodegradable siendo microorganismos como las nitrosomonas y nitrobacter, los encargados de usar el oxígeno transferido por la aireación o por reacciones de óxido-reducción orgánica en el caso de las condición combinada 25 % anaerobia y 75 % aerobia, de lograr la transformación hacia formas de alta oxidación nitrogenadas como NO_3^- por encima de 24 horas y la remoción total de la DQO y el amonio, como se indica en la Figura 13a y Figura 13b.

La tasa de remoción de la forma nitrogenada amonio (NH_4^+-N) y el nitrógeno total Kjendhal (NTK) en un SBR para duraciones de ciclo de 12 horas usando biomasa suspendida en las etapas de remoción de materia orgánica carbonatada (aireación) y nitrificación-desnitrificación simultanea (SND, en inglés) aplicando tiempos de llenado lento (L), rápido (R), por etapas (E) [8] se muestra en la Figura 13b, donde se observa que el gradiente de remoción de la biomasa suspendida expresado en términos de mg/L-h, bajo condiciones de tiempos de llenado rápido (-6, -6, -6, -9), lento (-7,-10) y por etapas (-5,-7) es ligeramente más alto en la condición de llenado lento y por etapas que en la condición de llenado rápido. El NTK se mantiene por encima del NH_4^+-N en una proporción cercana a 2 veces superior para todos los tratamientos; así mismo se observa que el NH_4^+-N es removido con una eficiencia variando entre 90 y 97 % para un tiempo de duración de ciclo de 12 horas, los puntos en la gráfica se observan muy cerca del eje horizontal, logrando la remoción total del NH_4^+-N para tiempos de duración de ciclos estimados entre 12,39 y 13,25 horas. Con respecto al NTK, se observa que una vez superada la remoción del NH_4^+-N existen productos nitrogenados como muy posiblemente nitritos (NO_2^-) de la fase de nitrificación-desnitrificación que serían oxidados o estabilizados a formas de oxidación avanzada como NO_3^- considerando una extensión de la duración del ciclo estimada entre 16 y 20 horas; estas duraciones de ciclos confirman los hallazgos encontrados para la remoción de la DQO después de superadas las 12 horas de duración de ciclo hasta las 24 horas donde se ha supuesto que ya se ha superado la etapa de la remoción de la materia orgánica carbonatada y los microorganismos están en una etapa de nitrificación-desnitrificación de productos de síntesis de la materia orgánica biodegradable carbonatada, como se ha explicado para la tasa de remoción de DQO observada en la Figura 12a.

El agua residual de tenería utilizada en las investigaciones de Pire [8] y Freytez [7], en su caracterización presentó valores de los parámetros como DQO y nitrógeno que están fuera de los límites establecidos en la normativa legal venezolana en el decreto 883 [10] por lo que dicho efluente requirió un tratamiento de depuración. En el proceso llevado a cabo en las tenerías las etapas que mayor cantidad de DQO aportan al vertido final son las fases de remojo y pelambre, esto es debido al elevado contenido que tienen estas fases en materia orgánica [32]. La DQO del efluente industrial a la entrada del reactor fue de 5584,74 mg/L para la investigación de Freytez [7] y de 1546 mg/L para Pire [8]. Es importante controlar esta variable debido a que altas concentraciones de dicho parámetro pueden producir efectos negativos sobre el medio ambiente, como la desoxigenación de los ríos y por ende la muerte de los peces [32].

En el proceso productivo llevado a cabo en las tenerías la presencia de nitrógeno se debe principalmente a las grasas, aceites y colorantes sintéticos y/o vegetales que se agregan durante la etapa de teñido, en la cual se le da el color deseado al cuero ya sea azul o marrón rojizo [33]. La concentración de nitrógeno en las aguas residuales resulta ser un parámetro importante ya que constituye un potencial impacto sobre la calidad de las aguas receptoras, el exceso de dicho nutriente puede provocar la eutrofización del medio y por lo tanto la muerte de la vida acuática existente [1]. En cuanto a la concentración de nitrógeno amoniacal ($N\text{-}NH_4^+$) en el agua residual cruda de la tenería se registraron valores promedios de 121 para Pire [8] y 80 mg/L para Freytez [7]. Este efluente industrial mostró valores similares a los reportados por Lefebvre [23] y Ganesh

[24] cuyos rangos se ubicaron entre 80-120 mg/L para el nitrógeno amoniacal cuando realizaron la caracterización de aguas residuales de tenerías.

Para tratar dicho efluente en los estudios de Pire [8] y Freytez [7], se variaron ciertos factores como: duración de ciclo, tiempo de llenado y se empleó una combinación en cuanto a la secuencia de aireación, combinando secuencias óxicas con anóxicas, con la finalidad de remover la mayor cantidad de materia orgánica y nitrógeno conjuntamente lo que es característico en el uso de este tipo de reactores. El porcentaje de remoción de la demanda química de oxígeno reportado en el estudio de Pire [8] fue de 80 % y se encuentra en el rango de las más altas frecuencia de ocurrencia en los estudios a escala de laboratorio, mientras que en la investigación realizada por Freytez [7] este porcentaje fue 57 % y se encuentra en el rango de baja frecuencia. El valor del NH_4^+ a la entrada del reactor reportado en la investigación de Pire [8] fue de 121 mg/L y se encuentra en el rango de mayor frecuencia de ocurrencia en los estudios a escala de laboratorio. El porcentaje de remoción del nitrógeno amoniacal en el reactor reportado en el estudio de Pire [8] cuyo valor fue de 99,6 %, y se ubicó en el rango de menor frecuencia de ocurrencia en los estudios a escala de laboratorio. Concluyendo que el tratamiento fue efectivo para producir un efluente apto para ser descargado a cuerpos de agua, según la normativa ambiental venezolana y por tanto, el control en tiempo real puede ser implementado para optimizar el funcionamiento del SBR. En la investigación de Pire [8] y en la de Freytez [7] el uso de un SBR mostró que existen ciertas ventajas como la selección de una biomasa altamente resistente a la presencia de sustancias inhibitorias característica de estos efluentes; y que dicha tecnología fue adecuada para el tratamiento de efluentes complejos como el de la tenería, removiendo parte importante de la materia orgánica biodegradable.

Haciendo un análisis de las investigaciones consultadas en este trabajo y en apoyo a las conclusiones de los estudios de Pire [8] y Freytez [7] se tiene que el beneficio de utilizar secuencias anaeróbicas y aeróbicas fue observado también por Murat [26] y Lefebvre [17] cuando trabajaron con efluentes de tenería y ciclos de 24 horas y obtuvieron remociones de 90 % y 95 %, respectivamente. Ambas investigaciones concluyeron que se puede lograr mayor eficiencia de remoción de DQO con la combinación de procesos anaerobios/aerobios en efluentes de tenería. Otras investigaciones consultadas concluyeron también que al tratar efluentes de tenería en un SBR consiguieron que los mayores porcentajes de remoción de la materia orgánica se lograron durante condiciones anaerobias en comparación con los porcentajes de remoción obtenidos durante las fases óxicas [25, 11].

En cuanto a la duración del ciclo en los estudios consultados se tiene que en algunas investigaciones los ciclos de 24 horas favorecieron la actividad de los microorganismos de degradar la materia orgánica presente en el agua residual de tenería. Resultados similares fueron reportados en su investigación Lefebvre [23] cuando trataron biológicamente efluentes de tenería en un SBR con biomasa suspendida, ciclos de 24 horas completamente aerobio, obteniendo remociones de 95 % para la DQO y llegando a la conclusión que la tecnología de los SBRs puede ser una solución adecuada para el tratamiento de las aguas residuales de tenería. Por otra parte otro grupo de investigadores como Ganesh [24], quienes trabajaron con efluentes de tenería pre-tratado, una secuencia de aireación totalmente óxica y aplicaron ciclos de 12 y 24 horas obtuvieron porcentajes de remoción de alrededor de 80 %.

Sin embargo autores consultados como Tunay [34] al variar las duraciones de los ciclos, observaron que los tiempos de 12 y 24 h no presentaron diferencias estadísticas entre sí, lo que sugiere que para futuras investigaciones se pudiera variar la duración del ciclo en rangos mayores a los probados en el presente trabajo donde se usó un rango más amplio. Investigaciones realizadas por Caruccí [25], Di Iaconi [11] y Farabegoli [3], quienes trabajaron con efluentes de tenería, con duraciones de ciclo entre 8 y 6 horas y una secuencia de aireación anaerobia/oxica, reportan porcentajes de remoción entre 70-95 %.

Los reactores por carga secuencial SBR pre-

sentan ciertas ventajas en comparación con otros reactores de cultivo en suspensión, una característica única de los SBR es que no es necesario disponer de un retorno de lodos activados debido a que todos los procesos ocurren en un mismo tanque tanto la aireación como la decantación tienen lugar en el mismo reactor, no se pierde cantidad de lodo alguna en la fase de reacción, y no es necesario recircular parte del lodo de la sedimentación para mantener constante el nivel del lodo en la etapa de reacción [1].

Estos reactores presentan ventajas sobre los sistemas de lodos activados convencionales, debido a que requieren de un tanque de aireación, seguido de un sedimentador secundario para brindar el tratamiento biológico a un efluente. De la misma manera, los SBRs tienen la ventaja de que durante la etapa de reacción se pueden alternar las fases óxicas, anóxicas y anaeróbicas, permitiendo así la remoción simultánea de materia orgánica, nitrógeno y fósforo.

Finalmente al utilizar SBR con biomasa granular el proceso de sedimentación del sólido (biomasa) y la fase líquida (efluente clarificado) es mucho mejor. Estos resultado obtenidos concuerdan con el trabajo realizado por Arrojo [19]; donde se concluye que un reactor SBR con biomasa granular operado adecuadamente permite la obtención de gránulos aerobios con buenas propiedades de sedimentación y por ende la separación marcada entre las fases sólida y liquida López-Palau [35]. La biomasa granular permite la realización simultánea de la nitrificación y desnitrificación en un SBR que opere bajo condiciones óxicas. Esta ventaja se debe a la estructura y forma del gránulo, debido a que los microorganismos nitrificantes se establecen en la parte externa del gránulo (condiciones óxicas), mientras que los desnitrificantes se ubican en el centro del mismo (condiciones anóxicas).

4. Conclusiones

Los cuatro factores experimentales, volumen de reactor, duración del ciclo, tiempo de llenado y temperatura asignados en los trabajos [7, 8] para al menos tres niveles de pruebas en los experimentos con un SBR con biomasa suspendida y biomasa granular se categorizan comparando con una muestra entre 38 y 45 estudios como sigue: el volumen del reactor utilizado en las investigaciones se encuentran en el rango de mayor frecuencia de ocurrencia en los estudios a escala de laboratorio. El factor duración del ciclo está clasificado dentro de las frecuencias de pruebas baja, haciéndolo distintivo. El tiempo de llenado asignado por estos autores tiende a estar incluido dentro de la frecuencia de pruebas alta. La temperatura utilizada tiende a estar incluida dentro de las frecuencia de pruebas media.

La caracterización del efluente industrial mostró valores de DQO de 5584,74 mg/L para la investigación de Freytez [7] y de 1546 mg/L para Pire [8], los cuales son superiores a los valores permitidos en la norma venezolana para la descarga a cuerpos de agua [10]. La concentración de nitrógeno amoniacal ($N\text{-}NH_4^+$) en el agua residual varía entre 80 mg/L para Freytez [7] y 121 mg/L para Pire [8].

La tasa de remoción de la DQO en un SBR para duraciones de ciclo de 6, 12 y 24 horas usando biomasa suspendida bajo condiciones aerobias resultó más pequeña que la tasa de remoción de la biomasa granular bajo condiciones aerobias y una combinación de 25 % anaerobias y 75 % aerobias para tiempos de duración de ciclo de 24 y 6 horas. En lo referente a la biomasa granular se encontró un gradiente de remoción de DQO por la biomasa granular bajo condición combinada 25 % anaerobia y 75 % aerobia ligeramente menor del gradiente de remoción de DQO con respecto a la condición aerobia.

El perfil de remoción de DQO dentro del ciclo de SBR para duraciones de ciclos de 6, 12 y 24 horas permite suponer que el punto mínimo de DQO en el afluente al SBR ocurre cuando se ha completado la remoción de la materia orgánica carbonatada y podría ocurrir un ligero incremento de la DQO debido a la producción de productos nitrogenados como amonio y nitrito como consecuencia de la síntesis de la materia orgánica biodegradable siendo microorganismos como las nitrosomonas y nitrobacter, los encargados de usar el oxígeno transferido por la aireación o por reacciones de óxido-reducción orgánica en el caso de las

condición combinada 25 % anaerobia y 75 % aerobia, para lograr la transformación hacia formas de alta oxidación nitrogenadas como NO_3^- por encima de 24 horas y la remoción total de la DQO y el amonio.

La tasa de remoción de la forma nitrogenada amonio (NH_4^+-N) y el nitrógeno total Kjendhal (NTK) en un SBR para duraciones de ciclo de 12 horas usando biomasa suspendida en las etapas de remoción de materia orgánica carbonatada (aireación) y nitrificación-desnitrificación convencional (CND) aplicando tiempos de llenado lento (L), rápido (R), por etapas (E) muestra que el gradiente de remoción de la biomasa suspendida bajo condiciones de tiempos de llenado rápido es ligeramente más alto en la condición de llenado lento y por etapas que en la condición de llenado rápido. El NTK se mantiene por encima del NH_4^+-N en una proporción cercana a 2 veces superior para todos los tratamientos; así mismo se observa que el NH_4^+-N es removido con una eficiencia variando entre 90 y 97 % para un tiempo de duración de ciclo de 12 horas logrando la remoción total del NH_4^+-N para tiempos de duración de ciclos estimados entre 12,39 y 13,25 horas.

5. Referencias

[1] G. Tchobanoglous y F. Burton. *Ingeniería de aguas residuales tratamiento, vertido y reutilización*, volumen 1. Editorial Mc Graw Hill, 1995.

[2] J. Ferrer Polo y A. Seco Torrecillas. *Tratamientos biológicos de aguas residuales*. Editorial Alfaomega, México, 2007.

[3] G. Farabegoli, A. Carucci, M. Majone, and E. Rolle. Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium. *Journal of Environmental Management*, 71(4):345–349, 2004.

[4] B. Arrojo, J. Vázquez-Padín, M. Figueroa Leiro, A. Mosquera, J. Campos y R. Méndez. Reactores de biomasa granular: más capacidad en menos espacio. *Tecnología del agua*, 27(287):32–39, 2007.

[5] M. Pozo. Proceso de nitrificación en reactores secuenciales discontinuos sbr (sequencing batch reactor) con biomasa granular. Trabajo Especial de Grado, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador, 2008.

[6] M. De Kreuk, J. Heijnen, and M. Van Loosdrecht. Simultaneous COD, nitrogen, and phosphate removal by aerobic granular sludge. *Biotechnology and bioengineering*, 90(6):761–769, 2005.

[7] E. Freytez, M. Pire-Sierra, Y. Mujica y M. Pire-Sierra. Eficiencia de remoción de materia orgánica en efluentes de tenerías usando un reactor por carga secuencial con biomasa granular. *Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas*, 51(2):117–131, 2017.

[8] M. Pire-Sierra, D Cegarra-Badell, S. Carrasquero-Ferrer, N. Angulo-Cubillan, and A. R. Díaz-Montiel. Nitrogen and COD removal from tannery wastewater using biological and physicochemical treatments. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (80):63–73, 2016.

[9] M. Pire Sierra, K. Rodríguez Sargent, M. Fuenmayor Reyes, Y. Fuenmayor, H. Acevedo, S. Carrasquero Ferrer y A. Díaz Montiel. Biodegradabilidad de las diferentes fracciones de agua residual producidas en una tenería. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 21(2):5–19, 2011.

[10] Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales. Decreto N^o 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*, Extraordinaria(5021), 1995.

[11] C. Di Iaconi, A. Lopez, R. Ramadori, A. Di Pinto, and R. Passino. Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (sbbr). *Water Research*, 36(9):2205–2214, 2002.

[12] E. Isanta, M. Suárez-Ojeda, Á. del Río, N. Morales, J. Pérez, and J. Carrera. Long term operation of a granular sequencing batch reactor at pilot scale treating a low-strength wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 198-199:163–170, 2012.

[13] R. Irvine, G. Miller, and A. Bhamrah. Sequencing batch treatment of wastewaters in rural areas. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 51(2):244–254, 1979.

[14] J. Beun, A. Hendriks, M. Van Loosdrecht, E. Morgenroth, P. Wilderer, and J. Heijnen. Aerobic granulation in a sequencing batch reactor. *Water Research*, 33(10):2283–2290, 1999.

[15] J. Beun, M. Van Loosdrecht, and J. Heijnen. Aerobic granulation in a sequencing batch airlift reactor. *Water Research*, 36(3):702–712, 2002.

[16] S. Carrasquero-Ferrer, M. Pire-Sierra, N. Rincón-Lizardo, M. Mas, G. Colina-Andrade y A. Díaz-Montiel. Remoción de nutrientes en efluentes de tenerías utilizando un reactor por carga secuencial (SBR). *Ciencia*, 21(3):131–142, 2013.

[17] O. Lefebvre, N. Vasudevan, M. Torrijos, K. Thanasekaran, and R. Moletta. Anaerobic digestion of tannery soak liquor with an aerobic post-treatment. *Water research*, 40(7):1492–1500, 2006.

[18] E. Isanta, M. Figueroa, A. Mosquera-Corral, L. Campos, J. Carrera, and J. Pérez. A novel control strategy for enhancing biological n-removal in a granular sequencing batch reactor: a model-based study. *Chemical engineering journal*, 232:468–477, 2013.

[19] B. Arrojo, A. Mosquera-Corral, J. Garrido, and R. Méndez. Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors. *Water Research*, 38(14):3389 – 3399, 2004.

[20] J. Kocijan and N. Hvala. Sequencing batch-reactor control using Gaussian-process models. *Bioresource technology*, 137:340–348, 2013.

[21] J. Vázquez-Padín, A. Mosquera-Corral, J. Campos, R. Méndez, J. Carrera, and J. Pérez. Modelling aerobic granular SBR at variable COD/N ratios including accurate description of total solids concentration. *Biochemical Engineering Journal*, 49(2):173–184, 2010.

[22] A. Val Del Rio, M. Figueroa, B. Arrojo, A. Mosquera-Corral, J. Campos, G. García-Torriello, and R. Méndez. Aerobic granular SBR systems applied to the treatment of industrial effluents. *Journal of environmental management*, 95:S88–S92, 2012.

[23] O. Lefebvre, N. Vasudevan, M. Torrijos, K. Thanasekaran, and R. Moletta. Halophilic biological treatment of tannery soak liquor in a sequencing batch reactor. *Water research*, 39(8):1471–1480, 2005.

[24] R. Ganesh, G. Balaji, and R. Ramanujam. Biodegradation of tannery wastewater using sequencing batch reactor–respirometric assessment. *Bioresource Technology*, 97(15):1815–1821, 2006.

[25] A. Carucci, A. Chiavola, M. Majone, and E. Rolle. Treatment of tannery wastewater in a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, 40(1):253–259, 1999.

[26] S. Murat, E. Atesş, R. Tasşli, N. Artan, and D. Orhon. Sequencing batch reactor treatment of tannery wastewater for carbon and nitrogen removal. *Water Science and Technology*, 46(9):219–227, 2002.

[27] J. Manning and R. Irvine. The biological removal of phosphorus in a sequencing batch reactor. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 57(1):87–94, 1985.

[28] M. Palma-Acosta y J. Manga Certain. Simulación de un sistema de fangos activados en discontinuo (SBR) para el tratamiento de aguas residuales con altos contenidos de nitrógeno. *Ingeniería y Desarrollo*, (18):61–71, 2005.

[29] T. Luo, M. Yang, J. Han, and P. Sun. A novel model-based adaptive control strategy for step-feed sbrs dealing with influent fluctuation. *Bioresource Technology*, 167:476–483, 2014.

[30] B. Ni and H. Yu. Storage and growth of denitrifiers in aerobic granules: Part i. model development. *Biotechnology and bioengineering*, 99(2):314–323, 2008.

[31] J. Silverstein and E. Schroeder. Performance of sbr activated sludge processes with nitrification/denitrification. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 55(4):377–384, 1983.

[32] M. Zárate y C. Rojas. Guía técnica para la minimización de residuos en curtiembres. Technical report, Centro Panamericano de Ingenieria Sanitaria y Ciencias, Lima Perú, 1993.

[33] N. Nemerow. *Aguas residuales industriales: teorías, aplicaciones y tratamiento*. H. Blume Ediciones, 1977.

[34] O. Tuenay, I. Kabdasli, and O. Guen. Sequencing batch reactor treatment of leather tanning industry wastewaters. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13(10):945–950, 2004.

[35] S. López-Palau, J. Dosta, A. Pericas, and J. Mata-Álvarez. Partial nitrification of sludge reject water using suspended and granular biomass. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(12):1480–1487, 2011.

Configuration of Harmony Search Parameters based on Fuzzy Logic

Alejandro Centeno[a], Alejandro Bolívar[b], Demetrio Rey[a], Francisco Arteaga[c], César Séijas[d], Ángel D. Almarza M.*,[b]

[a]*Instituto de Matemática y Cálculo Aplicado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*
[b]*Departamento de Computación, Dirección de Estudios Básicos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*
[c]*Centro de Investigación y Tecnología en Automatización, Electrónica y Control. Departamento de Sistemas y Automática, Escuela de Ingeniería Eléctrica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*
[d]*Centro de Procesamiento de Imágenes, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*

Abstract.- The performance quality of any metaheuristic algorithm exhibits a close relationship with respect to the values assigned to its parameters. This is known as the configuration problem. In this work, a proposal for the configuration of the Harmony Search Algorithm parameters based on Fuzzy Logic is exposed. As a practical application, the proposal is used for the supervised training of a multilayer neural network in order to solve a binary classification problem.

Keywords: harmony search algorithm; fuzzy logic; optimization.

Configuración de los parámetros de la búsqueda armónica mediante lógica difusa

Resumen.- La calidad del desempeño de cualquier algoritmo meta–heurístico exhibe una estrecha relación con respecto a los valores asignados a sus parámetros asociados. Esto se conoce como el problema de la configuración. En el presente artículo, se expone la implementación de una propuesta basada en lógica difusa para la configuración de los parámetros numéricos del algoritmo de búsqueda armónica. Como aplicación práctica, la propuesta es utilizada para el entrenamiento supervisado de una red neuronal multicapa a fin de resolver un problema de clasificación binaria.

Palabras claves: algoritmo de búsqueda armónica; lógica difusa; optimización.

Recibido: 02 noviembre 2018
Aceptado: 08 febrero 2019

1. Introducción

En el campo de la optimización matemática, las meta – heurísticas han demostrado reiteradamente sus bondades y capacidades como métodos numéricos aplicados en la resolución de una amplia colección de modelos [1]. No obstante su éxito, es un hecho bien conocido que la calidad del desempeño de estos algoritmos guarda estrecha relación con respecto a los valores asignados a sus parámetros asociados. Esto se conoce como el problema de la configuración [2], el cual puede ser abordado mediante la implementación de mecanismos fundamentados en un conjunto de reglas que gobiernen tal asignación de forma dinámica, durante la ejecución de una meta – heurística, con el propósito de maximizar el desempeño de la misma. Este esquema de solución se denomina control de parámetros [3]. Un ejemplo de tal esquema consiste en la aplicación de un Sistema de Inferencia Difuso (SID), donde las herramientas brindadas por la lógica difusa son utilizadas para establecer una correspondencia entre el estado del proceso de optimización (variables de entrada) y los valores asignados a los parámetros (variables de salida) de la meta – heurística que lo ejecuta [4]. Este concepto fue implementado recientemente en [5] sobre el Algoritmo de Búsqueda Armónica (ABA) [6] mediante un SID basado en reglas de Mamdani (SIDM) [7]. Trabajos similares han sido reportados

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*adalmarza@gmail.com (Ángel D. Almarza M.)

en [8, 9, 10, 11]. No obstante, sin desconocer sus valiosos aportes, todas estas investigaciones guardan en común el hecho de haber establecido un control sobre un subconjunto de los parámetros del ABA. En el presente artículo se exponen los resultados derivados de la implementación de un SIDM para la configuración dinámica de todo el ensamble de parámetros numéricos del ABA. Se formularon dos (02) versiones, denotadas en lo sucesivo como ABAD01 y ABAD02, diferenciadas solo por la variable de entrada utilizada. En ambas versiones, las variables de interés fueron granuladas mediante funciones de pertenencia de formato trapezoidal. Para propósitos de comparación, ABAD01, ABA y [5], fueron aplicadas sobre una colección de problemas de optimización no lineal. Por su parte, ABAD02 se implementó para el entrenamiento supervisado de una Red Neuronal Multicapa (RNM) a fin de resolver un problema de clasificación binaria. Los resultados obtenidos de este experimento fueron comparados con los derivados a partir de la aplicación del ABA, el Algoritmo de Retro – propagación del Error con Momento (ARPEM) [12] y [5] sobre el mismo problema.

2. Parámetros numéricos del algoritmo de búsqueda armónica (ABA)

La estructura implementada del ABA tiene asociada los siguientes parámetros numéricos [6]:

2.1. Tasa de selección en la memoria de armonías

Denotada HMCR (*Harmony Memory Chose Rate*) por sus siglas en inglés, representa la probabilidad asociada al evento de seleccionar una entrada en la memoria de armonías. Para la configuración dinámica, la estrategia asumida consistió en asignar valores bajos a HMCR durante las primeras etapas del proceso de optimización ejecutado por el ABA, transitando luego hacia valores altos durante las etapas finales [5, 11, 13, 14]. Entre los valores típicamente recomendados para este parámetro, se tiene: HMCR ∈ [0,95; 0,99] [13] y HMCR ≥ 0,90 [15].

2.2. Tasa de ajuste de tono

Denotada PAR (*Pitch Adjusting Rate*) por sus siglas en inglés, representa la probabilidad asociada al evento de aplicar una variación sobre la entrada previamente seleccionada en la memoria de armonías. En cuanto a la configuración dinámica, se adoptó la estrategia de asignar valores altos a PAR durante las primeras etapas del proceso de optimización, para luego transitar hacia valores bajos durante las etapas finales [16, 17, 18, 19]. Entre los valores típicamente recomendados para este parámetro, se tiene: PAR ∈ [0,1; 0,9] [16] y PAR ≤ 0,5 [15].

2.3. Ancho de banda

Denotado BW (*Band Width*) por sus siglas en inglés, representa la magnitud de la variación aplicada sobre una entrada previamente seleccionada en la memoria de armonías. En cuanto a su configuración dinámica, la estrategia adoptada es idéntica a la descrita para PAR [9, 13, 14, 15, 16, 20, 21]. Los valores típicos recomendados para BW están comprendidos entre el 0,1 y 1,0 por ciento del rango de valores permitidos para las variables asociadas al problema de optimización tratado [16].

2.4. Tamaño de la memoria de armonías

Denotado HMS (*Harmony Memory Size*) por sus siglas en inglés, representa el número de soluciones almacenadas en la memoria de armonías. Para su configuración dinámica se adoptó la misma estrategia de PAR [22, 23]. Entre los valores típicamente recomendados para este parámetro, se tiene: HMS ∈ [1; 10] [16] y HMS ∈ [4; 10] [24].

3. Propuesta para la configuración de parámetros

Se implementó un SIDM, cuyos elementos principales se detallan a continuación:

3.1. Variables de entrada

Denotada λ, para ABAD01 viene dada por el cociente entre el número de iteraciones k y el número de iteraciones máximas k^{max}, de acuerdo a la ecuación (1):

$$\lambda^{(k)} = \frac{k}{k^{max}} \quad (1)$$

Para ABAD02, se computa mediante el cociente entre el mejor desempeño $\left(f_{mejor}^{(k)}\right)$ exhibido por las soluciones almacenadas en la memoria de armonías para la k – ésima iteración, y el mejor desempeño inicial $\left(f_{mejor}^{(0)}\right)$, de acuerdo a la ecuación (2):

$$\lambda^{(k)} = 1 - \frac{f_{mejor}^{(k)}}{f_{mejor}^{(0)}} \qquad (2)$$

3.2. *Variables de salida*

Parámetros del ABA, con redondeo de HMS al entero más cercano.

3.3. *Fusificación*

Parámetros del ABA, con redondeo de HMS al entero más cercano. Todas las variables se granularon mediante tres (03) conjuntos difusos, con etiquetas "Bajo", "Medio" y "Alto", caracterizados por las funciones de pertenencia de la Figura 1. Los valores asignados a los puntos de interés esquematizados se listan en la Tabla 1.

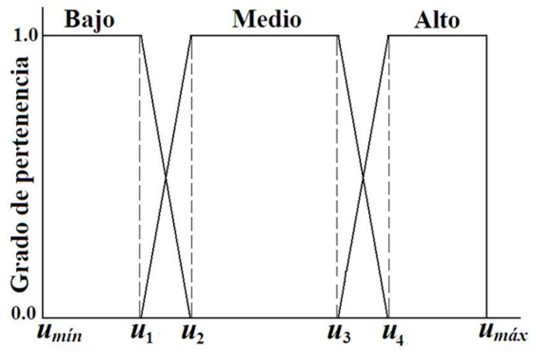


Figura 1: Formato de las funciones de pertenencia implementadas.

3.4. *Base de conocimiento*

Se aplicaron las reglas mostradas en la Tabla 2.

3.5. *Desfusificación*

Idéntico al método utilizado en [5].

4. Implementación de la propuesta

4.1. *Estructura algorítmica*

La integración se realizó de acuerdo al modelo de capas descrito en [3], alojando al SIDM en la capa de diseño.

Tabla 1: Valores asignados a los puntos de interés de acuerdo con el formato de las funciones de pertenencia implementadas

P	u_{min}	u_1	u_2	u_3	u_4	u_{max}
λ	0	0,1	0,15	0,25	0,3	1
HMCR	0,9	0,909	0,9135	0,9225	0,927	0,99
PAR	0,1	0,14	0,16	0,2	0,22	0,5
BW	$1{,}0{\cdot}10^{-3}$	$1{,}9{\cdot}10^{-3}$	$2{,}35{\cdot}10^{-3}$	$3{,}25{\cdot}10^{-3}$	$3{,}7{\cdot}10^{-3}$	$1{,}0{\cdot}10^{-2}$
HMS	4	4,6	4,9	5,5	5,8	10

P:Parámetro

Tabla 2: Reglas Si – Entonces aplicadas a las variables de entrada (λ).

Etiqueta	HMCR	PAR	BW	HMS
Bajo	Bajo	Alto	Alto	Alto
Medio	Medio	Medio	Medio	Medio
Alto	Alto	Bajo	Bajo	Bajo

4.2. *Algoritmos implementados*

Para la resolución de los problemas de optimización no lineal se implementaron los algoritmos ABAD01, ABA [6] y FHS (*Fuzzy Harmony Search* por sus siglas en inglés) [5]. Los valores asignados a los parámetros de estos algoritmos fueron consultados en [5, 17, 18] y se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Valores asignados a los parámetros de los algoritmos aplicados sobre los problemas de optimización.

Algoritmo	HMCR	PAR	BW	HMS
ABAD01	D	D	D	D
ABA	0,90	0,30	0,01	5
FHS	D	0,75	0,01	5

D:Dinámico

Para el problema de clasificación binaria, se implementaron ABAD02, ABA y FHS. Los valores asignados a los parámetros de estos algoritmos fueron consultados en [25] y se muestran en la Tabla 4.

El universo del discurso de HMCR para FHS se estableció en . Adicionalmente, se implementó

Tabla 4: Valores asignados a los parámetros de los algoritmos aplicados sobre el problema de clasificación.

Algoritmo	HMCR	PAR	BW	HMS	Rango para pesos sinápticos
ABAD02	D	D	D	D	[-10,0 10,0]
ABA	0,9	0,3	0,01	10	[-10,0 10,0]
FHS	Dinámico	0,3	0,01	10	[-10,0 10,0]

D:Dinámico

el ARPEM [12] con tasa de aprendizaje igual a 0,008 y momento de 0,7. Estos valores se ajustaron empíricamente tratando de maximizar la velocidad de convergencia y eliminar oscilaciones en la curva de entrenamiento.

4.3. *Problemas tratados*

Se resolvieron problemas de optimización no lineal del tipo $min f(\vec{x})$ sujeto a $\vec{x} \in S \subset R^n$, donde $f(\vec{x})$ es la función objetivo, S representa el espacio de búsqueda y n el número de variables intervinientes. Los problemas tratados fueron consultados en [26], `http://infinity77.net/global_optimization/index.html` y `http://www.sfu.ca/~surjano/optimization.html`, siendo seleccionadas catorce instancias en atención a la modalidad y carácter separable de $f(\vec{x})$[26], tal y como se resume en las Tablas 5, 6, 7 y 8 mostradas a continuación.

Para el problema de clasificación se utilizó la base de datos Pima Diabetes (`http://archive.ics.uci.edu/ml`), eliminándose las entradas con datos faltantes [27] y aplicando normalización estadística [28]. La fase de entrenamiento por lotes se realizó en base al 60 por ciento de los datos con validación sobre el resto [27], cuantificándose el error y la tasa de acierto o clasificaciones correctas obtenidas según las expresiones planteadas en [25]. La RNM implementada se configuró de forma idéntica a [29].

4.4. *Esquema de representación*

Para todos los problemas tratados, los datos se estructuraron mediante arreglos unidimensionales con esquema de codificación uno a uno de tipo punto flotante de doble precisión. Respecto al problema de clasificación, en la Figura 2 se muestra un ejemplo de la correspondencia entre pesos sinápticos y su representación para una red hipotética de dos (02) capas. Esta estructura se utilizó únicamente para los algoritmos meta – heurísticos.

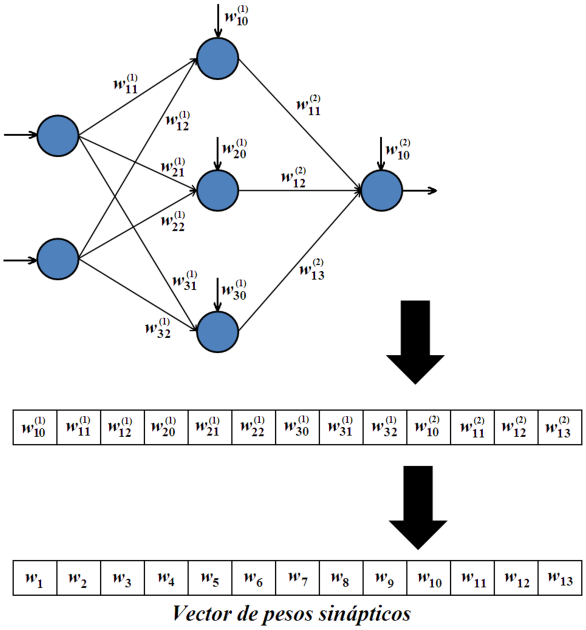


Figura 2: Representación de pesos sinápticos de una red hipotética de dos (02) capas.

4.5. *Condiciones experimentales*

Se efectuaron 50 ensayos independientes para cada par algoritmo/problema, fijándose el número de iteraciones máximas en $5 \cdot 10^4$, para los problemas listados en las Tablas 5, 6, 7 y 8 con $n = 30$, y $1 \cdot 10^4$ épocas para el problema de clasificación. En todos los algoritmos implementados, la estrategia para la asignación de valores al conjunto de soluciones de partida fue aleatoria con distribución uniforme sobre para los problemas de las Tablas 5 a 8, y entre -1 y 1 para el problema de clasificación. Para todos los algoritmos el criterio de parada se estableció en función del cumplimiento del número de iteraciones máximas.

Tabla 5: Instancias de problemas de optimización de tipo multimodal y separable.

$f(\vec{x})$	S
$f_1(\vec{x}) = -20 + e^{0,2\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}{n}}} - e^{\frac{-\sum_{i=1}^{n}\cos(2\pi x_i)}{n}}$	$[-35,0\ \ 35,0]^n$
$f_5(\vec{x}) = \sin^2\left(\pi\left(1+\frac{x_1-1}{4}\right)\right) + \frac{1}{16}\sum_{i=1}^{n-1}\left[(x_i-1)^2\left(1+10\sin^2\left(\pi\left(1+\frac{x_{i+1}-1}{4}\right)\right)\right)\right] + \frac{(x_n-1)^2}{16}$	$[-10,0\ \ 10,0]^n$
$f_{10}(\vec{x}) = \frac{1}{4000}\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \prod_{i=1}^{n}\cos\left(\frac{x_i}{\sqrt{i}}\right) + 1$	$[-100,0\ \ 100,0]^n$

Tabla 6: Instancias de problemas de optimización de tipo multimodal y no separable.

$f(\vec{x})$	S
$f_2(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{n-1}\left[x_i^2 + 2x_{i+1}^2 - 0,3\cos(3\pi x_i) - 0,4\cos(4\pi x_{i+1}) + 0,7\right]$	$[-15,0\ \ 15,0]^n$
$f_4(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{n}\left[x_i^6\left(2+\sin\left(\frac{1}{x_i}\right)\right)\right]$	$[-1,0\ \ 1,0]^n$
$f_9(\vec{x}) = 418,982887272434\cdot n - \sum_{i=1}^{n} x_i\sin\left(\sqrt{\lvert x\rvert}\right)$	$[-500,0\ \ 500,0]^n$
$f_{11}(\vec{x}) = 10n + \sum_{i=1}^{n}\left[x_i^2 - 10\cos(2\pi x_i)\right]$	$[-5,12\ \ 5,12]^n$

Tabla 7: Instancias de problemas de optimización de tipo unimodal y no separable.

$f(\vec{x})$	S
$f_3(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{n-1}\left[\left(x_i^2\right)^{\left(x_{i+1}^2+1\right)} + \left(x_{i+1}^2\right)^{\left(x_i^2+1\right)}\right]$	$[-1,0\ \ 4,0]^n$
$f_8(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{n} x_i^2 + \left[\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} i x_i\right]^2 + \left[\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} i x_i\right]^4$	$[-5,0\ \ 10,0]^n$
$f_{12}(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{n-1}\left[100\left(x_{i+1}-x_i^2\right)^2 + (x_i-1)^2\right]$	$[-30,0\ \ 30,0]^n$
$f_{14}(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{n}\lvert x_i\rvert + \prod_{i=1}^{n}\lvert x_i\rvert$	$[-100,0\ \ 100,0]^n$

Tabla 8: Instancias de problemas de optimización de tipo unimodal y separable.

$f(\vec{x})$	S
$f_6(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{n}\left[\sum_{j=1}^{i} x_j^2\right]$	$[-65,536\ \ 65,536]^n$
$f_7(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{n} x_i^2$	$[-100,0\ \ 100,0]^n$
$f_{13}(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{n}\lvert x_i\rvert^{i+1}$	$[-1,0\ \ 1,0]^n$

5. Resultados y análisis

En las Figuras 3, 4, 5 y 6, se presentan diagramas de caja y bigotes elaborados a partir del valor de $f(\vec{x})$ proporcionado por cada algoritmo al término de su ejecución.

A partir de los datos mostrados en las Figuras 3, 4, 5 y 6, se computaron los siguientes índices [30]: mejor valor, peor valor, mediana, promedio y desviación típica. Los resultados obtenidos se listan en las Tablas 9, 10, 11 y 12 mostradas a continuación.

Se aplicó una prueba de Wilcoxon en base al índice promedio de las Tablas 9 a 12, tomando

Tabla 9: Índices estadísticos computados para problemas de optimización de tipo multimodal y no separable.

Problema	Algoritmo	Mejor Valor	Mediana	Peor Valor	Promedio	Desviación Típica
f_1	ABA	8,7073E-1	1,3344E+0	1,6069E+0	1,2921E+0	1,6168E-1
	FHS	2,4988E+0	2,8520E+0	3,2407E+0	2,8726E+0	1,6872E-1
	ABAD01	1,7479E-3	3,9784E-3	9,3139E-1	2,4891E-2	1,3240E-1
f_5	ABA	2,4755E-3	4,1418E-3	6,0103E-3	4,0886E-3	7,2810E-4
	FHS	1,4469E-2	2,0834E-2	2,8424E-2	2,1358E-2	3,4596E-3
	ABAD01	1,2951E-8	7,5596E-8	3,1799E-7	8,2626E-8	4,7443E-8
f_{10}	ABA	1,8009E-1	2,4002E-1	3,6387E-1	2,4230E-1	3,7717E-2
	FHS	6,0196E-1	7,9784E-1	8,8585E-1	7,8831E-1	6,5563E-2
	ABAD01	1,8788E-6	7,8338E-6	9,5406E-2	4,9683E-3	1,4149E-2

Tabla 10: Índices estadísticos computados para problemas de optimización de tipo multimodal y separable.

Problema	Algoritmo	Mejor Valor	Mediana	Peor Valor	Promedio	Desviación Típica
f_2	ABA	3,9782E+0	6,4177E+0	1,0774E+1	6,6464E+0	1,4293E+0
	FHS	1,3436E+1	1,7496E+1	2,0948E+1	1,7205E+1	1,7767E+0
	ABAD01	6,9604E-5	2,5696E-4	1,0534E+0	1,3675E-1	3,4778E-1
f_4	ABA	2,1924E-12	9,0805E-12	2,7046E-11	1,0170E-11	5,1955E-12
	FHS	2,6255E-10	8,2081E-10	3,0297E-9	1,0604E-9	6,5462E-10
	ABAD01	2,7527E-27	7,1250E-26	1,9730E-24	1,8374E-25	3,3586E-25
f_9	ABA	1,1934E+1	1,7576E+1	2,6589E+1	1,8706E+1	3,8236E+0
	FHS	5,8138E+1	9,0470E+1	2,2797E+2	9,6150E+1	3,5619E+1
	ABAD01	1,0555E-4	2,9611E-4	6,7224E-4	3,1060E-4	1,0801E-4
f_{11}	ABA	1,1107E+1	1,6921E+1	2,5440E+1	1,7060E+1	2,7588E+0
	FHS	2,3827E+1	3,3888E+1	4,5108E+1	3,4477E+1	4,9195E+0
	ABAD01	5,5664E-5	1,9992E-4	9,9607E-1	1,4006E-1	3,4861E-1

Tabla 11: Índices estadísticos computados para problemas de optimización de tipo unimodal y no separable.

Problema	Algoritmo	Mejor Valor	Mediana	Peor Valor	Promedio	Desviación Típica
f_3	ABA	4,2114E-3	6,9762E-3	1,0508E-2	7,0557E-3	1,4153E-3
	FHS	2,1995E-2	3,1086E-2	4,4470E-2	3,1897E-2	4,9929E-3
	ABAD01	4,9485E-8	1,2692E-7	2,3263E-7	1,3093E-7	4,7940E-8
f_8	ABA	3,5123E+0	9,4746E+0	1,9491E+1	9,6415E+0	4,1468E+0
	FHS	6,4078E+0	1,4293E+1	2,6747E+1	1,5183E+1	4,8575E+0
	ABAD01	3,4896E-4	7,5197E-3	3,6766E-1	4,0018E-2	7,9672E-2
f_{12}	ABA	9,0057E+1	2,5142E+2	2,8115E+3	3,6762E+2	4,1917E+2
	FHS	2,6666E+2	6,9611E+2	2,9185E+3	8,5798E+2	5,7204E+2
	ABAD01	1,6956E+1	7,8971E+1	3,7359E+2	8,4416E+1	7,3163E+1
f_{14}	ABA	6,8161E+0	9,0334E+0	1,0728E+1	9,0139E+0	1,0097E+0
	FHS	2,0372E+1	2,5865E+1	2,6880E+2	4,3481E+1	4,8490E+1
	ABAD01	2,9347E-2	3,7114E-2	5,2874E-2	3,7961E-2	6,3080E-3

al ABAD01 como algoritmo de control [31]. Los valores se normalizaron entre 0 y 1 según el método Mín – Máx [28]. El nivel de significancia se fijó en 0,05. Los resultados se resumen en la Tabla 13.

Los resultados de la prueba permiten afirmar, con un nivel de significancia del 0,05, que

Tabla 12: Índices estadísticos computados para problemas de optimización de tipo unimodal y separable.

Problema	Algoritmo	Mejor Valor	Mediana	Peor Valor	Promedio	Desviación Típica
f_6	ABA	2,2564E+1	3,5806E+1	5,1548E+1	3,6464E+1	6,9574E+0
	FHS	1,1387E+2	1,8001E+2	3,1319E+2	1,8232E+2	3,3425E+1
	ABAD01	2,4023E-4	5,9908E-4	1,3328E-3	6,5428E-4	2,6917E-4
f_7	ABA	3,6620E+0	6,0205E+0	7,5671E+0	5,8166E+0	1,0648E+0
	FHS	2,1041E+1	2,6705E+1	3,6977E+1	2,7109E+1	3,3808E+0
	ABAD01	4,5126E-5	9,6170E-5	2,1709E-4	9,8965E-5	3,3735E-5
f_{13}	ABA	2,6967E-13	2,0366E-10	3,0820E-9	5,1686E-10	7,3611E-10
	FHS	3,6598E-10	3,2386E-9	2,3060E-8	4,9935E-9	4,9324E-9
	ABAD01	7,1520E-15	3,6387E-13	7,0567E-12	1,2018E-12	1,7537E-12

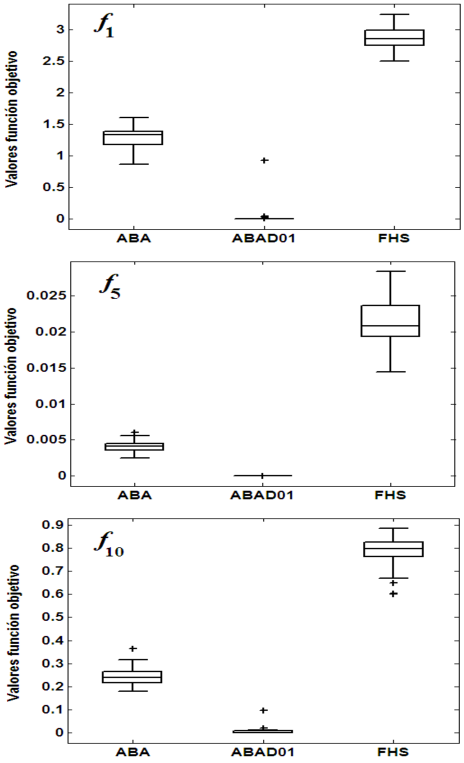


Figura 3: Diagramas de caja y bigotes para los resultados obtenidos sobre las instancias de problemas de optimización multimodal y separable

Tabla 13: Resultados de prueba de Wilcoxon sobre los promedios de los índices estadísticos computados para problemas de optimización.

Algoritmos	W	$p-value$
ABAD01 contra ABA	0	1,2210E-4
ABAD01 contra FHS	0	2,1050E-4

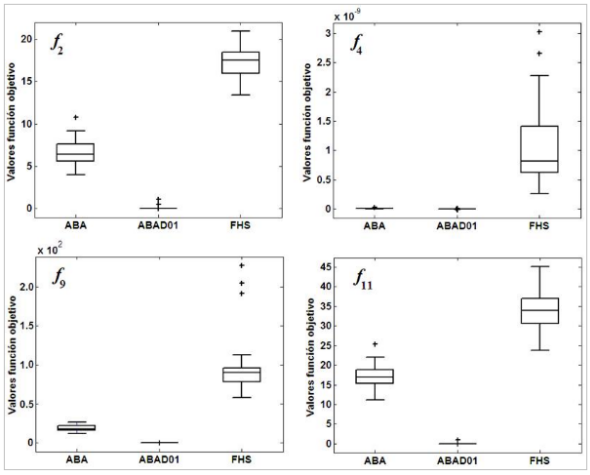


Figura 4: Diagramas de caja y bigotes para los resultados obtenidos sobre las instancias de problemas de optimización multimodal y no separable.

el ABAD01 representa una mejora significativa, respecto a ABA y FHS, como método de solución para los problemas de optimización tratados y bajo las condiciones experimentales antes referidas.

En la Figura 7, se presentan diagramas de caja y bigotes elaborados a partir del valor de la tasa de acierto, proporcionado por ABA, FHS y ABAD02 al término de sus ejecuciones, sobre los datos para entrenamiento (a) y validación (b) asociados al problema de clasificación tratado.

A partir de los datos mostrados en la Figura 7, se computaron los índices estadísticos: mejor valor, peor valor, mediana, promedio y desviación típica. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14: Índices computados para la tasa de acierto de los algoritmos ABA, FHS y ABAD02 tanto en entrenamiento como en validación.

	Fase					
	Entrenamiento			Validación		
Índice	ABA	FHS	ABAD02	ABA	FHS	ABAD02
Mejor valor	0,9064	0,9447	0,9660	0,8662	0,8662	0,8790
Mediana	0,8255	0,8702	0,9362	0,7643	0,7803	0,8089
Peor valor	0,7447	0,8000	0,8723	0,6561	0,6752	0,7070
Promedio	0,8249	0,8720	0,9345	0,7665	0,7792	0,8079
Desviación típica	0,0330	0,0319	0,0185	0,0401	0,0419	0,0370

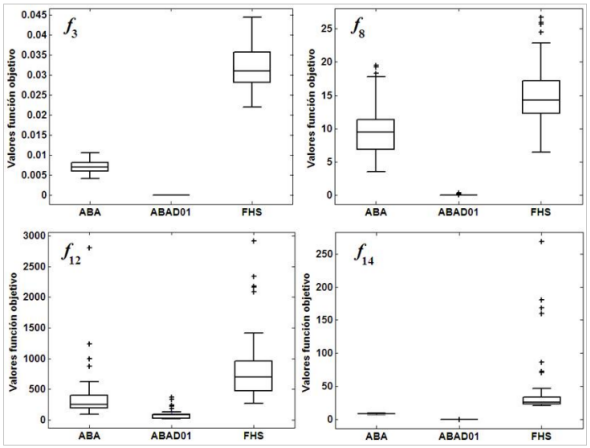


Figura 5: Diagramas de caja y bigotes para los resultados obtenidos sobre las instancias de problemas de optimización unimodal y no separable

Se aplicó una prueba de Wilcoxon en base a los datos asociados a la tasa de acierto en fase de validación (Figura 7b), tomando al ABAD02 como algoritmo de control. El nivel de significancia de la prueba se fijó en 0,05. Los resultados se resumen en la Tabla 15.

Tabla 15: Resultados de prueba de Wilcoxon sobre la tasa de acierto en fase de validación.

Algoritmos	W	$p - value$
ABAD02 contra ABA	0	1,2300E-7
ABAD02 contra FHS	0	1,235E-5

Los resultados de la prueba permiten establecer, con un nivel de significancia del 0,05, que el ABAD02 representa una mejora significativa, en relación a ABA y FHS, como método de solución para el problema de clasificación tratado y bajo las condiciones experimentales planteadas.

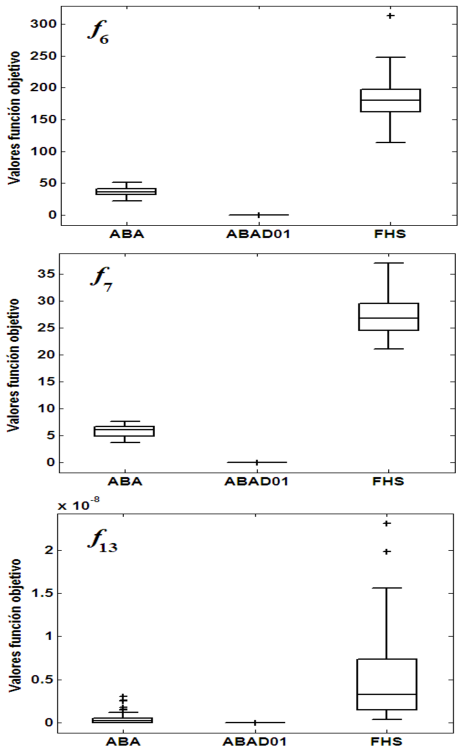


Figura 6: Diagramas de caja y bigotes para los resultados obtenidos sobre las instancias de problemas de optimización unimodal y separable.

Respecto a la comparación de la propuesta y el ARPEM, en la Figura 8 se muestra diagramas de caja y bigotes elaborados a partir del valor de la tasa de acierto, proporcionado por estos algoritmos al término de sus ejecuciones, sobre los datos de entrenamiento (a) y validación (b).

A partir de los datos esquematizados en la

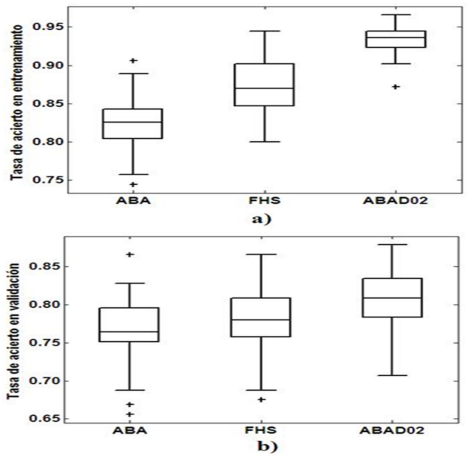


Figura 7: Tasa de acierto para ABA, FHS y ABAD02 en: a) Entrenamiento. b) Validación.

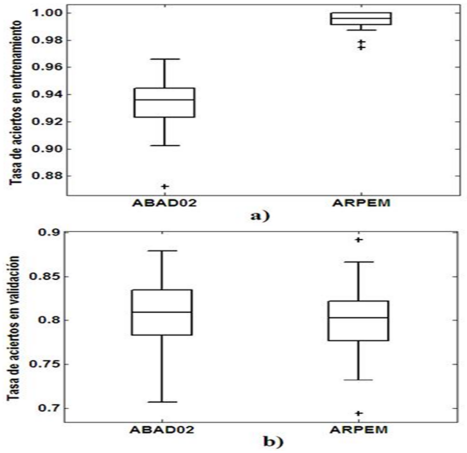


Figura 8: Tasa de acierto para ABAD02 y ARPEM en: a) Entrenamiento. b) Validación.

Figura 8, se computaron los índices: mejor valor, peor valor, mediana, promedio y desviación típica. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 16 mostrada a continuación.

Se aplicó una prueba de Wilcoxon sobre los datos asociados a la tasa de acierto en fase de validación. El nivel de significancia se fijó en 0,05. Los resultados se resumen en la Tabla 17.

Luego, aunque durante la fase de entrenamiento el ARPEM es claramente superior al ABAD02, los resultados de la prueba señalan, con una significancia de 0,05, que desde un punto de vista estadístico no existe diferencia significativa en cuanto a la capacidad de generalización exhibida por la RNM tras ser entrenada mediante ambos algoritmos. Por supuesto, estas afirmaciones

Tabla 16: Índices computados para la tasa de acierto de los algoritmos ABAD02 y ARPEM en fase de entrenamiento y validación.

	Fase			
	Entrenamiento		Validación	
Índice	ABAD02	ARPEM	ABAD02	ARPEM
Mejor valor	0,9660	1,0000	0,8790	0,8917
Mediana	0,9362	0,9957	0,8089	0,8025
Peor valor	0,8723	0,9745	0,7070	0,6943
Promedio	0,9345	0,9948	0,8079	0,8023
Desviación Típica	0,0185	0,0056	0,0370	0,0391

Tabla 17: Resultados de la prueba de Wilcoxon sobre la tasa de acierto en fase de validación para ABAD02 y ARPEM.

Algoritmos	W	$p - value$
ABAD02 contra ARPEM	597,5	0,2336

son válidas únicamente en el contexto de las condiciones experimentales establecidas.

6. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en el presente estudio, se evidenció que la implementación de un SIDM para la configuración dinámica de todo el ensamble de parámetros numéricos asociados al ABA se tradujo en una significativa mejora de este algoritmo, en relación a su versión de parámetros fijos, como método numérico aplicado en la resolución de problemas de optimización. Más aún, al ser comparada con FHS, la cual está basada en principios idénticos, la propuesta aquí planteada también representó una mejora sustancial. En lo que respecta a la experiencia sobre el entrenamiento supervisado de una RNM, no se halló diferencia estadísticamente significativa en cuanto a la capacidad de generalización obtenida mediante la aplicación del ARPEM y el esquema propuesto. Finalmente, se insiste en señalar que las conclusiones derivadas son válidas únicamente

en el contexto experimental establecido, siendo necesarias ulteriores investigaciones en el futuro.

7. Referencias

[1] A. Gogna and A. Tayal. Metaheuristics: review and application. *Journal of Experimental & Theoretical Artificial Intelligence*, 25(4):503–526, 2013.

[2] T. Stützle, M. López-Ibáñez. Automated design of metaheuristic algorithms (technical report institut de recherches interdisciplinaires et de developpements en intelligence artificielle (iridia) number tr/iridia/2018-008). Technical report, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, Belgium: Technical Report Series, 2018.

[3] G. Karafotias, M. Hoogendoorn, A. Eiben. Parameter Control in Evolutionary Algorithms: Trends and Challenges. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 19(2):167–187, 2015.

[4] O. Castillo, F. Valdez, and P. Melin. A survey on nature – inspired optimization algorithms with fuzzy logic for dynamic parameter adaptation. *Expert Systems with Applications*, 41(14):6459 – 6466, 2014.

[5] O. Castillo C. Peraza, and F. Valdez. An Improved Harmony Search Algorithm Using Fuzzy Logic for the Optimization of Mathematical Functions. In J. Kacprzyk P. Melin, O. Castillo, editor, *Design of Intelligent Systems Based on Fuzzy Logic, Neural Networks and Nature – Inspired Optimization*, volume 601, page 605 – 615. Springer – Verlag, Berlín, Germany, 2015.

[6] K. Lee and Z. Geem. A new meta – heuristic algorithm for continuous engineering optimization: harmony search theory and practice. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 194(36):3902 – 3933, 2005.

[7] E. Mamdani and S. Assilian. An experiment in linguistic synthesis with a fuzzy logic controller. *International Journal of Man – Machine Studies*, 7(1):1 – 13, 1975.

[8] K. Ameli, A. Alfi, and M. Aghaebrahimi. A fuzzy discrete harmony search algorithm applied to annual cost reduction in radial distribution systems. *Journal of Engineering Optimization*, 48(9):1529 – 1549, 2015.

[9] K. Pandiarajan and C. Babulal. Fuzzy harmony search algorithm based optimal power flow for power system security enhancement. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 78(1):72 – 79, 2016.

[10] C. Peraza, F. Valdez, and O. Castillo. An Adaptive Fuzzy Control Based on Harmony Search and Its Application to Optimization. In P. Melin, O. Castillo, J. Kacprzyk, editor, *Nature – Inspired Design of Hybrid Intelligent Systems*, volume 667, page 269 – 283. Springer – Verlag, Berlín, Germany, 2017.

[11] C. Peraza, F. Valdez, J. Castro, and O. Castillo. Fuzzy Dynamic Parameter Adaptation in the Harmony Search Algorithm for the Optimization of the Ball and Beam Controller. *Advances in Operations Research*, 2018(7):1–16, 2018.

[12] D. Rumelhart, G. Hinton, and R. Williams. Learning representations by back – propagating errors. *Nature*, 323(9):533 – 536, 1986.

[13] M. Ahangaran and P. Ramezani. Harmony Search Algorithm: Strengths and Weaknesses. *Journal of Computer Engineering & Information Technology*, 2(1):1–7, 2013.

[14] R. Diao and Q. Shen. Deterministic Parameter Control in Harmony Search. In S. Lucas, editor, *2010 UK Workshop on Computational Intelligence (UKCI)*, pages 1–7. University of Essex, Colchester, United Kingdom, 2010.

[15] M. Omran and M. Mahdavi. Global – best harmony search. *Applied mathematics and computation*, 198(2):643 – 656, 2008.

[16] H. Adeli and N. Siddique. Harmony Search Algorithm and its Variants. *International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence*, 29(8):1 – 22, 2015.

[17] C. Wang and Y. Huang. Self – adaptive harmony search algorithm for optimization. *Expert Systems with Applications*, 37(4):2826 – 2837, 2010.

[18] P. Yadav, R. Kumar, S. Panda, and S. Chang. An intelligent tuned harmony search algorithm for optimisation. *Information Sciences*, 196:47 – 72, 2012.

[19] J. Chen, Q. Pan, and J. Li. Harmony search algorithm with dynamic control parameters. *Applied Mathematics and Computation*, 219(2):592 – 604, 2012.

[20] J. Kalivarapu, S. Jain, and S. Bag. An improved harmony search algorithm with dynamically varying bandwidth. *Engineering Optimization*, 48(7):1091 – 1108, 2016.

[21] M. Mahdavi, M. Fesanghary, and E. Damangir. An improved harmony search algorithm for solving optimization problems. *Applied Mathematics and Computation*, 188(2):1567 – 1579, 2007.

[22] F. Fernandez, M. Tomassini, and L. Vanneschi. Saving computational effort in genetic programming by means of plagues. In *Proceedings of the 2003 Congress on Evolutionary Computation (CEC'03)*, page 2042 – 2049, Canberra, Australia, 2003.

[23] F. de Vega, E. Cantú–Paz, J. López, and T. Manzano. Saving resources with plagues in genetic algorithms. In X. Yao et al., editor, *Parallel Problem Solving from Nature — PPSN VIII, Vol. 3242: Lecture Notes in Computer Science*, page 272 – 281. Springer – Verlag, Berlín, Germany, 2004.

[24] M. Fesanghary, M. Mahdavi, M. Minary-Jolandan, and Y. Alizadeh. Hybridizing harmony search algorithm with sequential quadratic programming for engineering optimization problems. *Computer methods in applied mechanics and engineering*, 197(40):3080 – 3091, 2008.

[25] S. Kulluk, L. Ozbakir, and A. Baykasoglu Training neural networks with harmony search algorithms for classification problems. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 25(1):11–19, 2012.

[26] M. Jamil and X. Yang A literature survey of benchmark functions for global optimization problems. *Int. Journal of Mathematical Modelling and Numerical Optimization*, 4(2):150 – 194, 2013.

[27] A. Karegowda, A. Manjunath, and M. Jayaram. Application of Genetic Algorithm Optimized Neural Network Connection Weights for Medical Diagnosis of Pima Indians Diabetes. *International Journal on Soft Computing (IJSC)*, 2(2):15–23, 2011.

[28] T. Jayalakshmi and A. Santhakumaran. Statistical Normalization and Back Propagation for Classification. *International Journal of Computer Theory and Engineering*, 3(1):1793 – 8201, 2011.

[29] H. Faris, I. Aljarah, and S. Mirjalili. Improved monarch butterfly optimization for unconstrained global search and neural network training. *Applied Intelligence*, 48(2):445 – 464, 2018.

[30] X. Li, K. Tang, M. Omidvar, Z. Yang, and K. Qin. Benchmark Functions for the CEC'2013 Special Session and Competition on Large – Scale Global Optimization. *Gene*, 7(33):8–30, 2013.

[31] J. Derrac, S. García, D. Molina, and F. Herrera. A practical tutorial on the use of nonparametric statistical tests as a methodology for comparing evolutionary and swarm intelligence algorithms. *Swarm and Evolutionary Computation*, 1(1):3–18, 2011.

Modeling of the monthly distribution of soil erosion and sediment yield in the Tucutunemo Basin, Venezuela

Samuel Cárdenas[a], Adriana Márquez*,[a], Edilberto Guevara[a], Demetrio Rey[b]

[a]*Center of Hydrological and Environment Research, University of Carabobo, Venezuela.*
[b]*Institute of Mathematics and Compute Applied, University of Carabobo, Venezuela.*

Abstract.- This research deals with the modeling of the monthly distribution of soil erosion and sediment yield in the Tucutunemo basin for the year 2015. The remote sensing technics on Landsat satellite images and ASTER global digital elevation model of a spatial resolution of 30 meters are adapted to use USLE (Universal Soil Loss Equation) and Langebein-Schumm models to estimate the erosion. The monthly precipitation is estimated using the statistical spatial prediction models based on the Ordinary Krigging using the records of 23 precipitation gauges. The J-Bessel model is the best adjustment to the precipitation of 30 minutes. It has been found that the soil erosion and yield sediment occur in the high and middle part of the basin. According the location, the precipitation of 30 minutes occurs in a magnitude from high moderately to high during the rainy season. The applied method contributes to detect the specific areas of sediment accumulation into the basin

Keywords: soil erosion; sediment yield; J-Bessel model.

Modelado de la distribución mensual de la erosión del suelo y la producción de sedimentos en la cuenca de Tucutunemo, Venezuela

Resumen.- Esta investigación tiene como objetivo el modelado de la distribución mensual de la erosión del suelo y la producción de sedimentos en la cuenca de Tucutunemo, para el año 2015. Con la finalidad de estimar la erosión, se adaptaron las técnicas de detección remota en imágenes satelitales de Landsat y el modelo de elevación digital global ASTER con una resolución espacial de 30 metros para utilizar los modelos USLE(*Universal Soil Loss Equation*) y Langebein-Schumm. La precipitación mensual se estima utilizando los modelos estadísticos de predicción espacial, basados en Krigging Ordinario usando los registros de 23 indicadores de precipitación. Para la precipitación de 30 minutos, el modelo J-Bessel es el que presenta mejor ajuste. Se ha encontrado que la erosión del suelo y la producción de sedimentos ocurren en la parte alta y media de la cuenca. Así mismo, las precipitaciones de 30 minutos se producen en una magnitud de moderadamente alta a alta, según la ubicación, durante la temporada de lluvias. El método aplicado contribuye a detectar las áreas específicas de acumulación de sedimentos en la cuenca

Palabras claves: Erosión de suelos; Producción de sedimentos; Modelo J-Bessel.

Received: November 25, 2018
Accepted: February 15, 2019

1. Introduction

Until the end of the 1970s, the soil erosion and sediment yield models were used to estimate the lumped occurrence of these hydrological variables. Because of the development of the computer technology, the geographical information system (GIS) capabilities, and the availability of remote sensing products such as the satellite images and digital elevation models (DEM) to the present, the transition from the lumped models to the distributed models has been possible. The lumped models are characterized by two aspects: 1) they assume spatially homogeneous uniform hillslope, and 2) they are empirically based. Among these models have been found USLE [1], RUSLE [2] and EPIC [3]. The distributed models of soil erosion and sediment yield can be classified according to the flow regimen: 1) steady-state and 2) dynamic state. In the first case, the distributed models of soil erosion and sediment yield have the following

* Correspondence author:
*e-mail:*ammarquez@uc.edu.ve (Adriana Márquez)

characteristics: 1) They are models that adequately represent deposition processes or sedimentation pathways, 2) they are process-based models, 3) they are characterized by the presence of a governing differential equation such as the kinematic wave model. Among these models have been found ANSWER [4], Water Erosion Prediction Project (WEPP) model [5] and the European Soil Erosion Model (EUROSEM) [6]. In the second case, the distributed models of soil erosion and sediment yield have the following characteristics: 1) They are models that adequately represent deposition processes or sedimentation pathways, 2) they are process-based models, 3) they are characterized by the presence of a governing differential equation such as the kinematic wave model and 4) they provide information on peak sediment discharge or the sediment load pattern within a storm. The main model that represents this evolution is the dynamic version of the WEPP known as DWEPP [7].

In recent years, the progress in the GIS tools and the products derived of remote sensing have given as a result the application of the USLE model in the steady-state by estimating the soil erosion from the models evolved from rainfall based erosion prediction, through Soil Conservation Service Curve-Number-based runoff estimations. These USLE applications to estimate the soil erosion precisely on the watershed and basin scale rather at a field scale have been implemented by [8, 9]. The DEM allows to use the terrain elevations to estimate the terrain slope with a spatial resolution that can be adjusted to the field practices, which influences on the topographical factor. The satellite images allow to apply classification techniques to estimate the land use and land cover (LULC) in the study area, which influences on the crop management factor (C), the conservation practice factor (P) and the curve number (CN). This study is carried out on the Tucutunemo river basin, the aims are: 1) to apply the empirical models to estimate the soil erosion and the sediment yield, such as USLE and Langbeing-Schumm model, 2) to determine the areas associated to the source for soil particle detaching and sediment yield.

2. Study area

The study area is the Tucutunemo river basin located in the Aragua State at the central region of Venezuela (Figure 1). The basin area is limited by the following coordinates: 67°19'00"W, 67°29'00"W, 10°02'00"N, 10°08'30". The length of the main stream of the Tuctunemo river is of 27 km. The terrain slope varies as follows: 0-15% (41 km^2, 37%), 15-33% (38 km^2, 35%), 33-54% (25 km^2, 22%), 54->153% (7km^2, 6%). Most part of terrain slope can be classified as of mean to high varying in a range between 5 and 20% [10]. The total area of basin is 110 km^2.

3. Methods

3.1. Estimation of the soil erosion

The soil erosion is estimated using the Universal Soil Loss Equation (USLE) model developed by [1] following the process shown in the Figure 2. The equation (1) estimates A, the average annual soil erosion per unit area (t/ha) from six independent factors: a) R is rainfall erosivity factor (MJ.mm/ ha.h); b) K is the soil erodibility factor (Mg.h/MJ.mm) c) LS is the topographical factor integrated by L, length factor and S, the slope steepness factor; d) C is the crop management factor and e) P is the conservation practice factor.

$$A = R \cdot K \cdot L \cdot S \cdot C \cdot P. \tag{1}$$

a) **Rainfall erosivity factor (R):** the R factor (Figure 3) for n number of periods is calculated using total kinetic energy of a storm (E) for k number of such type of periods using the following equations (2),(3) and (4):

$$E = \sum_{i=1}^{k} E_i, \tag{2}$$

$$EI_{30} = E \cdot I_{30}, \tag{3}$$

$$R = \sum_{l=1}^{n} \left[\sum_{j=1}^{m} (EI_{30})_j \right]. \tag{4}$$

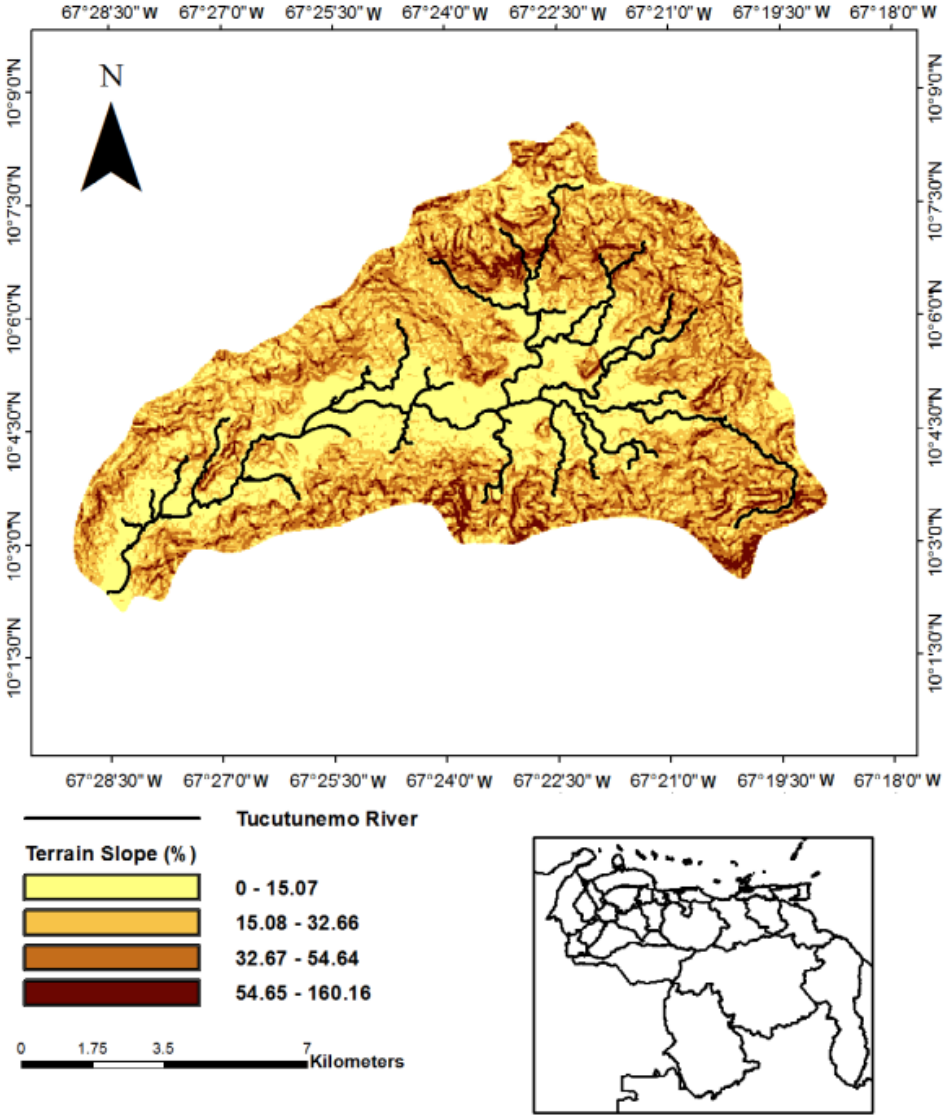


Figure 1: Location of Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela.

Where, I_{30} is the highest rainfall intensity in any 30 minutes duration (mm/h); EI_{30} is the rainfall erosivity index for storm j; m is the number of storms in n number of periods; R is rainfall erosivity factor (MJ.mm/ha.h) for n number of periods. The kinetic energy for the rainfall periods having constant intensity is estimated using the equation (5) [1]:

$$\begin{cases} E_i = P_i \left(0,119 + 0,0873 \log_{10} I_i\right), \\ \textit{if } I_i < 76\vee \\ E_i = P_i \left(0.0.283\right), \textit{ if } I_i > 76\vee \end{cases} \quad (5)$$

Where, E_i is the kinetic energy per area unit (MJ/ha); P_i is the depth of rainfall (mm) and I_i is the intensity of rainfall (mm/h) for a rainfall periods having constant intensity.

The rainfall data is acquired from the records each 5 minutes obtained from station network of 24 rainfall gauges operated in real time by the National Institute of Meteorology and Hydrology (Table 1). The rainfall is accumulated from sequencing periods each 5 minutes to a total of 30 minutes. The selected storm event corresponding to duration of 30 minutes is the maximum total precipitation occurred into each month for 2015.

The models of statistical spatial prediction (SSPM) are applied for predicting the precip-

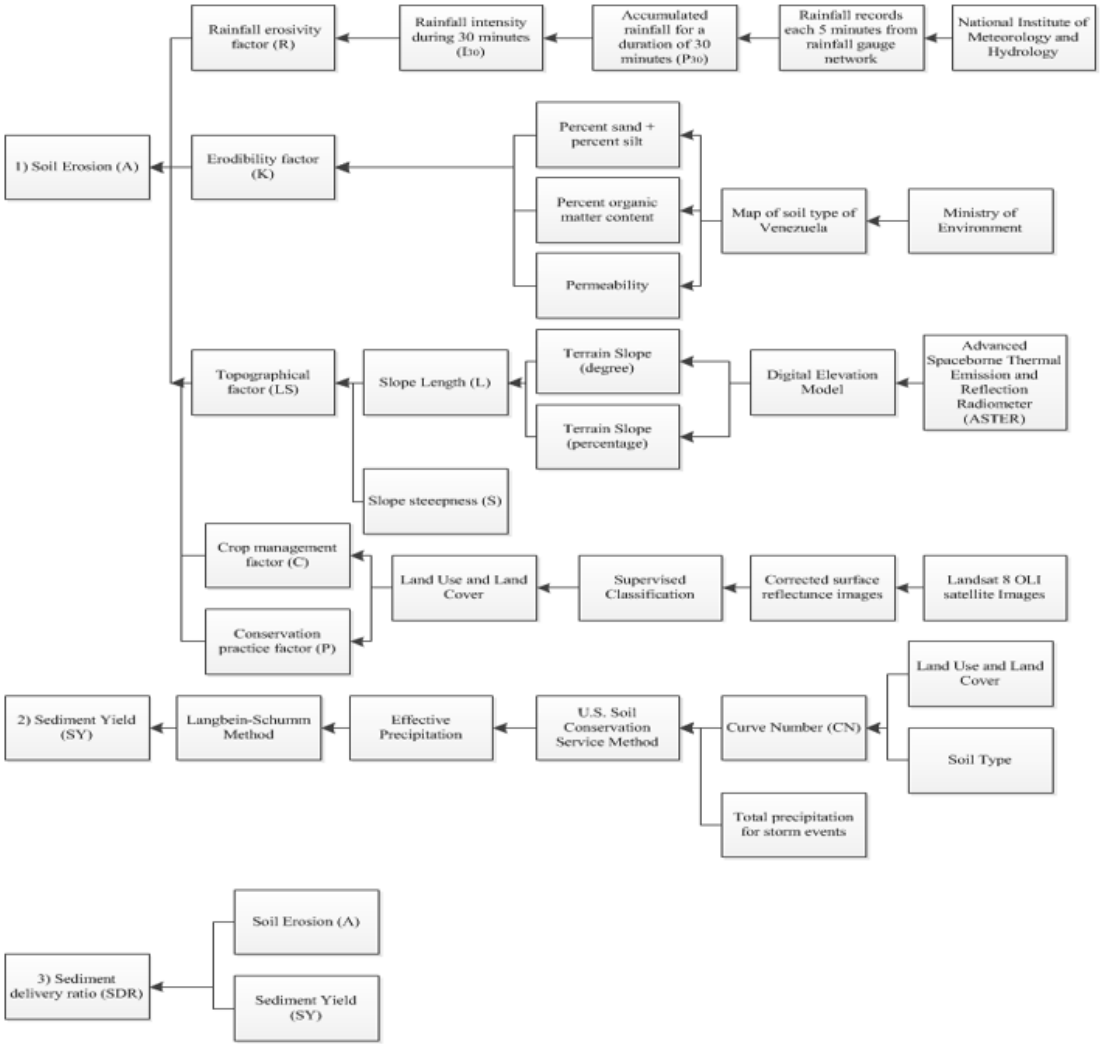


Figure 2: The process of estimating hydrologic variables in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela: 1) Soil erosion (A), 2) Sediment yield (SY), 3) Sediment delivery ratio (SDR).

itation; using the values of the target variable (z) at some new location s_0, being a set of observations of a target variable z denoted as $z(s_1),z(s_2),\ldots,z(s_n)$, where $s_i=(x_i,y_i)$ is a location and x_i and y_i are the coordinates in geographical space and n is the number of observations. The precipitation values represent the target variable. The geographical domain of interest (area, land surface, object) can be denoted as A, represented by the Tucutunemo river basin. It defines inputs, outputs and the computational procedure to derive outputs based on the given inputs: $\widehat{Z}(s_0)= E\{Z/z(s_i),q_k(s_0),\gamma(h),s \epsilon A\}$.

Where $z(s_i)$ is the input point dataset, $q_k(s_0)$ is the list of deterministic predictors and $\gamma(h)$ is the covariance model defining the spatial autocorrelation structure. The type of SSPM used is the statistical model called Ordinary Krigging (OK), whose technique was developed by [11]. The predictions are based on the model refered by the equation (6):

$$Z(s) = \mu + \varepsilon'(s). \quad (6)$$

Where μ is the constant stationary function (global mean) and ε'(s) is the spatially correlated stochastic part of variation. The predictions are made as in [12] introduced to the analysis of point data is the derivation

Figure 3: Monthly rainfall erosivity factor (R) corresponding to the Tucutunemo river basin, Aragua State, Venezuela, during 2015

and plotting of the so-called semivariances — differences between the neighbouring values following the equation (7):

$$\gamma(h) = 1/2E\left[(z(s_i) - z(s_{i+h}))^2\right]. \quad (7)$$

Where z (s_i) is the value of target variable at some sampled location and z(s_{i+h}) is the

Table 1: Rainfall stations in the Tucutunemo river basin.

Identification	Universal Trasversal Mercator (UTM) Zone 19 North	
	X	Y
Maracay	647852	1133364
San juan de los morros	682730	1096657
Guigue	616848	1124032
Barquisimeto	465302	1112800
Acarigua	474393	1055668
Central	720643	1172466
Cumana	370486	1155409
Maturin	479892	1077777
Porlamar	394363	1206934
El vigia	208341	955328
Guanare	419398	996776
Guasdualito	301257	799936
Valera	349492	1018357
Barinas	366124	952685
Valencia-oficina	608178	1131078
Pto cabello base naval	608490	1159760
Campo carabobo	592724	1106863
San diego	616988	1138671
Vigirima	622892	1135723
Hda el manglar	613822	1154779
Agua blanca	626026	1110365
Vivero belen	643956	1105246
Planta de potabilizacion	619290	1112277

value of the neighbor at distance s_{i+h}. The semivariances versus their distances produce a standard experimental variogram. From the experimental variogram, it can be fitted using some of the authorized variogram models, such as linear, spherical, exponential, circular, Gaussian, Bessel, power and similar [13]. The results generated from the application of SSPM for the precipitation data of 30 minutes are shown in Figure 4. The rest of maps are obtained by using the raster calculator tool contained in the menu of spatial analyst tools into the ArcToolbox as a part of menu of available options in the Geographic Information System (GIS) software identified as ArcGIS V10.0.

b) **Soil erodibility factor (K):** the K factor (Figure 5) is the rate of soil erosion per unit of rainfall erosivity index for a specified soil. The K factor was calculated using the following regression equation (8) presented by [14]:

$$K = 2,8 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,14} (12 - a) + \\ + 4,3 \cdot 10^{-3} (b - 2) + 3,3 \cdot 10^{-3} (c - 3) . \quad (8)$$

Where, K: soil erodibility factor (Mg.h/MJ.mm); M: particle size parameter (percent silt + percent very fine sand); a: percent organic matter content; b: soil structure code; c: soil profile permeability class. The parameters for the K factor estimating are derived from the Venezuela soil national map created by the Ministry of Environment and available from the website of the Geographic Institute of Venezuela, Simon Bolivar. The extraction of soil type for the Tucutunemo river basin is made using the tool of extraction by mask in ArcGIS 10.0 (Figure 5). Two soil types are found in the Tucutunemo river basin, which are inceptisols (87,75 km^2, 74%) and mollisols (31,2 km^2, 26%) (Figure 5a). Once the soil type is defined, the a and b parameters are mainly obtained from [15]. The average of organic carbon amount in the different depths of profiles in inceptisols order is found varying between 1,1 and 1,44% for a soil depth from 0 to 15 cm [16]. The particle size distribution of inceptisols soil for a depth from 0 to 24 cm determined by Voncir et al.[17], is: sand: 70,45%, silt: 15,06%, clay: 14,49%.The average organic matter amount and average texture for a mollisols soil type are determined by [17, 18], as follows: organic matter: 26 g/kg (2,71%), sand: 120 g/kg (12,5%), silt: 577 g/kg (60,16%), clay: 236 g/kg (24,6%). The percent sand + silt contents and percent organic matter content are shown in Figures 5(b) and Figure 5(c), respectively. For inceptisols and mollisols soils according to the particle size distribution, the permeabilities are 10 m/d and 1 m/d, the medium particle sizes are 0,5 and 0,1 mm, respectively [19]. These parameters a and b to determine the K factor in equation (8) are selected from Table 2 and Table 3. The result of erodibility factor is shown in the Figure 5f.

c) **Topographical factor (LS):** The topography factors such as: slope length (L) and slope

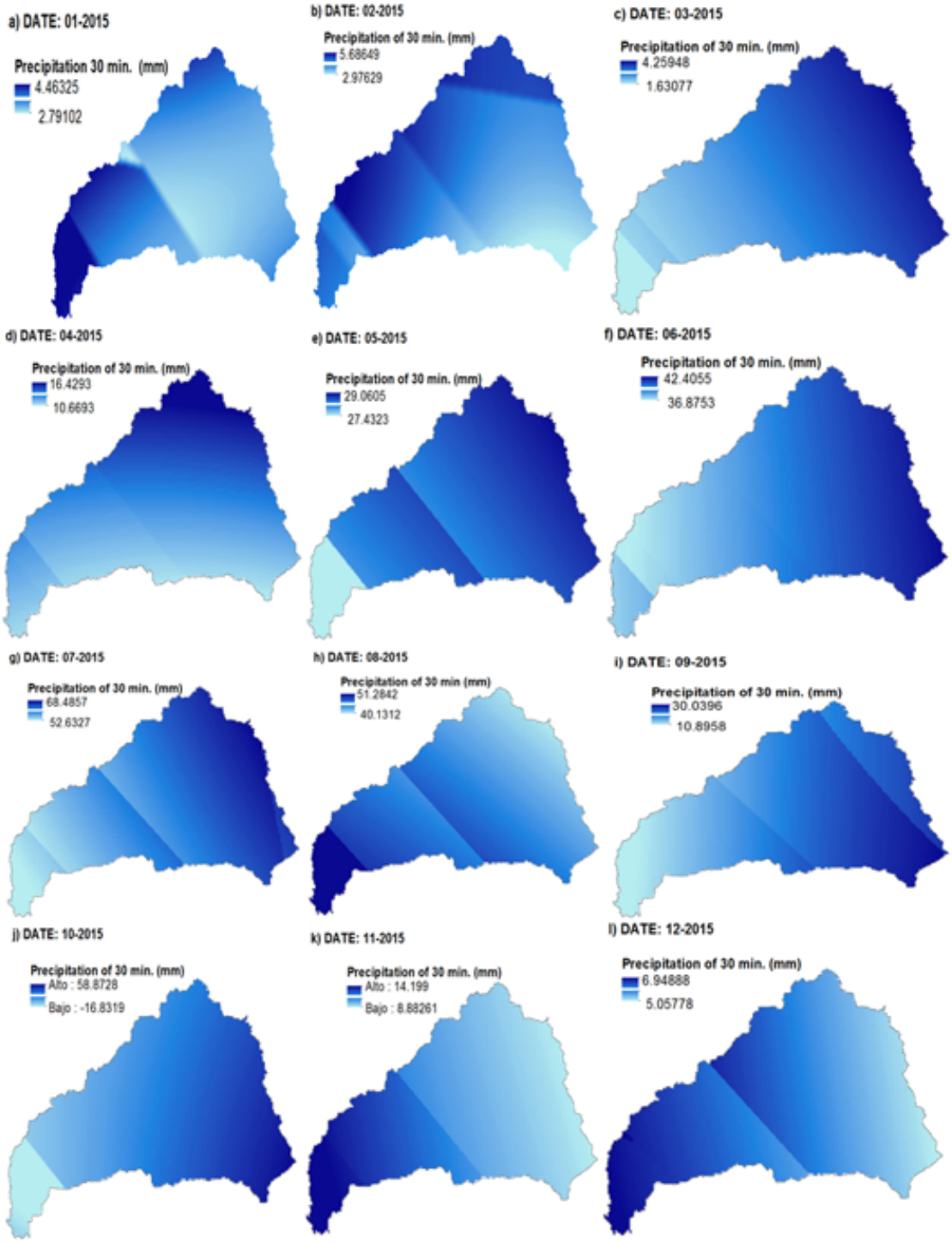


Figure 4: Monthly precipitation measured during 30 minutes corresponding to the Tucutunemo river basin, Aragua State, Venezuela, during 2015

steepness (S) (Figure 6) are calculated using the following equations:

L factor:

It is calculated based on the relationship developed by [1] according the equation (9):

$$L = \left(\frac{\lambda}{22,3}\right)^{m}. \quad (9)$$

Where, λ is field slope length (m); m is the dimensionless exponent that depends on slope,

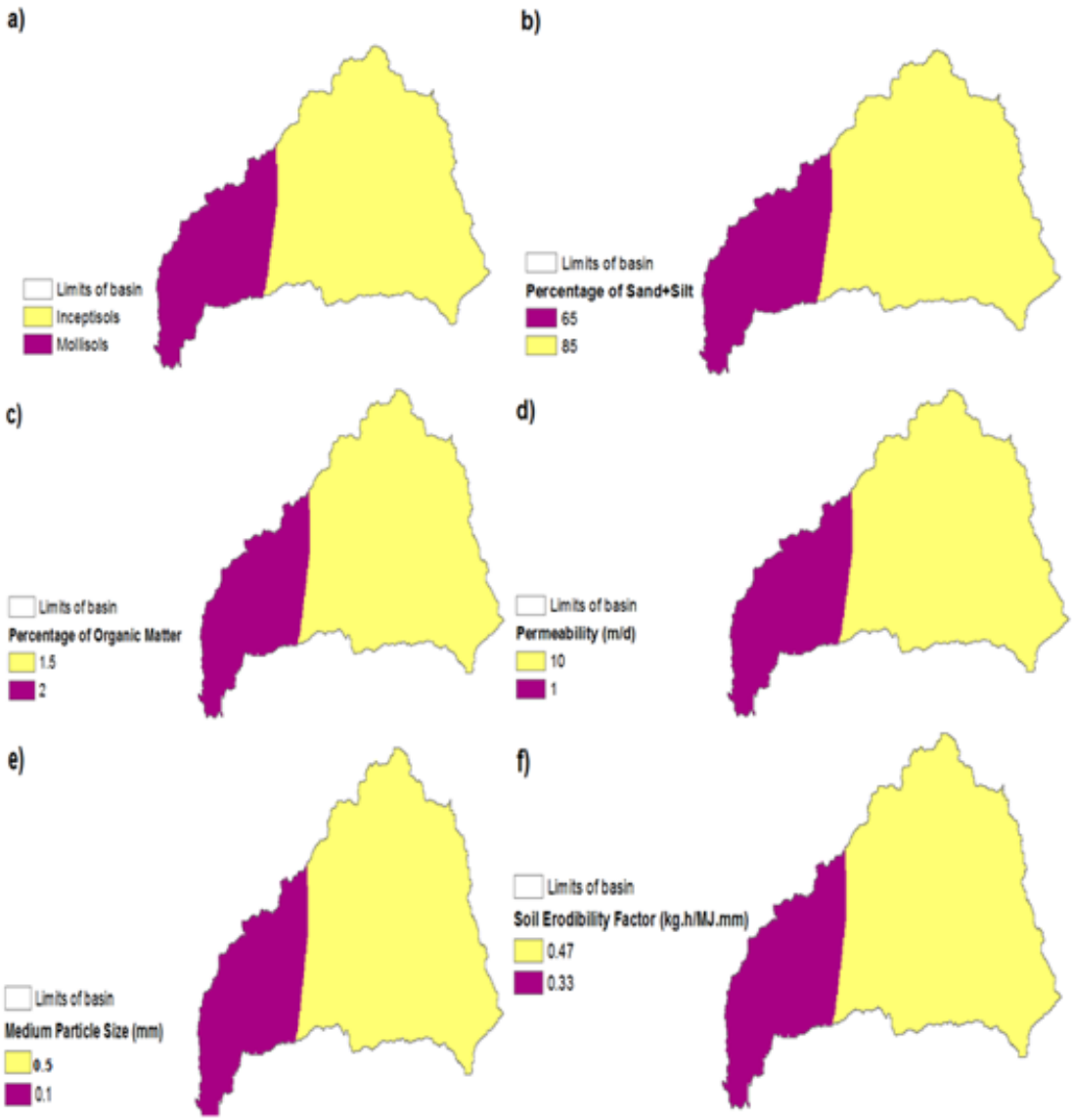


Figure 5: Physical parameters that influence the soil erodibility factor in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

Table 2: Structure code for different types of soil.

Code	Structure	Particle size (mm)
1	Very fine granular	<1
2	Fine granular	1-2
3	Medium or coarse granular	2-10
4	Blocky, platy or massive	>10

Table 3: Structure code for different types of soil.

Code	Description	Permeability rate (mm/h)
1	Rapid	>130
2	Moderate to rapid	60-130
3	Moderate	20-60
4	Slow to Moderate	5-20
5	Slow	1-5
6	Very slow	<1

being 0,5 if slope > 5%, 0,4 if slope < 5% and > 3%, 0,3 if slope ≤ 3% and > 1%, 0,2 if slope ≤ 1%. The field slope length (λ) is adjusted in the map of digital elevation model to grid size of 100 m based on the recommendation made

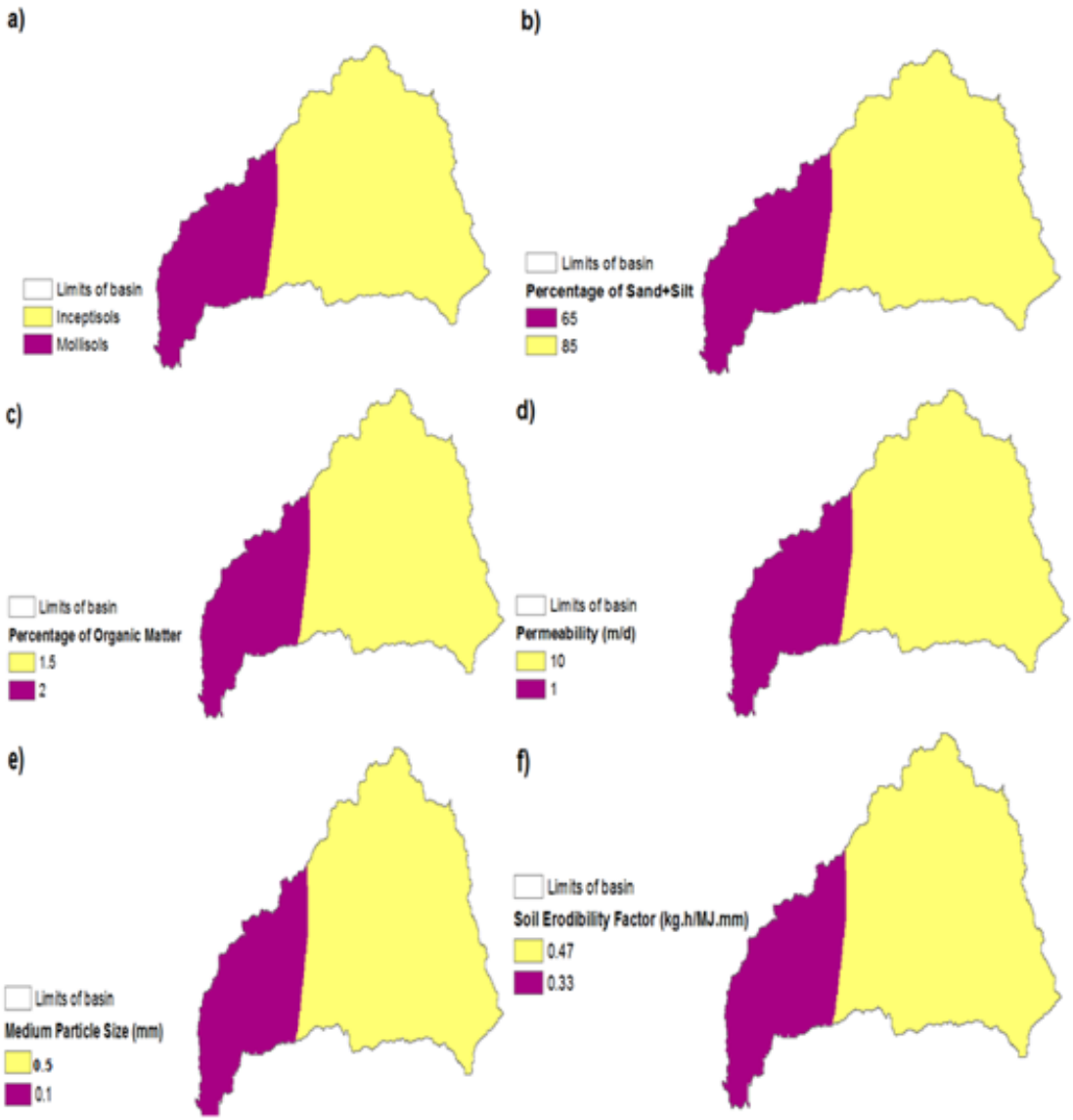


Figure 6: Physical parameters that influence the topographical factor in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015: a) Terrain elevation (masl), b) Terrain slope (degree), c) Terrain slope (%), d) topographical factor (LS).

by previous researchers [9]. This adjustment of grid size is achieved by applying a raster resampling technique contained in ArcGIS 10.0, and applied on a digital elevation model (DEM). The gridded data is derived by ASTER (Advance Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer) Global DEM as one of the product generated by the METI and NASA agencies (Figure 6a). This DEM is downloaded from the web site: `https://earthexplorer.usgs.gov/`. The entity identification is ASTGDEMV2_0N10W068, the acquisition date is 2011/10/17, the resolution is 1 arc-second, the sensor type is GDEM, the ellipsoid is WGS84 and the unit is degree. The map of parameter m is generated by applying the condition on the slope map in the raster calculator tool of ArcGIS 10.0. The percent slope map is obtained from the surface tool in GIS software (Figure 6c), which requires to introduce a digital elevation model (DEM).

S factor:

It is estimated using the equation (10) having length of the slope higher than 4 m [20].

$$\begin{cases} S = 10,8 \cdot sin(\theta) + 0,03, for\ slope < 9\%, \\ S = 16,8 \cdot sin(\theta) - 0,05, for\ slope > 9\%. \end{cases} \quad (10)$$

Where, θ represents angle of the slope (degrees). The degree slope map is obtained from the surface tool in GIS software using ASTER GDEM (Figure 6b). The (LS) topographical factor map is obtained by the product of slope length (L) and slope steepness (S), and is shown in the Figure (6d).

d) **Crop management factor (C):** the C factor (Figure 7) depends on the land use and land cover (LULC) shown in Figure 8. The map of land use and land cover is obtained by using the maximum likelihood algorithm into the supervised classification tool into ENVI v.4.7 software applied on the of surface reflectance image of Landsat 8 OLI satellite. The satellite images are acquired from the Landsat Collection Level-2, which is based on the surface reflectance (Figure 9). The images have been downloaded from the web site: `https://earthexplorer.usgs.gov/`. The selected satellite was Landsat 8 Operational Land Imager (L8 OLI). The scene is identified under the world reference system according to the following raw and path: 004, 053, respectively. The criterion for selecting of the Landsat images is the lowest coverage of clouds, aerosols and haze. The clouds and their associated shadows, aerosols and haze obstruct the ground view; causing atypical values in the reflectance observations through time. This can lead to confusion of the land use and land cover (LULC) change detection and the analysis of the reflectance trends (Figure 8).
The dependence of the cloud free images restricts the sampling opportunities to the dry season in the tropics [21]. Images affected by clouds, aerosols and haze often contain a large number of free pixels that can be used. The image represents the LULC condition during the dry and rainy season. In Venezuela, the dry period begins in November or December and ends in April or May while the rainy season begins in April or May and ends in November or December [22]. The image characteristics acquired according to the satellite are identified as follows (Table 4): a) the scene identification code: LC80040532015008LGN01, b) the acquisition date: 2015-01-08, c) the cloud coverage:23,98, d) the image quality: 9, e) the angle of sun azimuth: 140,83164216 and f) the angle of sun elevation: 48,15079950. The parameters of map projection according to the United State Geological Survey (USGS) are: a) Projection: Universal Transverse Mercator (UTM), b) Datum: World Geodetic System 1984 (WGS84), c) UTM Zone: 19 N and e) Resample Method: Cubic Convolution.

e) **Conservation practice factor (P):** the P factor (Figure 10) depends on the land use and land cover (LULC) shown in Figure 8.

3.2. Estimation of sediment yield

The sediment yield (SY) is estimated using the Langbeing-Schumm model following the method shown in the Figure 2. This method is also used in watersheds that only have information on effective precipitation. The production of sediments per unit area is estimated according the equation (11) [10]:

$$SY = \frac{10P_e^{2,33}}{1 + 0,0007P_e^{3,33}}. \quad (11)$$

Where, q_s (ton/mile^2), P_e is the effective annual precipitation in inches, can be calculated according to the method of the United States Soil Conservation Service (US-SCS). The US-SCS method requires information on the classification of soils, land use, treatment or practice and the hydrological condition to determine the Curve Number (CN). From the curve number, the storage of water in the soil (S) and the effective precipitation are estimated. The curve number for the wet soil condition (CN III) is shown in Figure 12. The effective precipitation and the sediment yield in the Tucutunemo river are shown in Figure 13 and Figure 14.

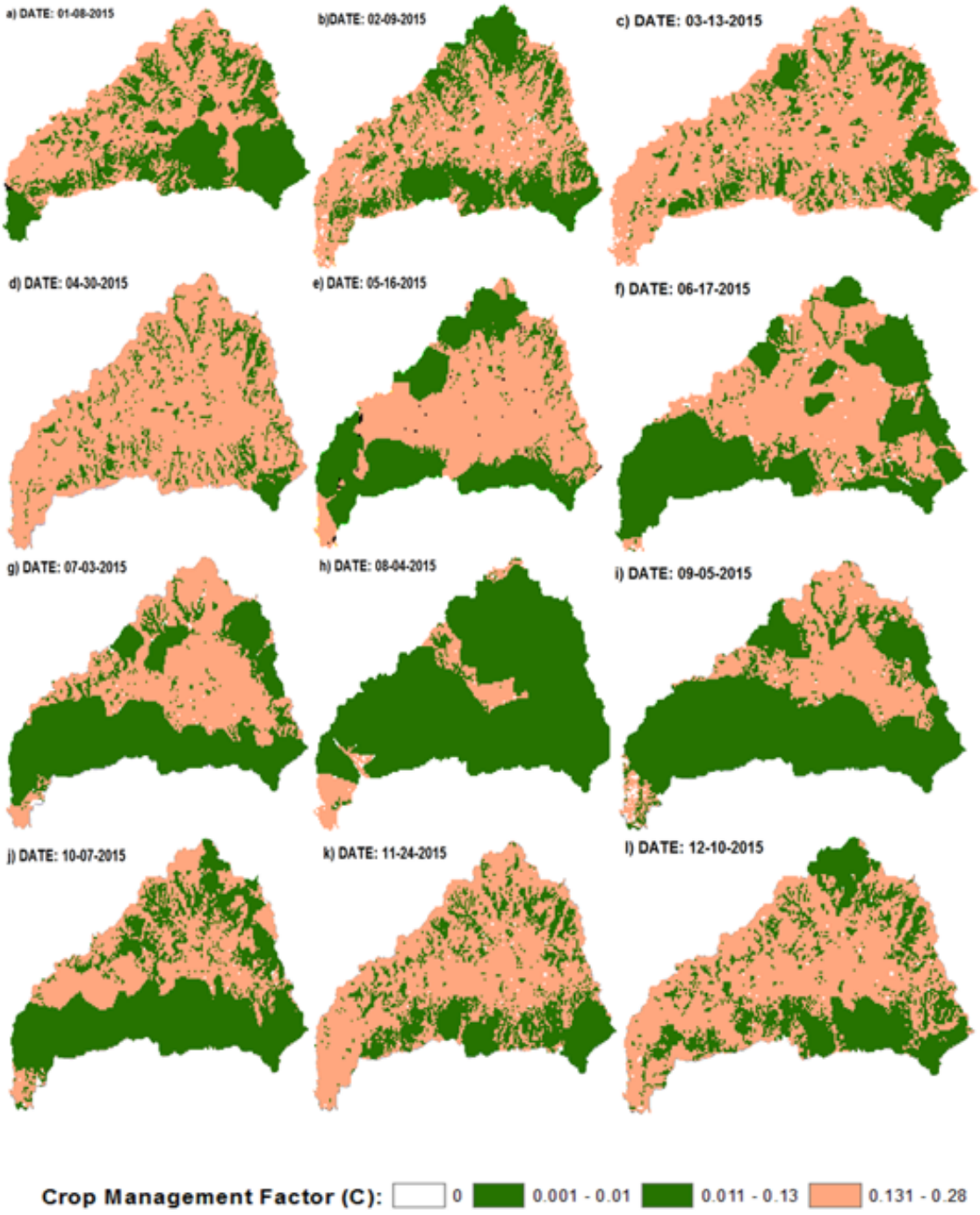


Figure 7: Crop management factor (C) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

3.3. Sediment delivery ratio (SDR)

The SDR is a fraction of the eroded soil from the source area transporting to the sink area with surface flow. The equation (12) is a mathematical formulation for estimating SDR, where SY represents the observed sediment yield at the outlet of the watershed and A represents the estimated average annual soil erosion using USLE for the same watershed [23]:

$$SDR = \frac{SY}{A}. \tag{12}$$

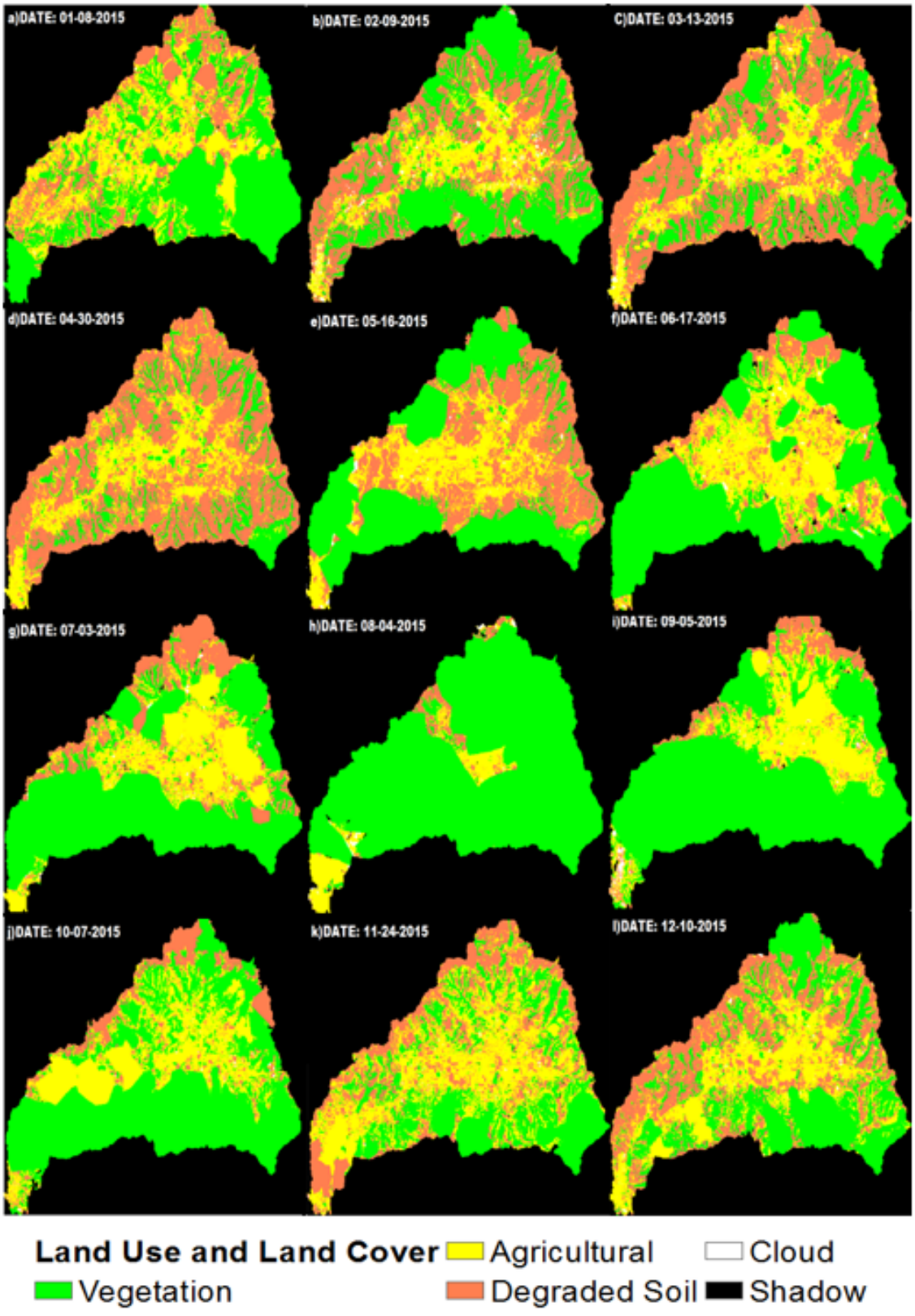


Figure 8: Monthly Land use and land cover corresponding to the Tucutunemo river basin, Aragua State, Venezuela, during 2015

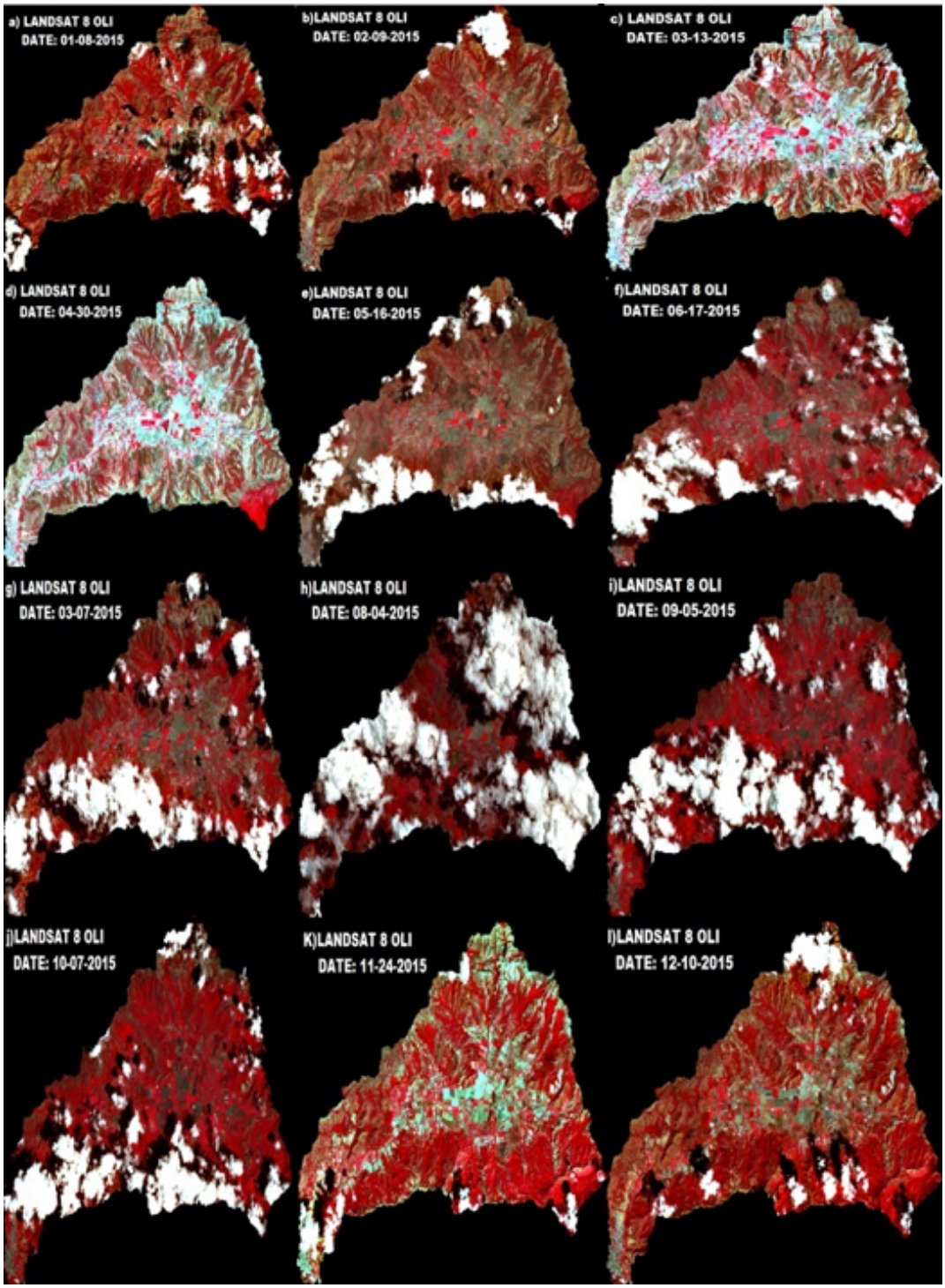


Figure 9: Landsat satellite monthly images corresponding to the Tucutunemo river basin, Aragua State, Venezuela, during 2015.

3.4. Geostatistical modeling of annual soil erosion and annual sediment yield

The type of statistical spatial prediction model used is the statistical model called Ordinary Krigging (OK), whose technique was developed by [11].

Table 4: Images of Landsat 8 OLI satellite.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
LC80040532015008LGN01	2015-01-08	23,98	7	140,83164216	48,15079950
LC80040532015040LGN01	2015-02-09	15,00	8,66	130,27865461	52,04329093
LC80040532015072LGN01	2015-03-13	34,78	9	113,66554010	59,30694516
LC80040532015120LGN01	2015-04-30	7,53	9	76,58961361	65,18667019
LC80040532015136LGN01	2015-05-16	45,04	7	66,57532548	64,42909368
LC80040532015168LGN01	2015-06-17	53,52	7	58,47092498	62,01125773
LC80040532015184LGN01	2015-07-03	25,12	9	59,91182760	61,50572841
LC80040532015216LGN01	2015-08-04	35,90	9	71,91635868	62,81459372
LC80040532015248LGN01	2015-09-05	24,10	9	95,64722616	64,90714235
LC80040532015280LGN01	2015-10-07	14,65	9	124,07891462	62,74979513
LC80040532015328LGN01	2015-11-24	7,88	9	144,78160997	52,42420107
LC80040532015344LGN01	2015-12-10	12,71	9	145,27981631	49,69824493

(1) the scene identification code, (2) the acquisition date, (3) the cloud coverage, (4) the image quality, (5) the angle of solar azimuth and (6) the angle of solar zenith.

4. Results

4.1. Results of estimation of the soil erosion

The results of monthly soil erosion maps and its factors during 2015 are shown in Figures 3 to 11.

a) Results of rainfall erosivity factor (R) (Figure 3), the main variable to estimate the rainfall erosivity factor is the precipitation of 30 minutes. The results for the precipitation of 30 minutes from January to December 2015 are shown in Figure 4. The precipitation of 30 minutes in the dry months is similar varying between 1,63 mm and 14,19 mm (Figures 4a, 4b, 4c, 4k and 4l). The precipitation of 30 minutes varies between 10,67 and 68 mm in the rainy months (Figures 4d-4h). The statistical spatial prediction model (SSPM) of monthly precipitation is the J-Bessel function. This function is fitted to the observed precipitation with a gradient that varies between 0,4 and 0,75 (Table 5). The equation is identified by the following coefficients in a general structure: a·Nugget+b·(J-Bessel(c, d)). The values of coefficients vary as follows (Table 5): a: between 0 and 119,36, b: between 14,152 and 492,47, c: between 31797 and 558150, d: between 0,01 and 1,9944. The coefficient a is associated with the no spatial correlation. The coefficient b is associated with C_0+ C_1 term, which is the sill variation. The coefficient c represents the maximum distance between stations of neighbor precipitation observations. The coefficient d represents the parameter of the J-Bessel function. There is pattern in the SPPMs for the dry season, associated with the first months of the each year. In all cases, the semivariances are smaller at shorter distance and then they stabilize at some distance. The results for the rainfall erosivity factor (R) from January to December 2015 are shown in Figure 3. The rainfall erosivity factor in the dry months varies between 0,93 and 19,79 MJ.mm/ha.h (Figures 3a, 3b, 3c, 3k and 3l). The R factor varies between 15,46 and 447,43 MJ·mm/ha·h in the rainy months (Figures 3d-3h). During the dry season, the precipitation of 30 minutes and R factor are higher in the middle and low regions of Tucutunemo basin.

During the rainy season, the precipitation of 30 minutes and R factor are higher in the high and middle regions of Tucutunemo basin.

b) Results of erodibility factor (K) the erodibility factor is estimated by physical parameters which are indicated in the Figure 5. The soil type consists of two classes (Figure 5a): inceptisols and mollisols. Inceptisols comprise the most part of area of Tucutunemo river basin reaching a 74% of total area, from the high to the middle part of basin. Inceptisols and Mollisols are a soil order in USDA soil taxonomy. According to the [15], the central concept of Inceptisols is that of soils of humid and subhumid regions that have altered horizons that have lost bases or iron and aluminum but retain some weatherable

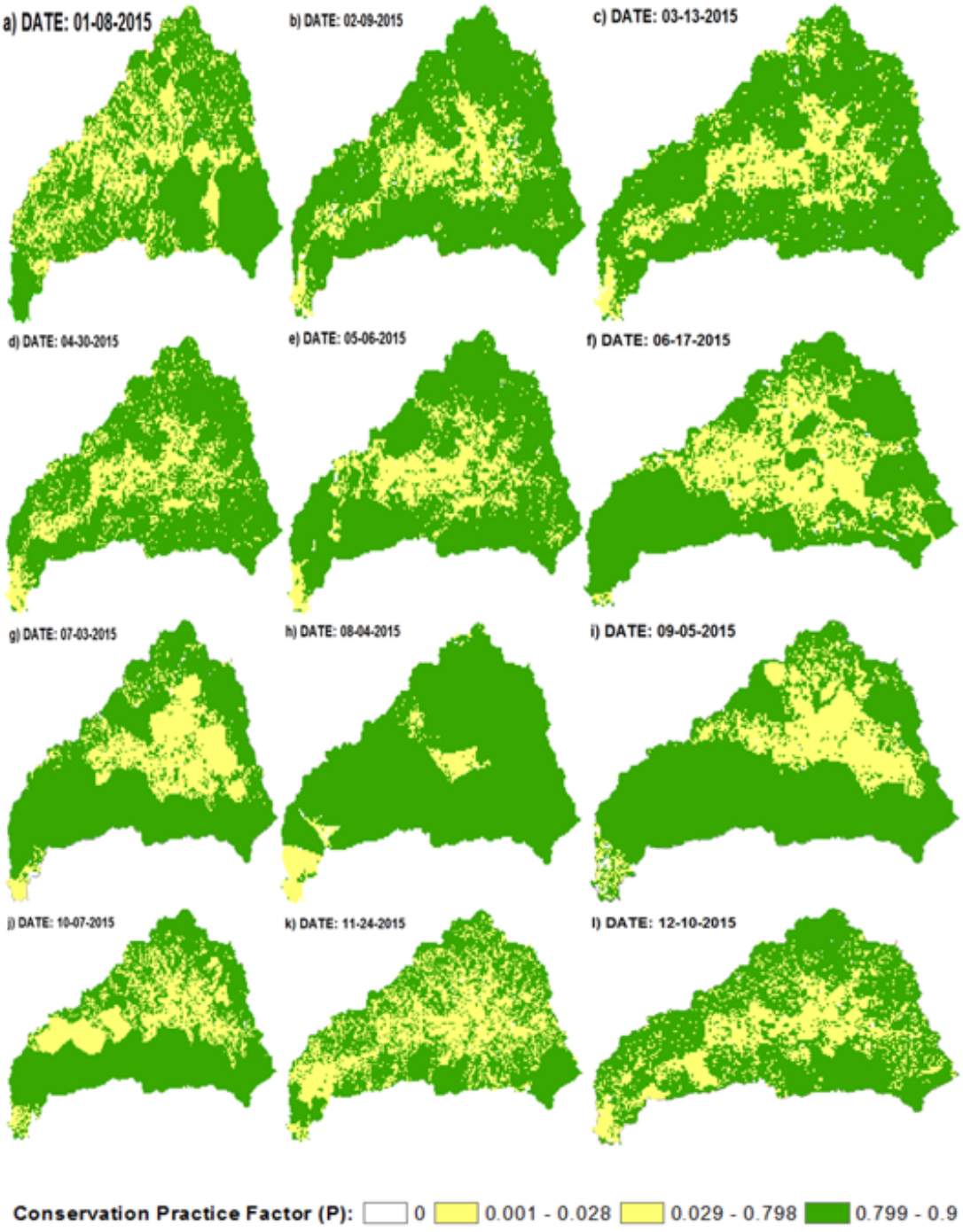


Figure 10: Conservation practice factor (P) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

minerals. They do not have an illuvial horizon enriched with either silicate clay or with an amorphous mixture of aluminum and organic carbon. Mollisols comprise 36% of total area of Tucutunemo river basin, in the low part of basin, near to the Valencia Lake. This is the zone where it is developed the agricultural activity. According to the [15], the central concept of Mollisols is that of soils that have a dark colored surface horizon and are base rich. Nearly all

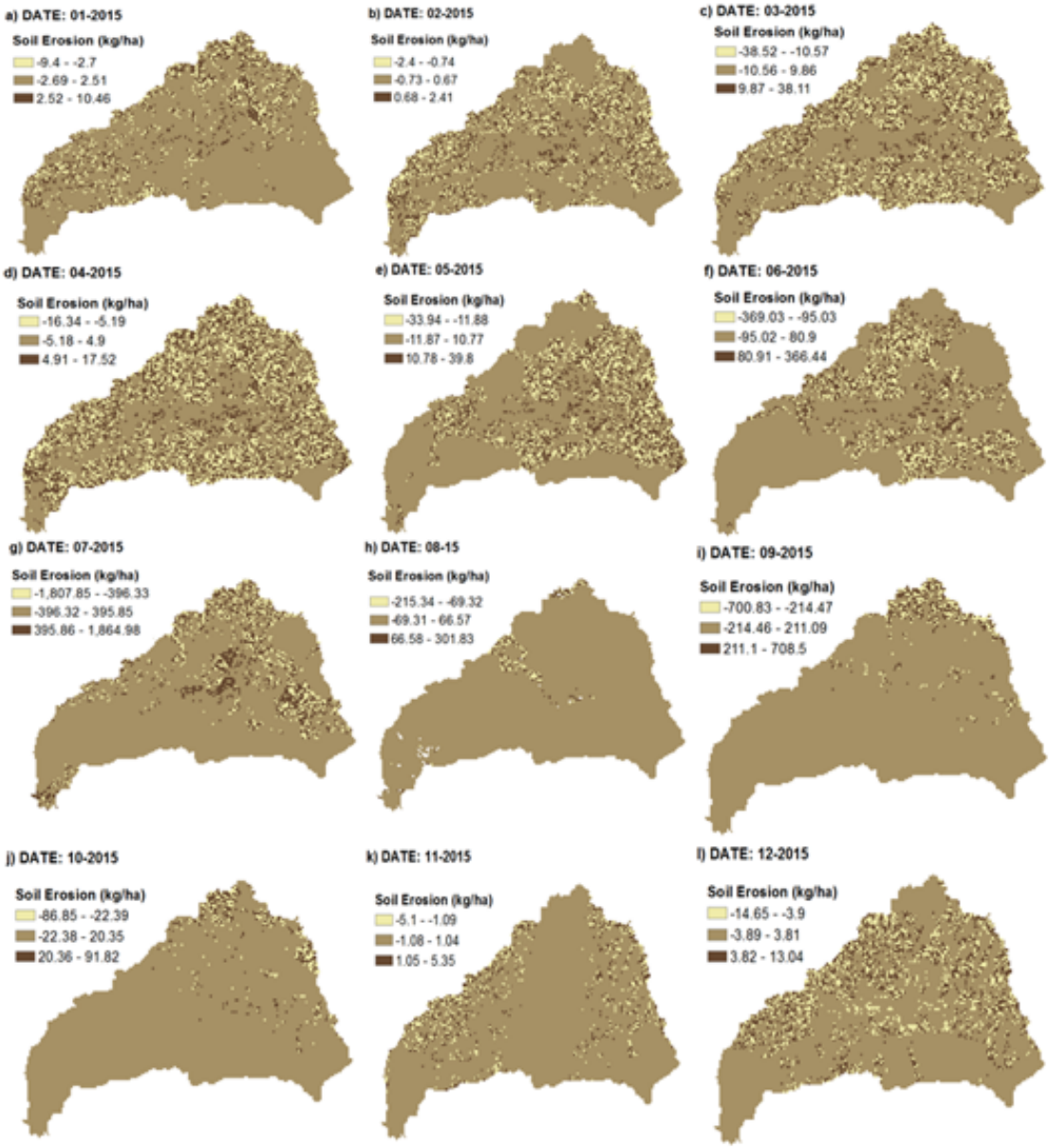


Figure 11: Soil erosion (A) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

have a mollic epipedon. Many also have an argillic or natric horizon or a calcic horizon. A few have an albic horizon. Some also have a duripan or a petrocalic horizon. The Inceptisols and Mollisols contain 85% and 65% of silt and sand, 1,5 and 2% of organic matter, 10 and 1 m/d of permeability, 0,5 and 0,1 of medium particle size, respectively. These physical parameters allow to estimate the erodibility factor for a Inceptisol and Mollisol soil as 0,47 and 0,33 kg·h/MJ·mm.

c) Results of topographical factor (LS): The topographical factor is represented by the terrain elevation and the terrain slope. The spatial distribution of the terrain elevations, slopes, and topographical factor varies between (Figure 6a, 6b, 6c): 1) 503 and 704 masl, 0 and 12%, -35 and 28,3 (38,65 km^2, 32,5%), 2) 704 and 902 masl, 12 and 25%, -18,3 and 2,73 (38,65 km^2, 32,5%), 3) 902 and 1124 masl, 26 and 42 %, 2,74 and 21,85 (32,93 km^2, 27,7%), 4) 1124 and 1687 masl, 42 and 94 %, 21,86 and 45,42 (8,44 km^2, 7,09%). The agricultural activity is developed under the first condition.

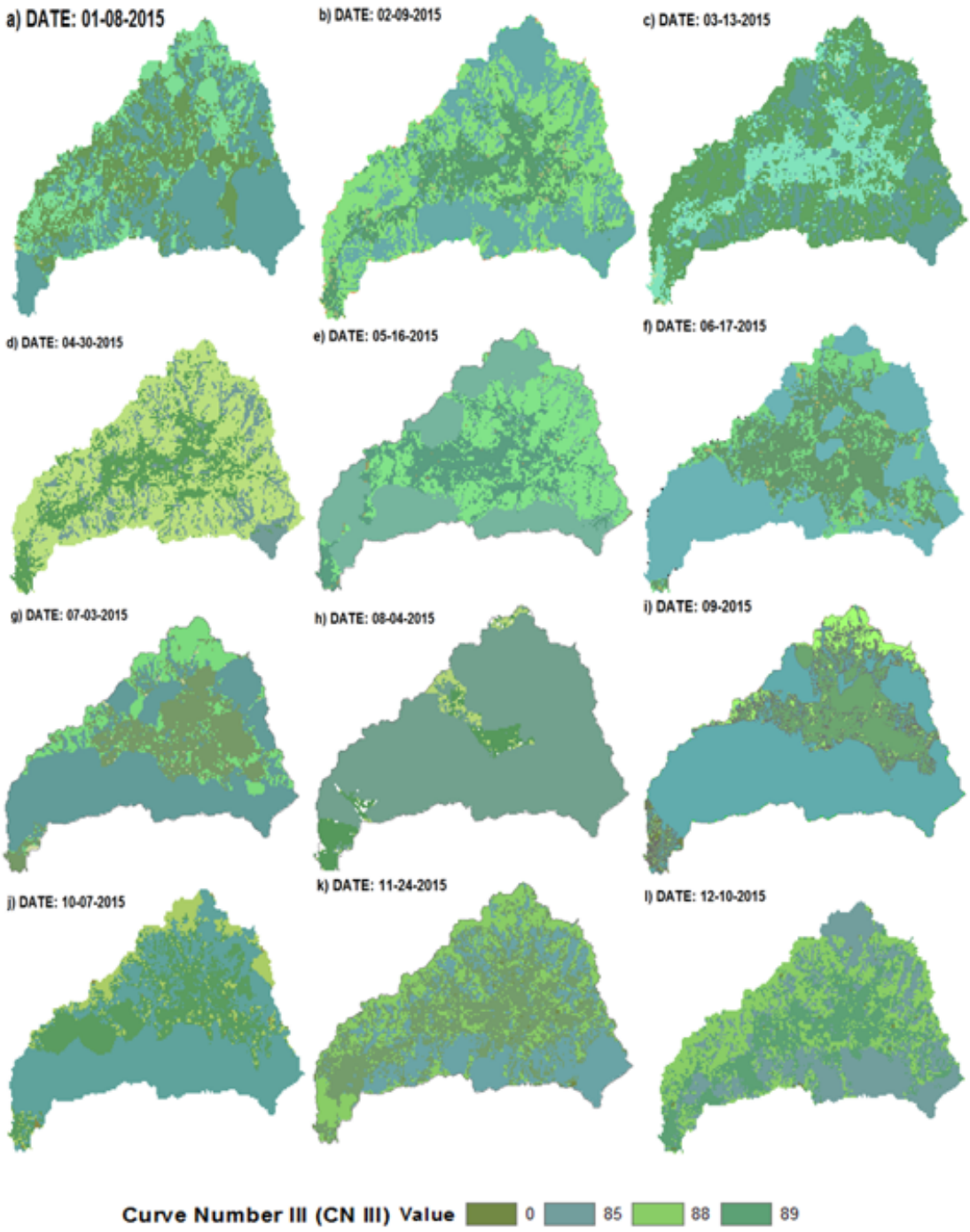


Figure 12: Curve Number (CN III) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

d) Results of crop management factor (C) the results of C factor require los results obtained on the land cover and land use derived from Landsat 8 OLI satellite images. These images are shown in Figure 7, where the Tucutunemo river basin is represented from January to December for 2015. The images are shown in false color using the combination of the spectral bands: 5, 4 and 3. The red color is representing the vegetation coverage, which is the most part of the area. Toward the central region of the basin in brightness tone is observed the agricultural uses, which represents the main activity in the Tucutunemo river basin. The

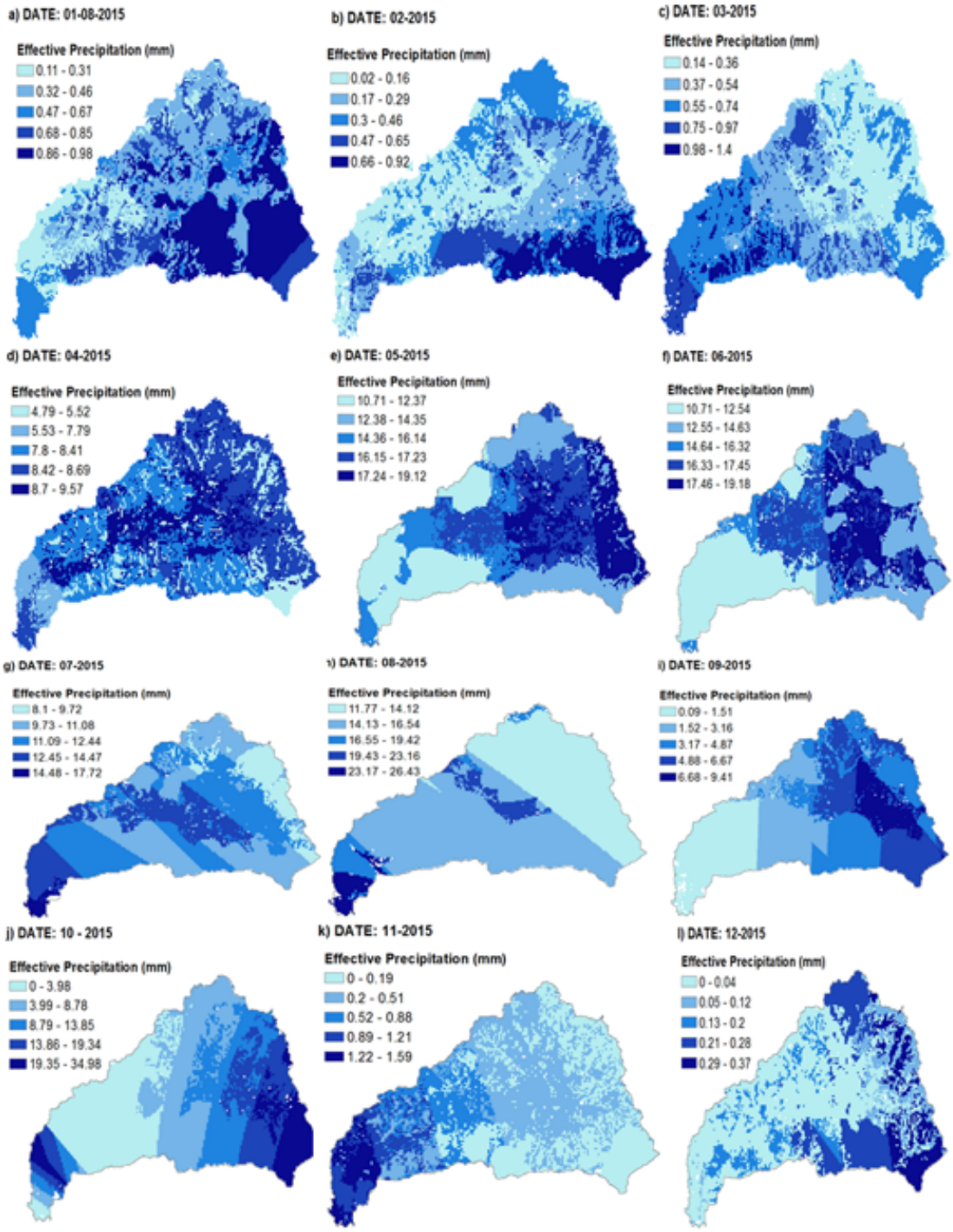


Figure 13: Effective precipitation (mm) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

classified images are shown in Figure 8, where the land use an land cover (LULC) detected are five, the percent spatial distributions of LULC and C factor for April 2015 are the following (Figure 8d): 1) vegetation (18,92 km^2, 16%, 0,01), 2) agricultural (30,08 km^2 , 25%, 0,13), 3) degraded soil (69,95 km^2, 59%, 0,28), 4) clouds (0 km^2) and 5) shadows (0 km^2). The percent spatial distribution for August 2015 is the following (Figure 8h): 1) vegetation (106,93

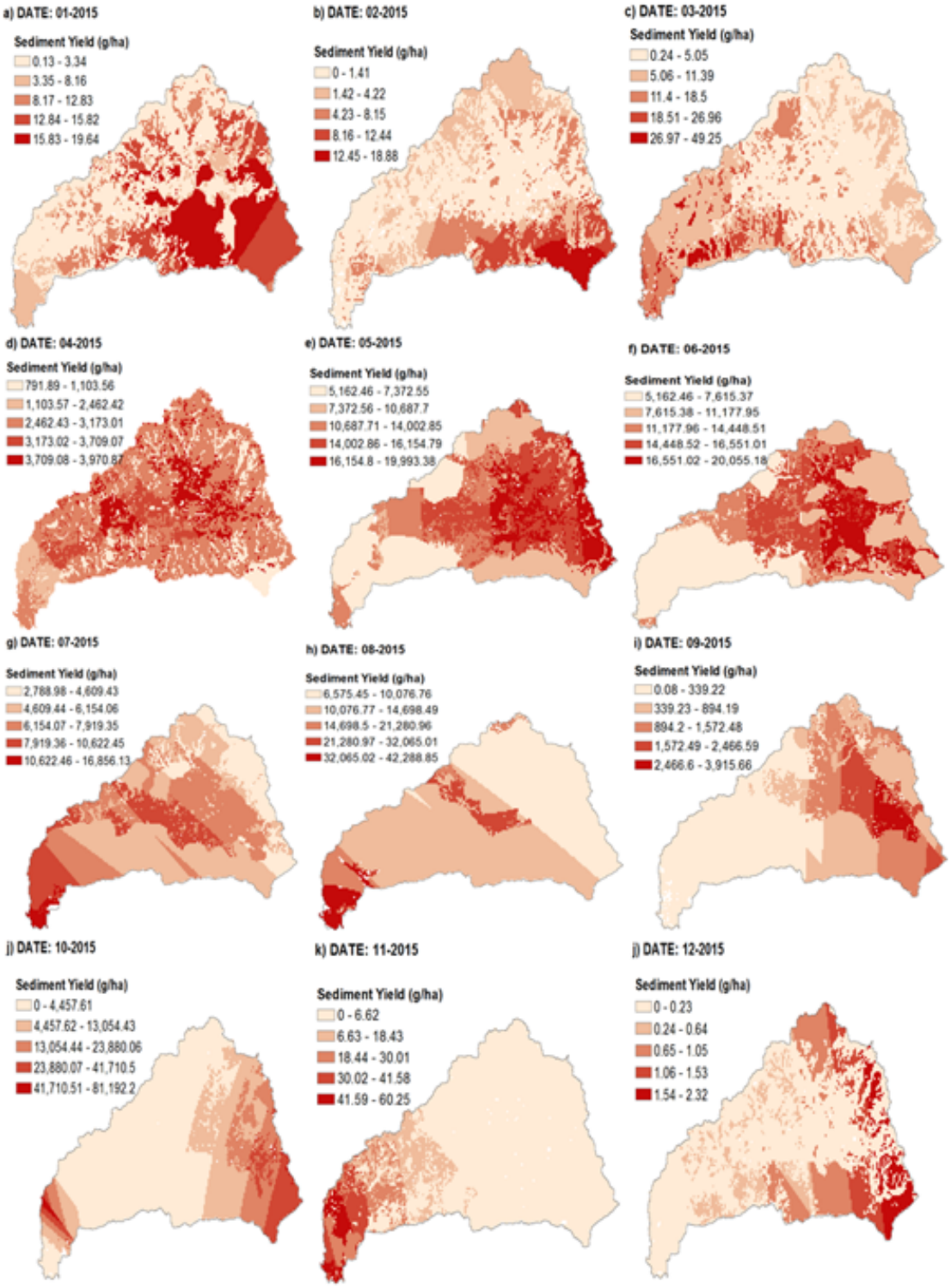


Figure 14: Sediment yield (g/ha) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

km^2, 90,3%, 0,01), 2) agricultural (8,18 km^2, 6,9%. 0,13), 3) degraded soil (3,3 km^2, 2,78%, 0,28), 4) clouds (0 km^2) and 5) shadows (0 km^2).

e) Results of conservation practice factor (P) the results of P factor require los results obtained on the land cover and land use derived from Landsat 8 OLI satellite images (Figure 7). The classified images are shown in Figure 8, where

Table 5: Results of modeling of monthly precipitation statistical spatial prediction represented by the semivariances for the time series of images between 1986 and 1991 in the Tucutunemo river basin.

Date of Image	SSPM	Krigging Ordinario
2015-01-08	PC1 Semivariance SSPM	11,125·Nugget+28,328·J-Bessel(34977, 0,01)
	Predicted and Measured Regression function	0,389619308061585·x+4,12571115118064
	Standardized Error Regression Function	-0, 101338895899458 · x + 0, 700652314446477
	Samples	23
2015-02-09	PC1 Semivariance SSPM	3, 4597· Nugget+14,152·J-Bessel(31797, 0,70098)
	Predicted and Measured Regression function	0,421161923907274·x+3,1111196201193
	Standardized Error Regression Function	-0,132791502641185·x+0,816515041257734
	Samples	23
2015-03-13	PC1 Semivariance SSPM	10,456·Nugget+399,95·J-Bessel(499390, 10)
	Predicted and Measured Regression function	0,666064660774914·x+3,79913225011893
	Error Regression Function	-0,333935339225086·x+3,79913225011894
	Standardized Error Regression Function	-0,0533789679669054·x+0,680077588925542
	Samples	29
2015-04-30	PC1 Semivariance SSPM	124,86·Nugget+148,6·J-Bessel(93671, 0,01)
	Predicted and Measured Regression function	0,513132251301728·x+11,6236130675131
	Standardized Error Regression Function	-0,0363163911311564·x+0,710722861397881
	Samples	29
2015-05-16	PC1 Semivariance SSPM	97,385·Nugget+203,17·J-Bessel(558150, 1,0507)
	PMRF	0,526846690461996·x+9,823435814398
	SERF	-0,0433741481861566·x+0,890535529155565
	Samples	22
2015-06-17	PC1 Semivariance SSPM	119,36·Nugget+404,27·J-Bessel(220610, 1,4525)
	PMRF	0,549642947939819·x+15,5812696221036
	SERF	-0,0335424473779188·x+0,959696463418054
	Samples	26
2015-07-03	PC1 Semivariance SSPM	15,255·Nugget+492,47·J-Bessel(143030, 0,01)
	Predicted and Measured Regression function	0,751339936706698·x+12,8349520739822
	Error Regression Function	-0,248660063293302·x+12,8349520739822
	Standardized Error Regression Function	-0,03020683581146·x+1,48876217913642
	Samples	23
2015-08-04	PC1 Semivariance SSPM	104,77·Nugget+380,04·J-Bessel(153650, 0,01)
	Predicted and Measured Regression function	0,424297370730271·x+15,3072962029994
	Standardized Error Regression Function	-0,0311051114369269·x+0,741337510627896
	Samples	23
2015-09-05	PC1 Semivariance SSPM	89,603·Nugget+330·J-Bessel(69634, 0,01)
	Predicted and Measured Regression function	0,418660547119316·x+10,5186814140897
	Error Regression Function	-0,581339452880684·x+10,5186814140897
	Standardized Error Regression Function	-0,034164870671135·x+0,535457680012268
	Samples	21
2015-10-07	PC1 Semivariance SSPM	0·Nugget+472,76·J-Bessel(86277, 0,01)
	Predicted and Measured Regression function	0,427485456646955·x+10,5491971049236
	Standardized Error Regression Function	-0,109721002176278·x+2,02012098973276
	Samples	25
2015-11-24	PC1 Semivariance SSPM	131,07·Nugget+403,61·J-Bessel(275100, 0,79683)
	Predicted and Measured Regression function	0,432075908929093·x+10,6186075263914
	Error Regression Function	-0,567924091070908·x+10,6186075263914
	Standardized Error Regression Function	-0,0486290470209368·x+0,821683206330385
	Samples	28
2015-12-10	PC1 Semivariance SSPM	76,374·Nugget+254.73·J-Bessel(385490, 1,9944)
	Predicted and Measured Regression function	0,218247072662198·x+7,82057339541776
	Standardized Error Regression Function	-0,0492161823027591·x+0,58523883407058
	Samples	26

the land use an land cover (LULC) detected are five, the percent spatial distributions of LULC and P factor for April 2015 are the following (Figure 8d): 1) vegetation (18,92 km^2, 16%, 0,01), 2) agricultural (30,08 km^2 , 25%, 0,13), 3) degraded soil (69,95 km^2, 59%, 0,28), 4)

clouds (0 km^2) and 5) shadows (0 km^2). The percent spatial distribution for August 2015 is the following (Figure 8h): 1) vegetation (106,93 km^2, 90,3%, 0,8), 2) agricultural (8,18 km^2, 6,9%. 0,03), 3) degraded soil (3,3 km^2, 2,78%, 0,9), 4) clouds (0 km^2) and 5) shadows (0 km^2).

4.2. Results of estimation of the sediment yield (SY)

The results of monthly sediment yield maps during 2015 are obtained using equation (12). The results for the two factors involved in equation (12) are described for each one of these: a) Curve number (CN); and b) effective precipitation (Pe). The curve number used corresponds to the soil wet condition. The curve number varies between 85 and 89. This range of CN is small because the Tucutunemo river basin is of rural type. The curve number of 85 is associated to a good cover forest combined with a soil type with moderately high runoff potential. This curve number has the greatest occurrence because of the vegetation comprises the most part of terrain coverage in the Tucutunemo river basin, b) the effective precipitation (Pe) is influenced by the dry and rainy seasons occurred for 2015. The higher effective precipitation varies in the range between 19 y 34 mm for October 2015, which is located between the north and middle regions of the Tucutunemo river basin. During the dry season, the effective precipitation varies between 0 and 1,59 mm. During the rainy season, the effective precipitation varies between 9,57 and 34 mm. In whole year 2015, the effective precipitation is higher during the rainy season by comparing to the dry season, occurring in the agricultural plots and in the mountainous area, c) the sediment yield (SY) is influenced by the dry and rainy seasons occurred for 2015. The higher sediment yield varies in the range between 41710 and 81192 g/ha for October 2015, which is located between the north and middle regions of the Tucutunemo river basin. During the dry season, the sediment yield varies between 0 and 60,25 g/ha. During the rainy season, the sediment yield varies between 20055 and 81192 g/ha. In whole year 2015, the sediment yield is higher during the rainy season by comparing to the dry season, occurring in the agricultural plots and in the mountainous area.

4.3. Results of sediment delivery ratio (SDR)

The results of sediment delivery ratio (SDR) are shown in Figure 15. The sediment delivery ratio varies according to the dry or rainy season. In general, SDR varies between 0 and 1 in whole of year. However, SDR takes punctual values > 1 indicating accumulation areas of sediment. During the rainy season, it would be necessary to expand the number of classes to a number greater than ten to show the specific areas of sediment accumulation (Figures 15d-f).

5. Discussion

The soil erosion depends on six physical factors. The erosivity factor (R) is estimated from the kinetic energy for a precipitation intensity of 30 minutes. The precipitations of 30 minutes during the dry season are lower than 35 mm [10], corresponding to a type of precipitation that cause a dry condition of soil while the precipitation in the rainy season varies mainly between 35 and 50 mm, leaving a moderately high humidity in the soil. The precipitation events greater than 50 mm occur with lower frequency, three events were record in the months of July, August and October for 2015. These precipitation events transfer water to the matrix of the soil surface to reach a saturated condition in the porous spaces. In general, the precipitation of 30 minutes detaches the greatest soil amount in the rainy season. The erodibility factor (K) is greater in the inceptisols with respect to the mollisols. The structure of inceptisols having high sand and silt contents allows that the impact of the water drop detaches greater amount of soil particles by comparing with the mollisols in the middle and low part of Tucutunemo river basin. The slope length (L) factor is defined using a field slope length of 100 m, which is one dimension associated to the average length of the furrows in the agricultural plots [24]. The slope steepness (S) influences the negative or positive sign as an indicator of the direction of the water runoff on the terrain. The direction change direction is

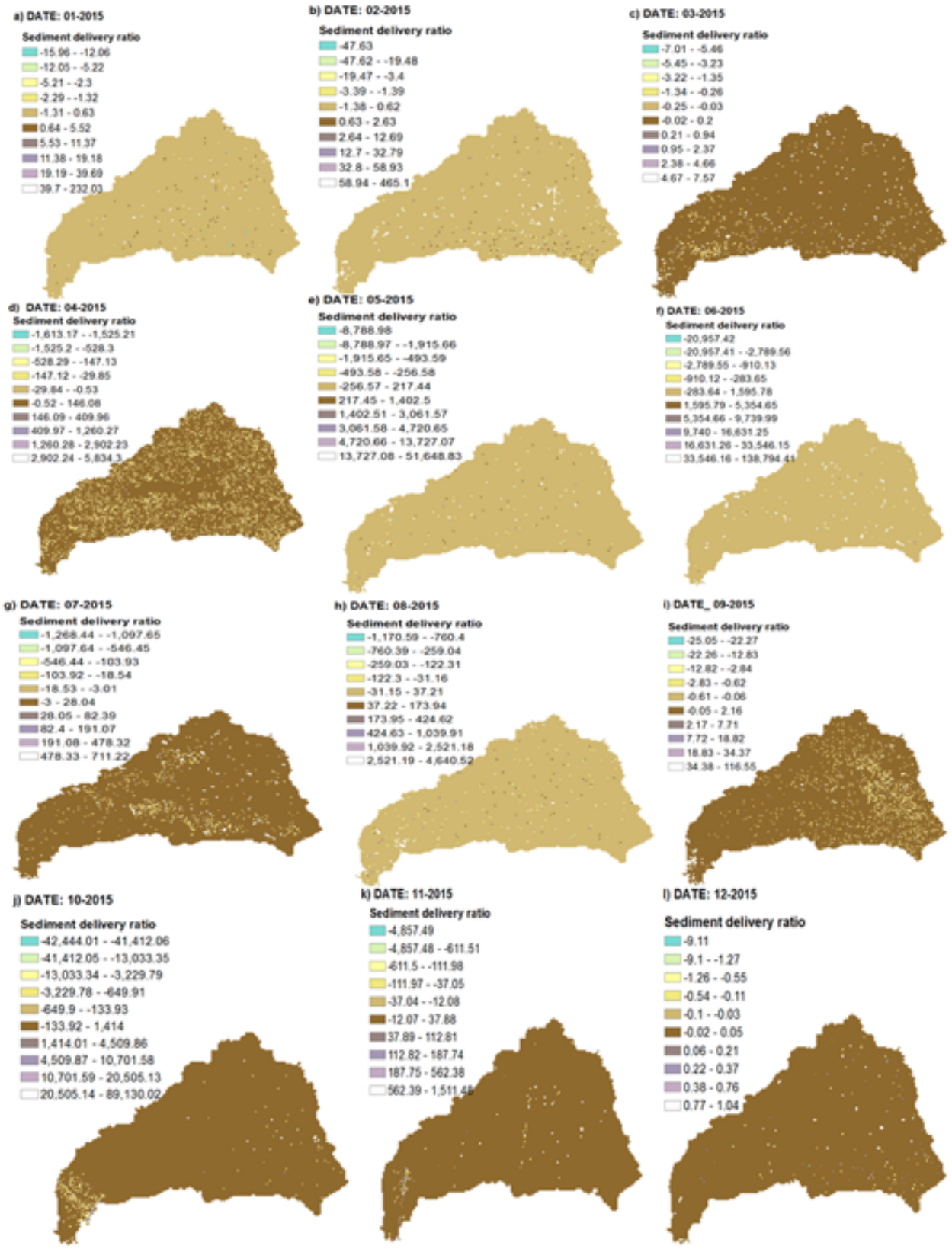


Figure 15: Monthly sediment delivery ratio (SDR) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

significant in the mountains area of the Tucutunemo river basin. The crop management factor (C) and conservation practice (P) are dependent of the land use and land cover, the highest values are found where the agricultural plots are located in the Tucutunemo river basin, occurring to the middle and low part of basin. The soil erosion and sediment yield in the Tucutunemo river basin reach high values toward the high and middle part of the basin reducing the magnitude toward the low part. In addition, the magnitudes of the soil erosion and sediment yield are influenced by the dry and rainy seasons. The applied method for estimating the spatial distribution of soil erosion, sediment yield and SDR can detect the specific areas of sediment accumulation into the basin.

6. Conclusions

The Tucutunemo river basin is a rural area where the main land use and land cover are agricultural activities, vegetation and degraded soil. The agricultural activities are developed in the middle part of basin. By this study, it has been found that the soil erosion and yield sediment occur in the high and middle part of the basin. According the location, the precipitation of 30 minutes occurs in a magnitude from high moderately to high during the rainy season. The precipitation causes the greatest amount of soil erosion and sediment yield in the high and middle part of the basin where the soil is the inceptisols type, while these phenomenon are lower in the low part of basin where the mollisols is the soil type, which it is cohesive soil because of the clay contents. The spatial distribution of soil erosion and sediment yield leads to detect the localization of the specific areas of sediment accumulation into the basin.

7. Bibliography

[1] W.H. Wischmeier and D.D. Smith. Predicting Rainfall Erosion Losses. In *Agricultural Research Service Handbook 537*. US Department of Agriculture, 1978.

[2] K.G. Renard, G.R. Foster, G.A. Weesies, and J.P. Porter. RUSLE: revised universal soil loss equation. *Journal Soil and Water Conservation*, 46(1):30–33, 1991.

[3] J.R. Williams. The physical components of the EPIC model. In Sa. El-Swaify, WC. Moldenhauer, and A. Lo, editors, *Soil Erosion and Conservation*, pages 272–284. Ankeny, IA, 1985.

[4] D.B. Beasley, L.F. Huggins, and A. Monke. ANSWERS: A model for watershed planning. *Transactions of the ASAE*, 23(4):938–0944, 1980.

[5] D.C. Flanagan, J.C. Ascough, M.A. Nearing, and J.M. Laflen. The Water Erosion Prediction Project (WEPP) model. In RS. Harmon and WW. Doe, editors, *Landscape Erosion and Evolution Modelling*, pages 145–199. Kluwer Academic, New York, 2001.

[6] R.P.C. Morgan, J.N. Quinton, R.E. Smith, G. Govers, J.W.A. Poesen, K. Auerswald, G. Chisci, D. Torri, and M.E. Styczen. The European soil erosion model (EUROSEM): a process-based approach for predicting soil loss from fields and small catchments. *Earth Surface Processes and Landforms:The Journal of the British Geomorphological Research Group*, 23:527–544, 1998.

[7] N.S. Bulygina, M.A. Nearing, J.J. Stone, and M.H. Nichols. DWEPP: a dynamic soil erosion model based on WEPP source terms. *Earth Surface Processes and Landforms:The Journal of the British Geomorphological Research Group*, 32(7):998–1012, 2007.

[8] H.S. Gelagay and A.S. Minale. Soil loss estimation using GIS and Remote sensing techniques: A case of Koga watershed, Northwestern Ethiopia. *International Soil and Water Conservation Research*, 4(2):126–136, 2016.

[9] G. Singh and R.K. Panda. Grid-cell based assessment of soil erosion potential for identification of critical erosion prone areas using USLE, GIS and remote sensing: A case study in the Kapgari watershed, India. *International Soil and Water Conservation Research*, 5(3):202–211, 2017.

[10] E. Guevara and H. Cartaya. *Hidrología ambiental*. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela, 2004.

[11] D.G. Krige. A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 52(6):119–139, 10520/AJA0038223X_4792, 1951.

[12] G. Metheron. Principles of geostatistics, economic geology. *Economic Geology*, 58(8):1246–1266, 1963.

[13] E.H. Isaaks and M.R. Srivastava. Applied geostatistics. Technical Report No. 551.72, ISA, 1989.

[14] G.R. Foster, D.K. McCool, K.G. Renard, and W.C. Moldenhauer. Conversion of the universal soil loss equation to SI metric units. *Journal of Soil and Water Conservation*, 36(6):355–359, 1981.

[15] R. Lal, J.M. Kimble, and T. Livari. *Soil degradation in the United States: extent, severity, and trends*. CRC Press, 2003.

[16] N. Parsamanesh, M. Zarrinkafsh, S.S. Shahoei, and W. Weisany. Evaluation of Distribution Functions

of Organic Carbon with Soil Depth in Vertisols and Inceptisols. *Bull. Env. Pharmacol. Life Sci*, 2(12):177–183, 2013.

[17] N. Voncir, Z.T. Kparmwang, A.A. Amba, and A.M. Hassan. Variation in Morphological Properties and Particle Size Distribution of Alfisols, Inceptisols and Entisols in the Gubi Soil Series, Bauchi, Nigeria. *Journal of Applied Sciences*, 6(13):2821–2824, 2006.

[18] J.M. Bremner and D.A. Genrich. Characterisation of the sand, silt, and clay fractions of some Mollisols. In *Soil Colloids and their Associations in Aggregates*, pages 423–438. Springer, Boston, MA, 1990.

[19] P.J. Ghiberto, S. Imhoff, P.L. Libardi, Ã.P.D. Silva, C.A. Tormena, and M.Ã. Pilatti. Soil physical quality of Mollisols quantified by a global index. *Scientia Agricola*, 72(2):167–174, 2015.

[20] T.W. Lambe and R.V. Whitman. *Soil mechanics SI version.* John Wiley & Sons, 2008.

[21] E.E. Sano, L.G. Ferreira, G.P. Asner, and E.T. Steinke. Spatial and temporal probabilities of obtaining cloud-free Landsat images over the Brazilian tropical savanna. *International Journal of Remote Sensing*, 28(12):2739–2752, 2007.

[22] L.E. Ramirez. Development of a Procedure for Determining Spacial and Time Variations of Precipitation in Venezuela. *Reports. Paper 145.*, 1971.

[23] D.E. Walling. The sediment delivery problem. *Journal of hydrology*, 65(1-3):209–237, 1983.

[24] S.K. Jain, S. Kumar, and J. Varghese. Estimation of soil erosion for a Himalayan watershed using GIS technique. *Water Resources Management*, 15(1):41–54, 2001.

Evaluation of the quality and water flow of a hydrographic basin located in a national park

Elianny Balza[a], María Zapata[a], Milagros Jiménez-Noda*[,b], Lisbeth Manganiello[b], Cristóbal Vega[c], Rosalyn Cova[b], Jesús Moreno[d]

[a]*Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*
[b]*Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*
[c]*Instituto de Matemática y Cálculo Aplicado, IMYCA, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*
[d]*Instituto Nacional de Parques - INPARQUES,Valencia,Venezuela.*

Abstract.- The periodic control of the quality of the natural aquifer bodies is of vital importance, since they are preserved as reservoirs of water destined for human consumption. The hydrographic basin of the Caribbean Sea is made up of a group of sub-basins, including: Miquija-Goaigoaza, located on the northern slope of the San Esteban National Park (PNSE). The National Institute of Parks (INPARQUES) has observed alterations in the ecosystem, deterioration and variation of flow of these water resources. That is why physicochemical and microbiological parameters were determined at the sampling points, comparing these values obtained with the permissible limits of Decree 883. The results obtained show non-compliance with the norm in the following parameters, dissolved oxygen, total and fecal coliforms. The estimation of the monthly flows of both rivers under study was carried out by designing a mathematical model, applying the Box–Jenkins methodology supported in historical and current flows. Finally, the present work responds to the evaluation of the quality and the flow of these rivers, through the analysis and graphic representation, evidencing its deterioration as it progresses in its path, the flow having a non-stationary behavior.

Keywords: rivers; quality parameters; study of flows; mathematical model.

Evaluación de la calidad y el caudal de aguas de una subcuenca hidrográfica ubicada en un parque nacional

Resumen.- El control periódico de la calidad de los cuerpos acuíferos naturales es de vital importancia, ya que se preservan como reservorios de aguas destinadas al consumo humano. La Cuenca hidrográfica del Mar Caribe está conformada por un grupo de subcuencas, entre ellas: Miquija–Goaigoaza, ubicada en la vertiente norte del Parque Nacional San Esteban (PNSE). El Instituto Nacional de Parques (INPARQUES) ha observando alteraciones en el ecosistema, deterioro y variación de caudal de estos recursos hídricos. Es por eso que se determinaron parámetros fisicoquímicos y microbiológicos en los puntos de muestreos, comparando estos valores obtenidos con los límites permisibles del Decreto 883. Los resultados obtenidos muestran incumplimiento de la norma en los siguientes parámetros, oxígeno disuelto, coliformes totales y fecales. La estimación de los caudales mensuales de ambos ríos en estudio, se realizó mediante el diseño de un modelo matemático, aplicando la metodología Box–Jenkins apoyado en caudales históricos y actuales. Finalmente, el presente trabajo da respuesta a la evaluación de la calidad y el caudal de estos ríos, mediante el análisis y la representación gráfica, evidenciando su deterioro a medida que se avanza en su recorrido, teniendo el caudal un comportamiento no estacionario.

Palabras claves: ríos; parámetros de calidad; estudio de caudales; modelo matemático.

Recibido: 10 diciembre 2018
Aceptado: 23 marzo 2019

1. Introducción

El agua es un recurso esencial para el sostenimiento de la vida en todos sus niveles de organización. Sin embargo, las fuentes superficiales están siendo contaminadas cada vez más debido al incremento de actividades humanas. Venezuela está entre los primeros quince países del mundo,

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*ing.milagrosjimeneznoda@gmail.com
(Milagros Jiménez-Noda)

en mayor disponibilidad de agua dulce, pero con graves problemas en la calidad del suministro de agua destinada al consumo humano, siendo las poblaciones menos favorecidas las más afectadas. Además el país cuenta con muy pocos avances en materia de tratamiento de aguas servidas.

El país cuenta con abundantes recursos de aguas superficiales y subterráneas, y su territorio es drenado por más de un millar de ríos, 124 de los cuales poseen cuencas mayores de 1.000 km², aproximadamente 85 % del total de las aguas que anualmente se generan como escorrentía de superficie corresponde a la margen derecha del río Orinoco y 15 % al generado en el resto del país, los ríos del territorio venezolano se dirigen fundamentalmente hacia dos grandes vertientes marítimas: la del Océano Atlántico y la del Mar Caribe.

Entre los ríos que forman parte de la cuenca hidrográfica del Mar Caribe, se encuentran los que conforman la subcuenca Miquija y Goaigoaza, ubicada en la vertiente norte del Parque Nacional San Esteban, Municipio Puerto Cabello del Estado Carabobo. Dentro del proceso de Ordenación del Territorio, el Parque Nacional San Esteban posee un papel fundamental como importante reservorio de recursos naturales y escénicos, destacándose como fuente de recursos hídricos, que preservados en el espacio y en el tiempo, representan un significativo aporte para el desarrollo de actividades económicas localizadas fuera del Parque Nacional San Esteban, fundamentalmente satisface la demanda de agua para el consumo regional. La administración y manejo del Parque Nacional San Esteban está a cargo del Instituto Nacional de Parques (INPARQUES).

El daño a una subcuenca hídrica suele relacionarse por la evidente pérdida de la biodiversidad en el ecosistema acuático determinado, afectando a la calidad de vida de los individuos allí residentes, e inclusive precipitando la muerte masiva de los mismos, en casos de intoxicaciones agudas, eso sin contar con algunos de los principales contaminantes de los ríos, tales como: agentes infecciosos que causan trastornos gastrointestinales; aguas residuales y otros residuos que tienden a demandar oxígeno; productos químicos y nutrientes vegetales.

En el trabajo de investigación de Villa [1], se evaluó la calidad del agua por medio de análisis físico-químicos y microbiológicos, permitiendo así la determinación de las posibles causas de contaminación, para finalmente realizar propuestas de tratamiento y control de la contaminación del río Yacuambi, en función de los contaminantes que afecten al cauce y de los vertidos que recibe.

Por otro lado, Masías enfocó el estudio de la calidad del agua en el valle del río Apurimac realizando análisis físico-químicos bajos las normas vigentes establecidas y evaluar de esta manera la calidad del recurso de estas microcuencas [2]. Los resultados obtenidos arrojaron que el vertido de los ácidos inorgánicos es la causa probable de la contaminación con metales pesados, con grados alarmantes encontrados en las microcuencas. Además, el 90 % de las microcuencas presentaba turbidez, situación que debería investigarse mediante análisis microbiológicos para posteriores investigaciones.

Los ríos cuentan con una capacidad de auto depuración de sus aguas la cual se define como el conjunto de fenómenos físicos, químicos y biológicos, que tienen lugar en el curso del agua de modo natural y que provocan la destrucción de materias extrañas incorporadas a un río. Los compuestos que pueden ser degradados por los ríos son llamados biodegradables. Pero hay compuestos que son persistentes y que no pueden ser transformados por el curso de agua, estos son denominados no biodegradables o permanentes. El desarrollo de esta investigación tendrá un aporte en el área de la Química Ambiental, pues La evaluación de la calidad y el caudal de las aguas de la subcuenca hidrográfica Miquija y Goaigoaza le permitirán a INPARQUES conocer no solo los parámetros físicos–químicos y microbiológico bajo la "norma para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos" establecida en el Decreto N° 883, sino también conocer de forma científica, ha sido la variación de el caudal a lo largo del tiempo. El objeto de este trabajo se basó en la evaluación de la calidad y el caudal de las aguas de la subcuenca hidrográfica Miquija–Goaigoaza, como requerimiento de INPARQUES, con el objetivo de

abrir un historial (base de datos) que les permita monitorear el comportamiento de la subcuenca a fin de tomar las medidas necesarias para salvaguardar el recurso agua.

2. Metodología

2.1. Equipos, materiales y reactivos

Equipos. GPS marca Garmin, modelo: etrex 10; Medidor de pH marca HANNA Instruments; Turbidimetro marca HANNA Instruments; Medidor de oxígeno disuelto marca HANNA Instruments; Medidor de Conductividad marca HANNA Instruments; Kit de Dureza total marca SQUICA; Sólidos totales disueltos marca Digital Aid; Anemómetro marca JDC Electronic SA.

Materiales. Varilla de altura, cinta métrica, captador de muestra, guantes de latex, frascos de vidrio esterilizados, cava con hielo, cámara fotográfica digital, reloj, pilas alcalinas, bolígrafos y etiquetas

Reactivos. Cloruro de potasio (KCl) marca Merck, Buffer de pH = 4,00 marca Merck, Buffer de pH = 7,00 marca Merck, Buffer de pH = 10,00 marca Merck, Solución de estándar primario de 10 FTU marca HANNA Instruments, Solución electrolítica marca HANNA Instruments, Solución de calibración marca HANNA Instruments.

2.2. Ubicación y selección de puntos de muestreo

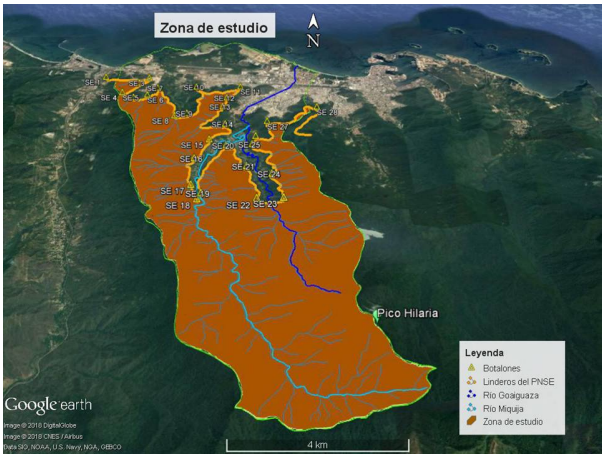


Figura 1: Subcuenca Miquija-Goaigoaza delimitada por los linderos del PNSE.

La zona de estudio seleccionada de acuerdo a los requerimientos solicitados por las autoridades del Parque Nacional (INPARQUES) se muestra en la Figura 1, la cartografía de la subcuenca hidrográfica delimitada por los linderos del Parque Nacional San Esteban (PNSE).

Tabla 1: Puntos seleccionados para el muestreo en el río Miquija.

#	Zona	Coordenada Este (UTM)	Coordenada Norte (UTM)	Altura sobre el nivel del mar (m)	Error de medición (m)	N.S.
1	Alta	602577	1148967	148	4	7
2		602272	1148914	150	3	6
3	Media	602575	1149141	139	3	7
4		602463	1149215	130	2	7
5	Baja	602253	1149698	136	3	7
6		602181	1150381	81	2	7

#: Puntos de muestreo.
N.S.: Número de satelite.

Tabla 2: Puntos seleccionados para el muestreo en el río Goaigoaza.

#	Zona	Coordenada Este (UTM)	Coordenada Norte (UTM)	Altura sobre el nivel del mar (m)	Error de medición (m)	N.S.
1	Baja	604750	1150016	34	3	6
2	Media	604622	1150150	38	2	8
3	Alta	604403	1150414	46m	3	8

Las coordenadas de los puntos de muestreo establecidos se muestran en las Tablas 1 y 2 para los ríos Miquija y Goaigoaza respectivamente. Esta selección se realizó en campo y los criterios para dividir las zonas en alta, media y baja, se basaron de acuerdo a la delimitación geográfica establecida que tenían estos ríos dentro del PNSE y una vez realizado el recorrido guiado por los guardaparques durante la selección de los puntos, ellos indicaron cuales eran las zonas alta, media y baja de cada

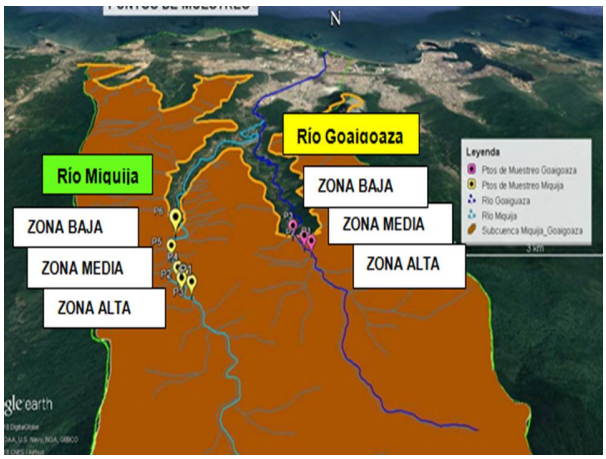


Figura 2: Puntos seleccionados para el muestreo identificando las zonas: alta, media y baja de los ríos.

ríos. En la Figura 2 se visualizan geográficamente la ubicación de cada zona para ambos ríos.

Finalmente una vez definido los puntos de muestreos se efectuó la planificación para llevar a cabo el muestreo en los puntos ya identificados y georeferenciados. La Figura 3 muestra detalladamente la planificación del cronograma de monitoreo que contempla las actividades realizadas para dar cumplimento con la toma de muestras.

2.3. *Encuesta aplicada a la población de la zona*

La encuesta realizada estuvo estructurada en tres secciones: la primera en las características de la población, la segunda en la condición actual de los ríos y sus alrededores y la tercera referida al conocimiento y conciencia ambiental en la población. La validación del instrumento estuvo certificada por dos especialistas en el área, quienes dieron revisión y posterior aprobación para el uso de la misma. La utilidad de la encuesta aplicada a los guardaparquesy a los habitantes de la zona, fue conocer las posibles fuentes de contaminación de la subcuenca Miquija-Goaigoaza y poder constatar estos resultados con el recorrido visual, para establecer la selección de los puntos de muestreo. El instrumento de recolección de datos fue validado por la Escuela de Ingeniería Química y por el Laboratorio de Procesos Estocásticos del Instituto de Matemáticas y Cálculo Aplicado de la Facultad de Ingeniería.

2.4. *Parámetros físico químicos y microbiológicos*

2.4.1. *Muestreo*

El protocolo de muestreo empleado fue el expuesto en la norma COVENIN 2709:2002 [3], donde se define el tipo de muestra a captar, modalidad de captación, tipo de muestreo, captación, preservación y manejo de muestras.

2.4.2. *Selección de parámetros*

Parámetros fisicoquímicos. Los parámetros evaluados se seleccionaron de acuerdo con lo establecido en el Decreto N° 883 [4], donde se describe específicamente las normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos por efluentes líquidos, se identificó el tipo de agua y los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos que deben ser monitoreados. Los parámetros fisicoquímicos determinados *in situ* fueron: oxígeno disuelto, pH, conductividad, turbidez y sólidos totales disueltos.

Parámetros microbiológicos. Para la captación de muestras de parámetros microbiológicos se consideró lo establecido en la Norma Covenin 2709:2002 [3] en cuanto a su captación, preservación y manejo de las muestras. Las muestras deben ser refrigeradas a 4 °C una vez captadas para ser trasladadas de forma segura al laboratorio, y en envases de vidrio con tapa de rosca. Para el análisis microbiológico de Coliformes Totales y Fecales presentes en la muestra de agua se realizó la técnica por filtración de membrana. Los Métodos utilizados para realizar estos análisis fueron: 9221-B (coliformes totales) [5] y NMP 9221-E (coliformes fecales) [5]

2.4.3. *Dureza total*

En el caso de la dureza total se determinó dicho parámetro mediante el método titulométrico con EDTA [6].

2.4.4. *Estimación de caudales*

En primer lugar se identificó el modelo Box–Jenkins, el cual permitirá estimar los caudales mensuales de los ríos en estudio. Seguidamente se utilizó el software estadístico Gretl (GNU

Actividades	2018 Junio															
	Semana 1				Semana 2				Semana 3				Semana4			
	Día				Día				Día				Día			
	6	7	8	9	13	14	15	16	20	21	22	23	27	28	29	30
Logística previa al muestreo																
Elaboración e impresión de tablas para la recoleoción de datos.																
Preparación del envase plástico captador de la muestra.																
Preparar la cámara fotográfica digital, GPS, agua destilada, reloj y pilas alcalinas, bolígrafos y etiquetas.																
Preparación de la cava con hielo para la debida refrigeración de las muestras.																
Planificación con el laboratorio CIMA-UC para la entrega de los envases esterilizados.																
Planificación con el laboratorio CIMA-UC para la fecha y hora de la entrega de muestras.																
Planificación con el I.A.S.I.E.D.A.G.R.E.C para el acompañamiento técnico.																
Planificación del traslado desde valencia hasta la subcuenca de estudio.																
Muestreo																
Ubicar con el GPS los puntos de monitoreo ya georeferenciados.																
Preparar los equipos de campo para la medición de los parámetros fisicoquímicos.																
Medición de los parámetros fisicoquímicos.																
Captación de las muestras microbiológicas																
Post Muestreo																
Guardar limpios y secos los equipos de campo.																
Trasladar los equipos de campo al lugar de resguardo.																
Guardar las muestras bajo las mismas condiciones de refrigeración para su posterior consignación.																
Consignación de las muestras en el laboratorio CIMA-UC para su análisis.																

Figura 3: Cronograma de monitoreo para la toma de muestras.

Regression Time series Library) para estimar los parámetros del modelo identificado, con el fin de encontrar patrones para una predicción hacia el futuro de los caudales mensuales. Los modelos Box–Jenkins están explicados en varios libros de econometría (ver por ejemplo [7]).

3. Resultados y discusiones

3.1. Resultados de la encuesta aplicada en la zona de estudio

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 4, se puede resaltar que en cuanto a la información sobre las características de la población el 90 % de la encuesta fue respondida por la comunidad, quienes representan la mayor proporción de los habitantes del sector. Seguido a esto, respecto a la condición actual de los ríos y sus alrededores, los encuestados consideran que el 65 % de los cambios en el río, se vienen dando desde hace tres años, por otro lado, el factor de mayor contaminación son los desechos sólidos en un 74 %. Finalmente, respecto a la

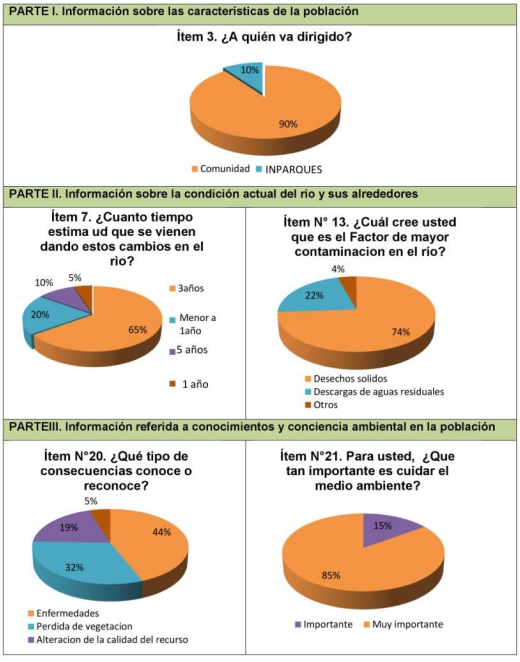


Figura 4: Resultados de las encuestas aplicadas en la zona de estudio.

información referida al conocimiento y conciencia ambiental en la población, un 44 % reconoce que

la contaminación del agua acarrea consecuencias como enfermedades, además el 85 % considera muy importante cuidar el ambiente.

3.2. *Determinación de los parámetros físico-químicos y microbiológicos del agua a lo largo de los ríos*

Durante 4 semanas se determinaron los parámetros fisicoquímicos. Se captaron 9 muestras para ambos ríos por cada semana, para un total de 36 muestras. Los valores obtenidos se muestran en las Tablas 3 y 4. Mientras que, para el caso de los parámetros microbiológicos, se tomó en consideración 4 puntos críticos entre ambos ríos por cada semana (dos puntos para cada río, dos en la zona baja de Miquija, uno en la zona media y el otro en la zona baja de Goaigoaza), para un total de 8 muestras captadas en las 2 semanas establecidas para el estudio; estos valores obtenidos se encuentran reflejados en la Tabla 5.

3.3. *Evaluación de la calidad del recurso en función de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos para ambos ríos*

La calidad del agua tal como se encuentra en la naturaleza, depende de las características de la cuenca hidrográfica y lamentablemente este recurso está siendo afectado, directa y severamente por los diferentes usos que se le da a la cuenca.Por ello es importante identificar posibles alteraciones en sus características fisicoquímicas y microbiológicas.

Río Miquija. La Figura 5 muestra los resultados obtenidos para el río Miquija en función de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos determinados, según el subtipo de agua 1B.

Como se puede observar en la Figura 5, en el caso del río Miquija, para el tipo de agua 1, subtipo de agua 1B, el parámetro Oxígeno Disuelto (OD) se encuentra en toda su zona de estudio (alta, media y baja) por debajo del límite establecido en el Decreto Nº 883 [4]. Un valor bajo de Oxígeno Disuelto (OD) en estas zonas se presume puede deberse a varios factores: a) por un incremento de temperaturas en el agua, desde la zona alta a la baja, esto se debe a que la incidencia del sol es más directa en la

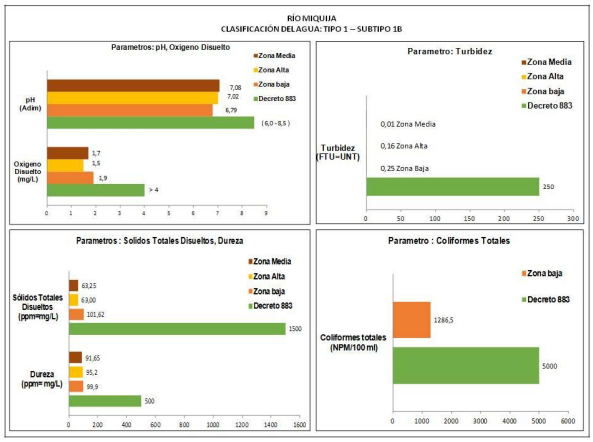


Figura 5: Representación de la condición del río Miquija en función de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos obtenidos, según el subtipo de agua 1B.

zona baja por la disminución de espacios boscosos debido a los asentamientos, zonas pobladas y la deforestación presente, b) la evidencia de caudales reducidos a lo largo del río y corrientes tranquilas lo que da paso a una baja tasa de aireación en la fuente, y c) un elevado transporte de material orgánico fino que puede ser fácilmente lavado y consumido por los microorganismos.

Los valores reportados de pH, turbidez, dureza, sólidos totales no tienen mayor incidencia sobre el equilibrio ambiental, se encuentran dentro de los límites permisibles; sin embargo se debe tener especial atención con los coliformes totales presentes, que a pesar de cumplir con los límites del decreto son un indicador de la contaminación del agua y tienen un origen fecal de humanos y animales; mucho más, considerando que este tipo de agua 1B contempla agua para uso doméstico y que puede ser acondicionada, teniendo el río Miquija una característica vital y es la presencia de un Dique Toma, cuya función es concentrar agua cruda para ser conducida a través de un tubo matriz a la Planta Potabilizadora de Puerto Cabello.

La Figura 6 muestra la condición del río Miquija en función de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos obtenidos, según el subtipo de agua 2A.

En el caso de la Figura 6, para el tipo de agua 2, subtipo de agua 2A, los parámetros Coliformes

Tabla 3: Valores promedios obtenidos por semana en la toma de muestra de los parámetros medidos "in situ" en el río Miquija.

#	Oxígeno disuelto (mg/L)	Conductividad (mS)	Turbidez (FTU)	Sólidos totales disueltos (ppm)	pH (Adim)	Dureza total (ppm)	Temperatura (°C)
1	1,9	0,14	0,40	79	7,48	94,44	25,7
2	2,1	0,13	0,28	74	6,88	88,88	24,8
3	1,6	0,13	0,00	77	6,68	99,99	24,9
4	1,6	0,13	0,01	75	6,88	99,99	24,8

#: Número de semanas.

Tabla 4: Valores promedios obtenidos por semana en la toma de muestra de los parámetros medidos "in situ" en el río Goaigoaza.

#	Oxígeno disuelto (mg/L)	Conductividad (mS)	Turbidez (FTU)	Sólidos totales disueltos (ppm)	pH (Adim)	Dureza total (ppm)	Temperatura (°C)
1	1,8	0,11	0,90	63	7,42	77,77	27,0
2	1,4	0,10	0,04	62	7,05	66,66	26,6
3	1,4	0,11	0,00	64	6,59	99,99	25,9
4	1,4	0,12	3,95	64	6,68	88,88	25,8

Tabla 5: Datos obtenidos en el análisis microbiológico de las muestras captadas en los puntos críticos en los ríos Miquija-Goaigoaza.

Río	Zona	N° de muestra	Coliformes totales (NP-M/mL)	Coliformes fecales (NPM/mL)
Semana: 2				
Miquija	Baja	1 (Punto Nº 5)	2400	2400
		2 (Punto Nº 6)	2400	2400
Goaigoaza	Media	1 (Punto Nº 2)	2400	2400
	Baja	2 (Punto Nº 3)	2400	2400
Semana: 3				
Miquija	Baja	1 (Punto Nº 5)	160	2,2
		2 (Punto Nº 6)	187	3,3
Goaigoaza	Media	1 (Punto Nº 2)	2400	2400
	Baja	2 (Punto Nº 3)	2400	2400

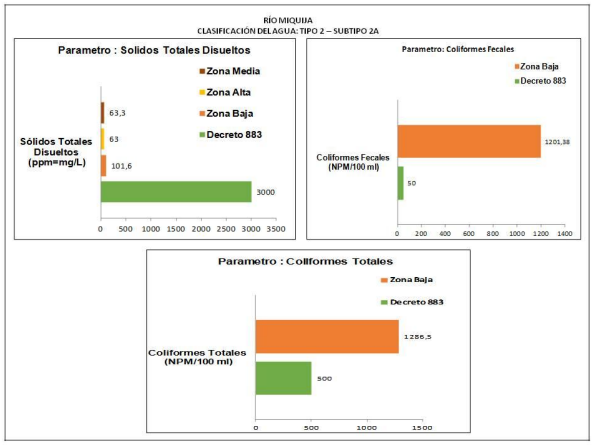


Figura 6: Representación de la condición del río Miquija en función de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos obtenidos, según el subtipo de agua 2A.

Totales y Fecales se encuentra en su zona baja muy por encima del límite permisible establecido en el Decreto Nº 883 [4]. Es en esta zona de la subcuenca donde se concentra la mayor parte de la población, donde hay mayor actividad humana y es de considerar que el 19 % de la población manifestó en las encuestas descargan las aguas residuales directamente al río, las cuales a su vez son transportadas por escorrentía superficial y se concentran en este cuerpo de agua; se debe tener especial atención con este grupo de coliformes,

considerando que este tipo de agua 2A contempla agua destinada para uso agropecuario, que pueden ser empleadas para el riego de vegetales destinados al consumo humano, lo cual puede ser perjudicial para la salud de la población.

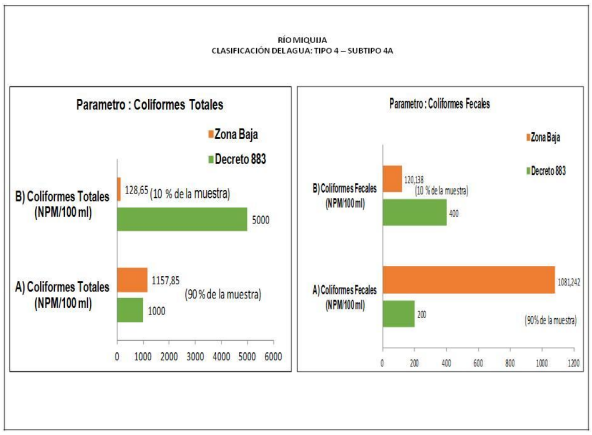


Figura 7: Representación de la condición del río Miquija en función de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos obtenidos, según el subtipo de agua 4A.

Finalmente, la Figura 7 muestra la condición del río Miquija en función de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos obtenidos, según el subtipo de agua 4A.

Para el tipo de agua 4, subtipo 4A, se evidencia que los parámetros coliformes totales y fecales se encuentran en su zona baja por encima del límite permisible establecido en el Decreto Nº 883 [4]; el 90 % de la condición en ambos grupos coliformes incumple la norma lo que hace inferir igualmente un nivel de contaminación fecal, a consecuencia de lo expresado en el subtipo anterior, los asentamientos y el tipo de destino final que dan a sus aguas residuales; aunado en este caso al uso del recurso como balneario y sitio de recreación siendo empleada para el contacto humano total, permitiendo la deposición directa de organismos patógenos en estas aguas.

Río Goaigoaza. En el caso del río Goaigoaza se puede observar en la Figura 8, la condición del río Goaigoaza en función de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos obtenidos, según el subtipo de agua 2A. Los parámetros coliformes

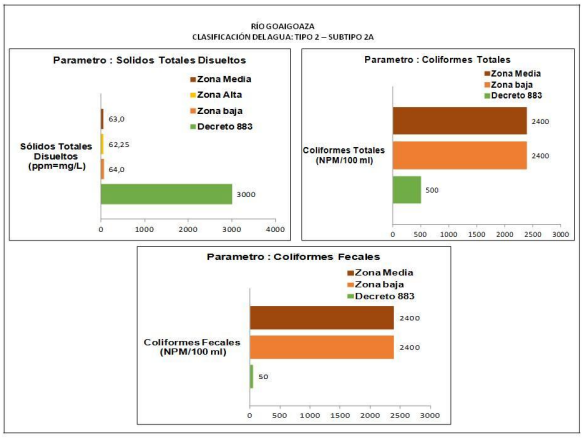


Figura 8: Representación de la condición del río Goaigoaza en función de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos obtenidos, según el subtipo de agua 2A.

totales y fecales se encuentra en su zona media y baja por encima del límite permisible establecido en el Decreto Nº 883 [4]. Estos valores igualmente son atribuidos a contaminación fecal y es que en estas zonas de la subcuenca es donde se concentra la mayor parte de la población, quienes descargan directamente las aguas residuales sobre el recurso. Por otro lado, los valores reportados de sólidos totales no tienen mayor incidencia sobre el equilibrio ambiental del recurso, se encuentran dentro de los límites permisibles.

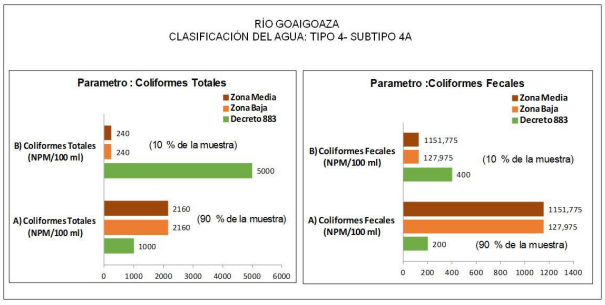


Figura 9: Representación de la condición del río Goaigoaza en función de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos obtenidos, según el subtipo de agua 4A.

Posteriormente se puede observar en la Figura 9, la condición del río Goaigoaza en función de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos obtenidos, según el subtipo de agua 4A.

En la Figura 9, para el tipo de agua 4, subtipo 4A, los parámetros Coliformes Totales y Fecales en las zonas media y baja no cumplen con los límites permisibles establecidos en el Decreto Nº 883 [4]; el 90 % de la condición en ambos grupos de coliformes incumple la norma, reportando en este caso valores que son bastante elevados y que limitan considerablemente los usos del agua; manejándose las mismas características de contaminación que el río Miquija, tal como: el uso como balneario y lugar de recreación empleando el recurso para el contacto humano total permitiendo la deposición directa de organismos patógenos sobre él.

3.4. Comparación de los valores de los parámetros obtenidos con límites máximos permisibles establecidos en la normativa legal vigente

A continuación se procede a comparar los resultados obtenidos en la representación estadística de la data experimental, con los límites permisibles establecidos en el decreto n° 883, de acuerdo a los tipos y subtipos de agua propuestos, para los ríos Miquija y Goaigoaza, a partir de las Tablas 6 y 7 respectivamente.

Tal y como se muestra en la Tabla 6 y 7, en el caso del río Miquija, para el tipo de agua 1, subtipo de agua 1B, que indica que son aguas destinadas al uso doméstico, que pueden ser acondicionadas por medio de tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración, se puede evidenciar que los valores reportados del parámetro oxígeno disuelto (OD) se encuentra en toda su zona de estudio por debajo del límite establecido en el Decreto Nº 883, comprometiendo así no sólo la supervivencia de todos los organismos acuáticos, sino la calidad del recurso. Los parámetros pH, turbidez, dureza, sólidos totales y coliformes totales se encuentran dentro de los límites permisibles.

Para el tipo de agua 2, subtipo de agua 2A, que indica que son aguas destinadas a usos agropecuarios, que pueden ser empleadas para el riego de vegetales destinados al consumo humano, se evidencia que los valores reportados de Coliformes totales y fecales en la zona baja se encuentran muy por encima del límite permisible establecido en el Decreto Nº 883, viéndose comprometido así el ecosistema y la salud de la población que se sirve del consumo de estos vegetales que siembran y riegan con estas aguas esos espacios. El parámetro Sólidos Totales, se encuentran dentro de los límites permisibles.

Finalmente para el tipo de agua 4, subtipo 4A, que indica que son aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y d subsistencia, que pueden ser empleada para el contacto humano total, se evidencia que los valores reportados de coliformes totales y fecales en la zona baja no cumplen con una de las condiciones que establece el Decreto Nº 883, pues sólo cumplen con la condición del 10 % lo que implica por lo tanto que el recurso está comprometido con este parámetro. Hay que resaltar que el valor para el 90 % de las muestras de Coliformes Fecales es bastante alto referido a lo que establece la norma. El parámetro Moluscos infectados con S. mansoni se encontró ausente.

Una vez comparado los resultados obtenidos con los límites permisibles establecidos en el Decreto 883, se puede indicar que las aguas del rio Miquija en cada uno de los subtipos propuestos se encuentra comprometida en al menos uno o dos parámetros, a saber: oxígeno disuelto (OD), coliformes totales y fecales; aún y que sin embargo algunos de sus parámetros cumplan con la normativa. Lo que hace presumir el progresivo deterioro del recurso generado por las diversas actividades antrópicas.

Tal y como se muestra en la Tabla 8, en el caso del río Goaigoaza, para el tipo de agua 2, subtipo de agua 2A, que indica que son aguas destinadas a usos agropecuarios, que pueden ser empleadas para el riego de vegetales destinados al consumo humano, se evidencia que los valores reportados de coliformes totales y fecales en las zonas media y baja, consideradas como zonas críticas de estudio se encuentran por encima del límite permisible establecido en el Decreto Nº 883, viéndose comprometido así el ecosistema y la salud de la población que se sirve del consumo de estos vegetales que siembran y riegan en estos espacios. El parámetro sólidos totales, se encuentran dentro de los límites permisibles.

Tabla 6: Comparación de los resultados contra los límites permisibles del decreto 883 según el tipo de agua en el río Miquija.

Parámetros Evaluados	Valores Obtenidos			Decreto 883.Límites Permisibles.		
	Zona			Tipo de Agua		
	Alta	Media	Baja	1B	2A	4A
Temperatura °C	23,8	24,3	27,0			
Oxígeno disuelto (O.D) (mg/L)	1,5	1,7	1,9	Mayor de 4,0 mg/L		
pH (Adim)	7,02	7,08	6,79	6,0 – 8,5		
Turbidez (FTU=UNT)	0,16	0,01	0,25	Menor de 250 UNT		
Conductividad (mS/cm)	0,11	0,10	0,15			
Dureza (ppm= mg/L)	95,82	91,65	99,99	Límite 500 mg/L		
Sólidos Totales Disueltos (ppm=mg/L)	63,00	63,25	101,62	No exceder los 1500 mg/L	No exceder 3000 mg/L	

Tabla 7: Comparación de los resultados contra los límites permisibles del decreto 883 según el tipo de agua en el río Miquija (Continuación).

Parámetros Evaluados	Valores Obtenidos			Decreto 883. Límites Permisibles.		
	Zona			Tipo de agua		
	Alta	Media	Baja	1B	2A	4A
Coliformes totales (NPM/100 ml)			1286,50 **a)** En el 90 % 1157,85 **b)** En el 10 % 128,65	Promedio mensual menor a 10.000 NMP por cada 100 ml. (5.000 NMP por dos semana)	Promedio mensual menor a 1000 NMP por cada 100 ml. (500 NPM por dos semana)	**a)** Menor a 1000 NMP por cada 100 ml en el 90 % de una serie de muestras consecutivas. **b)** Menor a 5000 en el 10 % restante
Coliformes fecales (NPM/100 ml)			1201,38 **a)** En el 90 % 1081,242 **b)** En el10 % 120,138		Promedio mensual menor a 100 NMP por cada 100 ml. (50 NPM por dos semana)	**a)** Menor a 200 NMP por cada 100 ml en el 90 % de una serie de muestras consecutivas. **b)** Menor a 400 en el 10 % restante
Moluscos infectados con S. mansoni						Ausentes.

Finalmente para el tipo de agua 4, subtipo 4A, que indica que son aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia, que pueden ser empleada para el contacto humano total, se evidencia que los valores reportados de coliformes totales y fecales en las zonas media y baja no cumplen con una de las condiciones que establece el Decreto Nº 883, pues sólo cumplen con la condición del 10 % lo que implica por lo tanto que el recurso está comprometido con este parámetro, ya que el otro 90 % de los valores de las muestras de coliformes

Tabla 8: Comparación de los resultados contra los límites permisibles del decreto 883 según el tipo de agua en el río Goaigoaza.

Parámetros Evaluados	Valores Obtenidos			Decreto 883.Límites Permisibles.	
	Zona			Tipo de Agua	
	Alta	Media	Baja	2A	4A
Temperatura °C	25,9	26,3	26,7		
Oxígeno disuelto (O.D)	1,6	1,4	1,4		
pH (Adim)	6,82	6,89	6,95	No aplica	No aplica
Turbidez (FTU=UNT)	1,16	1,25	1,26		
Conductividad (mS/cm)	0,10	0,11	0,10		
Dureza (ppm= mg/L)	74,99	91,65	83,32		
Sólidos Totales Disueltos (ppm=mg/L)	62,25	63,00	64,00	No exceder 3000 mg/l	
Coliformes totales (NPM/100 ml)		2400 **a)** En el 90 % 2160 **b**) En el10 % 240	2400 **a)** En el 90 % 2160 **b**) En el10 % 240	Promedio mensual menor a 1000 NMP por cada 100 ml. (500 NPM por dos semana)	**a**) Menor a 1000 NMP por cada 100 ml en el 90 % de una serie de muestras consecutivas. **b)** Menor a 5000 en el 10 % restante
Coliformes fecales (NPM/100 ml)		2400 **a)** En el 90 % 1151,775 **b**) En el10 % 127,975	2400 **a)** En el 90 % 1151,775 **b**) En el10 % 127,975	Promedio mensual menor a 100 NMP por cada 100 ml. (50 NPM por dos semana)	**a)** Menor a 200 NMP por cada 100 ml en el 90 % de una serie de muestras consecutivas **b)** Menor a 400 en el 10 % restante
Moluscos infectados con S. mansoni					Ausentes.

fecales y totales son bastante altos referidos a lo que establece la norma. El parámetro moluscos infectados con S.mansoni se encontró ausente.

Una vez comparado los resultados obtenidos con los límites permisibles establecidos en el Decreto 883, se puede indicar que las aguas del río Goaigoaza en cada uno de los subtipos propuestos se encuentra comprometida en al menos uno o dos parámetros, a saber: coliformes totales y fecales; aún y que sin embargo algunos de sus parámetros cumplan con la normativa. Lo que hace presumir el progresivo deterioro del recurso generado por la intervención de la mano del hombre. Llama la atención que, el oxígeno disuelto (OD) en este río denota niveles de concentración bajos, parámetro que es imprescindible para mantener la vida acuática aunque no se encuentra normado dentro de estos subtipos de agua.

3.5. Estimación de caudales mensuales a través de un modelo matemático

A continuación, se muestra los resultados obtenidos para cada río, una vez aplicada la metodología del modelo Box–Jenkins, utilizando el software especializado Gretl.

Río Miquija. El modelo que está mejor adaptado a los datos de caudal del río Miquija es estacional de período $s = 12$, integrado de orden 1, autorregresivo en la parte estacional (AR) de orden 1 y media móvil (MA) de orden 4, modelo $\text{SARIMA}(0,1,4)(1,1,0)_{12}$. La estacionalidad fue determinada por el periodograma de los datos, el orden de integración por la prueba de raíces unitarias, los órdenes AR y MA fueron determinados mediante una búsqueda exhaustiva de los modelos posibles.

Tabla 9: Modelo mejor aceptado a los datos del caudal del río Miquija: usando las observaciones 2008:02 – 2010:11. Variable dependiente ΔQ_t .

Parámetro	Coeficiente	Desv. Típica	p–valor
Φ_1	0,347072	0,207622	0,0946
θ_4	−0,595524	0,153642	0,0001

Raíz	Nro.	Parte Real	Módulo
MA	Raíz 1	-1,1383	1,1383
	Raíz 2	1,1383	1,1383
	Raíz 3	-1,1383	1,1383
	Raíz 4	1,1383	1,1383
AR (estacional)	Raíz 1	2,8812	2,8812

De acuerdo a los resultados de la Tabla 9, el modelo que mejor se adapte a los datos del río Miquija está dado por la ecuación (1)

$$\Delta Q_t = 0,347072\Delta_{12}Q_t - 0,595524e_{t,4} + e_t, \quad (1)$$

donde:
ΔQ_t: Diferencia de caudal en un tiempo t;
$\Delta_{12}Q_t$: Diferencia de caudal de 12 meses atrás;
e_{t-4}: error de 4 meses atrás;
e_t: error en el tiempo.
Todos los caudales tienen unidades (L/s).

Río Goaigoaza. El modelo que está mejor adaptado a los datos de caudal del río Goaigoaza integrado de orden 1, autorregresivo (AR) de orden 4, por lo cual queda de la forma ARIMA(4, 1, 0).

Tabla 10: Modelo mejor aceptado a los datos del caudal del río Goaigoaza: usando las observaciones 2004:07 – 2006:09. Variable dependiente ΔQ_t .

Parámetro	Coeficiente	Desv. Típica	p–valor
phi_4	−0, 493620	0, 157312	0, 0017

Raíz	Nro.	Parte Real	Módulo
AR	Raíz 1	1, 1930	1, 1930
	Raíz 2	1, 1930	1, 1930
	Raíz 3	−1, 1930	1, 1930
	Raíz 4	−1, 1930	1, 1930

De acuerdo a los resultados de la Tabla 9, el modelo que mejor se adapte a los datos del río Goaigoaza está dado por la ecuación (2)

$$\Delta Q_t = -0,493620\Delta Q_{t-4} + e_t. \quad (2)$$

Las raíces de los polinomios autorregresivos y media móvil de los modelos estimados en las Tablas 9 y 10 garantizan que los modelos cumplen con la hipótesis de Box–Jenkins, ya que todos los módulos de las raíces son mayores a 1, lo cual garantiza la estabilidad de la serie y permite realizar pronósticos.

Es importante resaltar que, estadísticamente estos modelos son considerados un modelo inicial por contar solo con 3 años de data mensual, ya que para realizar un modelo más formal, haría falta por lo menos 30 años en datos anuales de acuerdo a lo establecido por Guajarati [7].

3.6. Evaluación de caudal para ambos ríos

Mediante los modelos matemáticos estimados para cada río, dados en las ecuaciones (1) y (2), fue efectuado el pronóstico estadístico del caudal, cuyos resultados están en la Figuras 10 y 11.

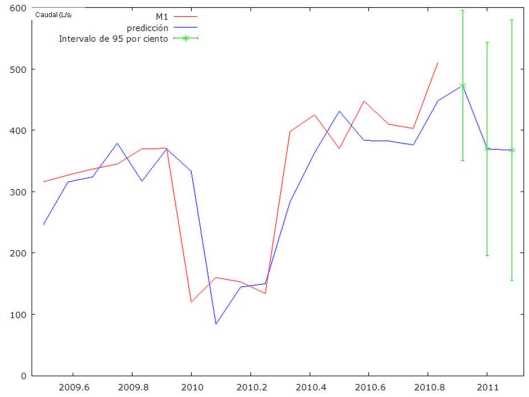


Figura 10: Pronóstico del caudal del río Miquija utilizando el modelo estimado.

Tabla 11: Valores obtenidos de la predicción del caudal ($\hat{Q}_t$) en el río Miquija.

$\hat{Q}_t$	Predicción (L/s)	Desviación Típica	Intervalo al 95 %
2010:12	473,04	62,6008	(350,34; 595,73)
2011:01	369,78	88,5309	(196,26; 543,30)
2011:02	367,54	108,4280	(155,03; 580,06)

Río Miquija. Para intervalos de confianza del 95 %, los resultados del pronóstico del caudal para el río Miquija están en la Tabla 11.

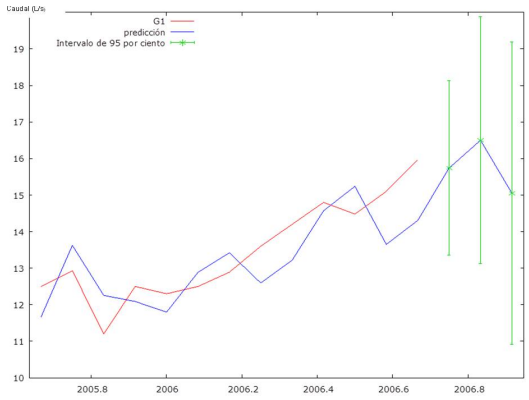


Figura 11: Pronóstico del caudal del río Goaigoaza utilizando el modelo estimado.

Tabla 12: Valores obtenidos de la predicción del caudal ($\hat{Q}_t$) en el río Goaigoaza.

$\hat{Q}_t$	Predicción (L/s)	Desviación Típica	Intervalo al 95 %
2006:10	15,74	1,2176	(13,35; 18,13)
2006:11	16,50	1,7219	(13,12; 19,87)
2006:12	15,05	2,1089	(10,92; 19,18)

Río Goaigoaza. Para intervalos de confianza del 95 %, los resultados del pronóstico del caudal para el río Goaigoaza están en la Tabla 12.

En las Figuras 10 y 11, se puede observar que los valores ajustados (en azul) siguen de cerca los valores de los datos originales en el tiempo, en un intervalo de confianza del 95 % (en Verde); lo que permite generar buenas estimaciones de caudal en el tiempo.

Para la evaluación del caudal, apoyados en el modelo matemático ajustado, junto con la curva pronóstico de los ríos Miquija y Goaigoaza, se puede inferir que el comportamiento de los presentes ríos ha sido No Estacionario a lo largo del tiempo. Lo que permite ratificar que los cambios de caudal en el tiempo también son atribuidos a las afectaciones ambientales evidenciadas, tales como: asentamientos ilegales, tala y quema de árboles, desarrollo de actividad agrícola, agropecuaria, balnearia y construcción de presas de gaviones, lo cual conduce a la disminución y desvío de estos recursos hídricos.

4. Conclusiones

Se seleccionaron 9 puntos para el monitoreo dentro de la subcuenca, de acuerdo al análisis del P.O.R.U, las encuestas y el recorrido por las zonas. La captación de las muestras se efectuó sobre 9 puntos de monitoreo para la obtención de los parámetros fisicoquímicos; contemplando 4 puntos críticos de ellos para los análisis microbiológicos. La concentración del oxígeno disuelto en el río Miquija en sus zonas: alta, media y baja es de 1,5 mg/L, 1,7 mg/L y 1,9 mg/L respectivamente, el cual se encuentra por debajo de los 4mg/L, según el subtipo de agua 1B establecidos en la norma. La concentración de coliformes totales y fecales en el análisis muestral de puntos críticos del río Miquija, en su zona baja es de 1157,85 NPM/100 mL y 1081,242 NPM/100 mL respectivamente, los cuales se encuentran por encima del límite permisible, según el subtipo de agua 2A y 4A establecido en la norma, mientras que el río Goaigoaza, en su zona media y baja es de 2160 NPM/100 mL para ambos sectores, los cuales se encuentran por encima del límite permisible, según el subtipo de agua 2A establecido en la norma. La concentración de coliformes fecales en el análisis muestral de puntos críticos del río Goaigoaza en su zona media y baja es de 1151,775 NPM/100 mL para ambos sectores, los cuales superan significativamente el límite permisible establecido por la norma, para el subtipo de agua 4A.

Con los datos de los caudales históricos, se logró identificar un modelo matemático para cada río en estudio, que estima en el tiempo los caudales mensuales, a través de la herramienta estadística Gretl se pudo realizar el estudio exhaustivo de la serie datos históricos, para lograr la mejor modelación de los datos. Las aguas presentes en los ríos Miquija y Goaigoaza, no cumplen con los límites permisibles establecidos en el Decreto 883 conforme a la clasificación del agua Tipo 1 (1B), Tipo 2 (2A) y Tipo 4 (4A). El comportamiento del caudal a lo largo del tiempo en los ríos Miquija y Goaigoaza ha sido No estacionario, pudiendo atribuir estos cambios a las afectaciones ambientales reflejadas en el

presente estudio. La calidad y caudal de agua en la subcuenca hidrográficas Miquija-Goaigoaza se encuentra comprometida para cada uno de los tipos de aguas y usos para los cuales pueden ser destinados estos recursos hídricos. Las fuentes de contaminación que están incidiendo en mayor proporción en los ríos Miquija y Goaigoaza son los agentes patógenos.

Reconocimientos

El presente Trabajo Especial de Grado fue reconocido por la Escuela de Ingeniería Química, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, Venezuela, con Mención Honorífica por su aporte de nuevos registros ambientales en la Subcuenca Miquija – Goaigoaza, ubicada en la vertiente norte del Parque Nacional San Esteban (PNSE), Estado Carabobo – Venezuela.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Nacional de Parques – INPARQUES por el apoyo recibido en el acceso y guía a la zona de estudio, así como también al Instituto Autónomo del Sistema Integrado de Emergencias, Desastres y Apoyo a la Gestión de Riesgo del Estado Carabobo, Venezuela - I.A.S.I.E.D.A.G.R.E.C por facilitar los equipos de campo para la determinación de los parámetros fisicoquímicos, finalmente a la Hidrológica del Centro - Hidrocentro C.A y la Secretaria de Ordenación del Territorio, Ambiente y Recursos Naturales por facilitar la data histórica que sirvió de base para la estimación de los caudales mensuales mediante los modelos matemático elaborado para cada río de estudio.

5. Referencias

[1] M. A. Villa. Evaluación de la calidad del agua en la subcuenca del río Yacuambi. Propuestas de tratamiento y control de la contaminación. Tesis de Maestría, Universidad de Cádiz, Cádiz, España, 2011.

[2] DEVIDA. Estudio de la calidad del agua en el valle del Río Apurimac. Reporte Técnico, DEVIDA, Perú, 2013.

[3] COVENIN. COVENIN 2709:2002. Aguas naturales, industriales y residuales. Guía para las técnicas de muestreo. (1^{era} Revisión). COVENIN, 2002.

[4] Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales. Decreto N° 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*, 5021(Extraordinario), 1995.

[5] APHA, AWWA, and WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater, 1998.

[6] D. Harris. *Análisis químico cuantitativo*. Reverté, España, 3 edition, 2007.

[7] D. Gujarati. *Econometría*. McGraw-Hill Interamericana, México, 5 edition, 2010.

Tech note: bioremediation, enemy of cadmium

Yeimy Nieves, Norbis Parra, Samuel Villanueva*, Magaly Henríquez

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

Abstract.- At present there is a great concern for the contamination of agricultural soils due to the presence of heavy metals directly involved with damage to plants and humans. In order to determine the technologies developed worldwide aimed at the remediation of contaminated soil with cadmium. Specifically to the processes oriented in bioremediation, an information survey was developed consulting databases of patents and scientific publications. This research describes two technologies based on the use of plants and fungi respectively, which are of potential application to a cocoa producing region, located in Miranda State, Venezuela.

Keywords: biotechnology; soils; bioremediation; cadmium; cocoa; surveillance technological; intelligence competitive.

Nota técnica: biorremediación, enemigo del cadmio

Resumen.- En la actualidad existe una gran preocupación por la contaminación de suelos agrícolas debido a la presencia de metales pesados involucrados directamente con daños en plantas y humanos. Con la finalidad de determinar las tecnologías desarrolladas a nivel mundial orientadas a la remediación de suelos contaminados con cadmio, específicamente a los procesos orientados en la bioremediación, se desarrolló un levantamiento de información consultando bases de datos de patentes y de publicaciones científicas. En la presente investigación se describen dos tecnologías basadas en el uso de plantas y hongos respectivamente, las cuales son de potencial aplicación a una región productora de cacao, ubicada en el Estado Miranda, Venezuela.

Palabras clave: biotecnología; suelos; biorremediación; cadmio; cacao; vigilancia tecnológica; inteligencia competitiva.

Recibido: 26 noviembre 2018
Aceptado: 22 marzo 2019

1. Introducción

Desde la época precolombina el cacao *Theobroma Cacao L.* ha sido un cultivo de vital importancia, usado tanto para rituales como en la dieta de los habitantes de las Américas [1]. En Latinoamérica el cacao es cultivado en países como Ecuador, Perú, Brasil, México, El Salvador y Venezuela, la producción del período 2017-2018 en América es de alrededor de 748 mil toneladas lo que representa un 16,3 % de la producción mundial y aproximadamente 1.700 millones de dólares norteamericanos. No obstante, debido a las regulaciones implementadas el 1 de enero de 2019 por la Unión Europea sobre las concentraciones permitidas de cadmio (Cd) en el chocolate y productos derivados de cacao, la exportaciones al mercado europeo estarán seriamente afectadas [2].

El cadmio es un metal pesado que no cumple ninguna función metabólica tanto en la planta de cacao como en humanos por lo que es considerado un metal tóxico debido a que puede ocasionar disfunción tubular renal, cálculos renales, alteración del metabolismo del calcio y esquelético, defectos endocrinos, reproductivos y respiratorios [3]. El cadmio entra en la alimentación humana con los vegetales y productos animales. Se fija a las plantas más rápidamente que el plomo. Esto ha generado una gran preocupación a nivel mundial por lo que se han tomado medidas al respecto, estableciéndose límites a la concentración de cadmio que pueden contener los alimentos y así sean aptos para el consumo humano, además de la ingesta semanal de cadmio según el peso corporal.

El *Theobroma Cacao L.* absorbe el cadmio

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

(Cd) del suelo y lo acumula en las almendras de cacao convirtiéndose en un riesgo para la salud de los consumidores [4]. Es importante tomar en cuenta en materia de exportación que, la comunidad europea es la región que importa más cacao y sus derivados en el mundo, con cantidades aproximadas de 6.000.000 de toneladas por año [2]. A partir del primero de enero de 2019 entrará en vigencia una nueva legislación para las importaciones de cacao y sus derivados en la que la comisión económica europea regulará el contenido de Cd en las importaciones de cacao.

En cuanto a la remediación de suelos para cultivos existen una cantidad interesante de tecnologías enfocadas en la biorremediación. Método que aplica agentes biológicos para la eliminación parcial o total de contaminantes y/o sustancias tóxicas del medio ambiente. A continuación presentaremos una sinopsis sobre las diferentes tecnologías aplicadas a la recuperación de suelos contaminados por metales pesados con la finalidad de que sean consideradas como posibles alternativas para la eliminación de cadmio en plantaciones de *Theobroma Cacao L.* [5].

2. Aspectos Teóricos y Antecedentes

El cadmio

El cadmio es un metal de color blanco azulado, dúctil, blando, maleable y con una densidad 8,642 g/cm^3. Es un elemento poco abundante en la naturaleza, constituye aproximadamente 0.1 ppm de la corteza terrestre y se encuentra asociado a compuestos de zinc. Específicamente en suelos no contaminados, el cadmio debe ser menor a 1 mg/kg. Como metal puro, no se encuentra en el ambiente, es más abundante en forma de óxidos complejos, sulfuros y carbonatos de zinc, plomo y menas de cobre. La concentración de cadmio en aire de áreas industriales varía de 9,1 a 26,7 mg/m^3 y en áreas rurales de 0,1 a 6 mg/m^3. El tiempo de permanencia del cadmio en suelos es de hasta 300 años y el 90 % permanece sin transformarse [6].

Contaminación de suelo por metales pesados

Los metales pesados están directamente relacionados con los riesgos por contaminación de los suelos, toxicidad en las plantas y los efectos negativos sobre la calidad de los recursos naturales y el ambiente. Estos peligros dependen de la toxicidad específica del metal, la bioacumulación, persistencia y no biodegradabilidad [7]. En el suelo el mayor peligro reside en su acumulación por las plantas y la transferencia a los animales incluido el hombre [8]. En general, la distribución de metales pesados en los suelos es un fenómeno complejo que se ve influenciado por factores como el potencial redox, el pH, el contenido de materia orgánica, la capacidad de intercambio catiónico, el nivel de las aguas subterráneas y sus fluctuaciones, entre otros [9]. En los últimos años, se han realizado estudios con el fin de determinar la concentración de metales pesados como el cadmio en suelos y así analizar su presencia en diferentes cultivos de gran consumo humano e interés mundial.

En el campo ambiental, el cadmio es un elemento relativamente raro en la litosfera. Las principales fuentes de contaminación son: la minero metalurgia de metales no ferrosos, la metalurgia del hierro y acero, la fabricación de fertilizantes fosfatados, la incineración de residuos de madera, carbón o "plásticos", la combustión de hidrocarburos y las aplicaciones industriales de cadmio [6].

Los procesos naturales de liberación de Cd como fuente de contaminación son insignificantes en comparación con el procedente de la actividad humana. La contaminación del suelo proviene de pigmentos, pinturas, baterías, PVC, aleaciones y fertilizantes químicos fosfatados. La concentración de cadmio promedio en los suelos va de 0,07 a 1,1 mg/kg. A valores altos de pH el cadmio no es móvil posiblemente por la baja solubilidad de los carbonatos y fosfatos, aunque el pH y el potencial redox son importantes en su movilidad y alta afinidad con la materia orgánica, oxihidroxidos de hierro, alofano e imogolita, no así con las arcillas. En general podemos decir que a pH ácidos los oxihidroxidos de hierro y la materia orgánica controlan la solubilidad del cadmio y que a pH alcalinos el Cd precipita por lo que es inmóvil. La concentración de Cd en la solución del suelo va de 0,2 a 6 μg/L, en suelos contaminados se ha llegado a reportar concentraciones hasta de 400 μg/L. Para

recuperar los suelos contaminados por cadmio, es recomendable entre otras cosas: lavados en suelos ácidos, encalar (para elevar el pH) y aumentar la capacidad de intercambio de cationes [10].

Cacao y cadmio

El cacao es un producto de exportación importante para economías en desarrollo como África, Asia, Oceanía, América Latina y el Caribe, su valor en el mercado global es de aproximadamente 12 mil millones de dólares. A pesar del futuro promisorio, se ha evidenciado la presencia de cadmio (Cd) en el grano de cacao y sus derivados. Las plantas de cacao expuestas a altos niveles de cadmio sufren una reducción importante en procesos vitales tales como la fotosíntesis, la absorción de agua y de nutrientes. En consecuencia, presentan clorosis, inhibición del crecimiento, pardeamiento de las puntas de las raíces y finalmente, su muerte [11, 12].

En este sentido, durante el año 2009, el Panel de contaminantes de La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA por European Food Safety Authority) estableció una ingesta semanal de 2,5 mg/kg de peso corporal para el cadmio [1, 13]. Luego, la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS), a través del Comité de Expertos en Aditivos Alimentarios Conjunto FAO/OMS (JECFA Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), en el año 2011, ratificó la misma ingesta, a través del documento Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain [14].

Debido a lo anteriormente planteado, la Unión Europea notificó al Comité de Medidas Sanitarias y Fitosanitarias de la Organización Mundial del Comercio, el Proyecto de Reglamento de la Comisión que modifica el Reglamento (EC) Nro. 1881/2006 en cuanto a los niveles máximos de cadmio en los productos alimenticios, en el cual incluye a otros alimentos que no fueron tomados en cuenta en el documento del año 2006, para los niveles máximos de cadmio permitido. Entre ellos están el cacao y los derivados del chocolate que se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Valores máximos (Vm) de Cd permitidos (mg/Kg) en cacao y productos derivados del chocolate para la Unión Europea [15]

Productos de Cacao	Vm
Chocolate con leche con un contenido de materia seca total de cacao < 30 %	0,1
Chocolate con leche con un contenido de materia seca total de cacao < 50 %; chocolate con leche con un contenido de materia seca total de cacao ≥ 30 %	0,3
Chocolate con leche con un contenido de materia seca total de cacao ≥ 50 %	0,8
Cacao en polvo vendido al consumidor final o como ingrediente en cacao en polvo edulcorado vendido al consumidor final	0,6

La Unión Europea notificó que la adición al Reglamento 1881 de 2006 entra en vigencia a partir de enero de 2019 [16] y lo ratifica en el reglamento 488 del 12 de mayo de 2014 [15]. Específicamente para el cacao y sus derivados, la Comisión Europea se apoyó en que el chocolate y el cacao en polvo que se venden al consumidor final puede contener altos niveles de cadmio [16]. Como tales productos son consumidos por los niños hay que establecer los niveles máximos de cadmio para los distintos tipos de chocolates y de cacao en polvo de venta al consumidor final.

Proceso de biorremediación

La biorremediación describe una variedad de sistemas que utilizan organismos vivos como plantas, hongos, bacterias, entre otros para degradar, transformar o remover compuestos orgánicos tóxicos a productos metabólicos inocuos o menos tóxicos. La estrategia biológica a emplearse dependerá de las actividades catabólicas de los organismos, y por consiguiente de su capacidad para utilizar los contaminantes como fuente de alimento y energía. El proceso de biorremediación se caracteriza por ser ampliamente utilizado como parte de las tendencias de investigación en el campo biológico debido a que presenta grandes ventajas respecto a otros métodos que emplean mecanismos químicos y/o industriales que afectan negativamente el entorno biológico de las plantaciones. Es importante destacar que

durante este proceso ocurren reacciones de oxido–reducción, procesos de absorción e intercambio iónico e incluso reacciones de acomplejamiento y quelación a nivel molecular [17].

Una de las ventajas de ésta tecnología es que la forma de biodegradar al contaminante dependerá de su estructura química y las especies microbianas empleadas, aunque no todos los compuestos orgánicos son susceptibles a la biodegradación, los procesos de biorremedación se han usado con éxito para tratar suelos, lodos y sedimentos contaminados [17].

Los suelos representan un sistema naturalmente equilibrado, con niveles importantes de vulnerabilidad a distintos factores como lo son: la contaminación de aguas residuales, desechos industriales por metales pesados y uso irracional de fertilizantes, ocasionando de forma temporal o permanente daños en su composición que pueden afectar los ecosistemas y los seres vivos.

De acuerdo con esto, durante los últimos años se han incrementado los estudios sobre la recuperación de suelos contaminados con metales pesados. Según el trabajo de González [18] resumió las principales alternativas biológicas que pueden usarse para la descontaminación haciendo énfasis en que el uso de plantas, requiere considerar a sus microorganismos simbióticos mutualistas de la rizosfera. El autor concluye que la interacción planta-microorganismos rizosféricos necesita considerarse para incrementar el éxito de las alternativas biológicas, que se utilicen con Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs). La utilidad de los microorganismos rizosféricos dependerá básicamente del nivel de contaminación, del tipo de contaminante del suelo y de los objetivos establecidos para la recuperación.

En este contexto, Ortiz–Cano *et al* [19] indicaron que la incorporación de micorrizas incrementó significativamente la concentración de Pb y Cd en raíz, tallo y hoja de quelite. Los investigadores concluyeron que la planta de *Amaranthus hybridus L* tiene la capacidad de concentrar en sus tejidos plomo y cadmio al crecer en suelos contaminados conforme aumenta la edad de la planta independientemente de la agregación de micorrizas (*Entrophospora columbiana*, *Glomus intraradices*, *G. etunicatum*,*G.clarum*), lo que hace que esta especie represente una solución potencial para la remediación de suelos contaminados con metales pesados.

Los hongos utilizados en el estudio presentaron una relación simbiótica con las plantas. Observándose una asociación positiva y significativa entre el porcentaje de colonización y la concentración de Pb y Cd en los tejidos de raíz, tallo y hoja. Mejorándose la colonización micorrízica y la capacidad extractora de Pb y Cd conforme se incrementó la edad de la planta [19].

Por otra parte, Muga [20] reportó que cultivos de Cosmos bipinnatus ubicados en zonas agrícolas aledañas a depósitos de desechos tóxicos fueron capaces de acumular metales pesados en raíces y partes aéreas. El estudio se realizó en un período de dos meses, demostrando la capacidad de absorción del Cosmos bipinnatus y su uso potencial como agente fitorremediador de suelos contaminados con metales pesados.

3. Metodología

Una búsqueda en la base de datos PATENTSCOPE fue desarrollada usando la ecuación ((bioremediation OR biosorption) AND cadmium) en el campo título. Los resultados fueron recuperados para el periodo 01/01/2012 – 31/12/2017, se seleccionó una (1) patente por familia y las veintiuna (21) solicitudes y concesiones de patentes relevantes fueron almacenadas, tratadas y analizadas.

Para las publicaciones científicas, se utilizó la base de Google Académico y en cuanto a la literatura gris las plataformas correspondientes a la Universidad Central de Venezuela, Universidad Simón Bolívar, Universidad de Carabobo, Universidad de Los Andes y la Universidad del Zulia para el mismo periodo de tiempo.

4. Resultados y Discusión

A continuación, estarán esbozados los resultados obtenidos a través del desarrollo del área de conocimiento realizando un análisis y evaluación a profundidad de las tendencias de investigación e invención sobre el tema de interés.

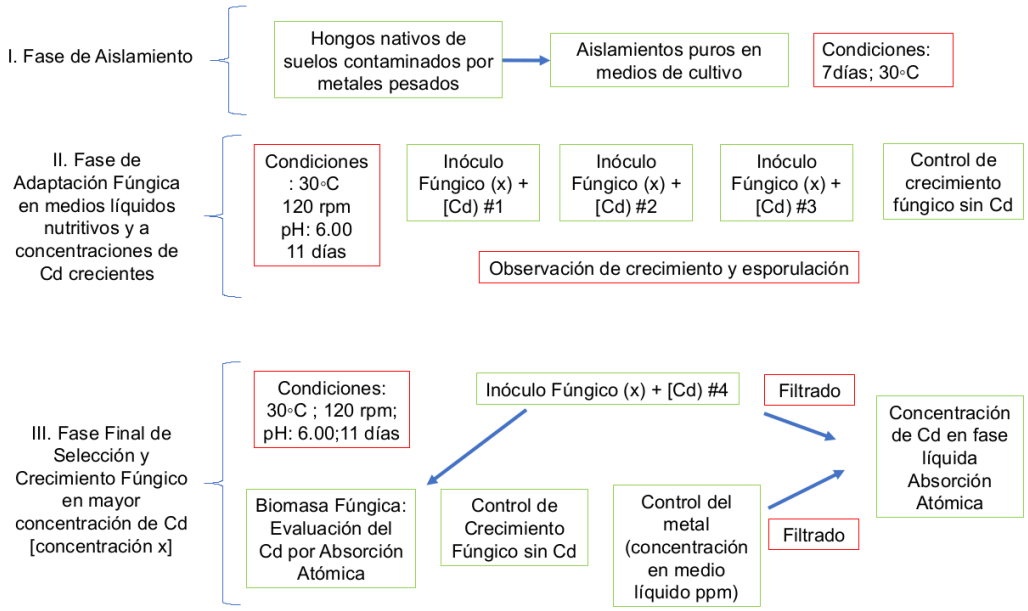


Figura 1: Metodología general para evaluar la capacidad de biosorción de hongos de vida libre nativos de suelos contaminados por Cd [17].

4.1. Tecnologías de biorremediación utilizadas para evitar la biosorción de cadmio por plantas de cacao

a) Biosorción de cadmio por cepas fúngicas nativas de suelos contaminados, tecnologías con microorganismos

La biosorción es un fenómeno ampliamente estudiado para la biorremediación de metales como el cadmio (Cd), cromo (Cr), plomo (Pb), níquel (Ni), zinc (Zn) y cobre (Cu). La biosorción está determinada por los mecanismos altamente específicos para absorber, traslocar y acumular nutrientes [21]. Por ello, los investigadores, Guerra y colaboradores en el 2014 [17] estudiaron adaptar, seleccionar y evaluar en medios nutritivos líquidos, la capacidad de biosorción de cadmio por cepas fúngicas nativas de vida libre, a fin de obtener las más eficientes. Las cepas fueron aisladas de suelos contaminados por metales pesados en cultivos de cacao del municipio de San Vicente de Chucuri y el Carmen (Departamento de Santander-Colombia) y de suelos mineros de la región de California (Departamento de Santander-Colombia) en Colombia donde tomaron 15 muestras de suelo al azar con una profundidad de 20 cm desde de la superficie, con un peso aproximado de 1 Kg para cada muestra. La Figura 1 muestra un diagrama de la metodología empleada.

Entre los resultados, los autores seleccionaron tres (03) grupos de organismos con características morfologicas comúnes (morfoespecies) destacadas por su capacidad de adaptación y crecimiento en soluciones nutritivas y suplementadas con concentraciónes crecientes de cadmio, el cual afecta las características morfológicas y la esporulación de los microorganismos dependiendo de la cepas empleadas.

La Tabla 2 refleja que en medios líquidos, la acumulación de los hongos es elevada y cumplen con el siguiente orden creciente de actividad; *Penicillum*–L004 (88,93 %) < *Trichoderma*–L006 (96,06 %) < *Aspergillus*–L007 (98,63 %). Los resultados permiten inferir que las cepas L006 y L007 pudiesen ser empleadas en la remoción de metales pesados según la metodología desarrollada.

b) Tecnologías de Fitorremediación ó Fitoextracción de Suelos Contaminados con cadmio utilizando Galinsoga parviflora *(Albahaca silvestre)*

En el marco de ofrecer alternativas para la fitoremediación de suelos contaminados con

Tabla 2: Porcentaje de captación de metales pesados por cepas aisladas de suelos contaminados. Municipios: San Vicente de Chucuri, El Carmen y California (Santander) [17].

Nomenclatura por sitio de muestreo	Morfoespecie fúngica	Concentración de [Cd] ppm, en el filtrado	Concentración de [Cd] ppm en la biomasa fúngica**	Porcentaje de captación de Cd
EC5	*Aspergillus*–L007	1,11	80,09	98,63
EC2	*Trichoderma*–L006	3,20	78,00	96,06
SV6	*Penicillum*–L004	8,99	72,21	88,93
–	Control	81,20	0,00	0,00

EC: Suelos Cacaoteros del Municipio del Carmen, Departamento de Santander, Colombia;

SV: Suelos de la Región Cacaotera de San Vicente de Chucuri, Departamento de Santander, Colombia.

*_** los valores obtenidos corresponden a la medida obtenida de muestras evaluadas por absorción atómica por triplicado.

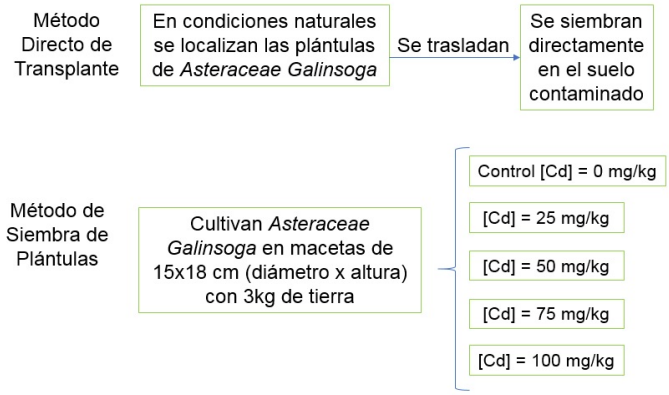


Figura 2: Metodología empleada por Mingan L., Lijin L, y col. como método de recuperación de suelos contaminados por cadmio utilizando la *Galinsoga parviflora* denominada comúnmente en Venezuela como: Albahaca silvestre bajo el registro de patente CN103447290B en la República Popular de China [21].

cadmio en plantaciones de cacao, los inventores Ming'an L., Lijin L, y col, patentaron en la República Popular de China bajo el registro (CN103447290B), un método de recuperación de suelos contaminados por cadmio utilizando la Galinsoga parviflora denominada comúnmente en Venezuela como Albahaca silvestre. La Galinsoga p. es una planta herbácea de florecimiento anual que se encuentra en mayor proporción en México y Argentina.

La Figura 2 muestra la metodología aplicada en la cual la *Galisoga p*. en un lapso de 60 días, acumuló un promedio de 75 mg/kg de cadmio en forma de $CdCl_2$. El análisis estructural celular y de fotosíntesis indicó que las afectaciones al crecimiento y de biomasa no son significativas. Los que nos permite inferir que su aplicación como herramienta para la remediación de suelos es prometedora [21].

4.2. Comparación de las tecnologías de micorremediación y fitoremediación de suelos contaminados con cadmio

Las nuevas tecnologías aplicadas para la recuperación de los suelos contaminados apuntan hacia el uso de métodos biorremediadores.

La metodología de micorremediación aplicada por la Universidad de Santander, se basó en las capacidades de crecimiento, adaptación y biosorción de hongos nativos con la finalidad de aplicarse en suelos agrícolas. Mostró resultados interesantes que indican una viabilidad técnica

Tabla 3: Comparación de los métodos de micorremediación y fitorremediación

Tecnología de remediación.	Biosorción de cadmio por cepas fúngicas nativas de suelos contaminados.	Fitorremediación de Suelos Contaminados con cadmio utilizando la *Galinsoga parviflora* (Albahaca silvestre).
Organismo o compuesto empleado.	*Aspergillus* y *Trichoderma sp*.	*Galinsoga parviflora* (Albahaca silvestre).
Disponibilidad del Organismo.	Se presentan naturalmente en diferentes ambientes, son hongos comunes de suelos agrícolas.	Crece sin condiciones climáticas estrictas, es de fácil propagación, se puede cultivar con gran facilidad. Tiene éxito particularmente en suelos húmedos y se ve favorecido por un fotoperíodo largo y una alta intensidad de luz.
Aspecto económico.	Esta técnica resulta beneficiosa ya que los hongos de interés están disponibles en la naturaleza.	La Albahaca silvestre se reproduce rápidamente, al hacer una inversión en semillas luego se pueden obtener muchas plántulas, bien sea por la propia dispersión del viento, o de manera asexual.
Nivel Investigativo.	*In Vitro*, esto resulta ser una limitante ya que existen otros parámetros que evaluar a la hora de poner en práctica esta técnica, como lo es el pH del suelo, un factor determinante, y la interacción planta-hongo con el fin de maximizar los beneficios. Adicionalmente, debe existir un conocimiento técnico en cuanto a la manipulación de las cepas fúngicas a nivel de laboratorio en medio líquido.	*In Situ*, esto representa un gran avance, sin embargo hay que considerar que la Albahaca silvestre se debe cultivar bajo controles pertinentes ya que se puede convertir en maleza afectando así el desarrollo del cultivo.
Condiciones Mínimas.	Se deben considerar factores ambientales como el pH, la temperatura y la humedad, los cuales brindan las condiciones óptimas y son clave para el crecimiento de *Aspergillus sp.* y *Trichoderma sp*.	La Albahaca silvestre puede crecer en suelos con pocos requerimientos nutritivos. Es una hierba común que se encuentra a menudo en hábitat alterados y áreas agrícolas de muchas partes de regiones templadas y subtropicales del mundo.

potencial como una herramienta para la extracción de cadmio. No obstante, el desarrollo de la invención, se encuentra a nivel de laboratorio, siendo necesario el estudio de diversos parámetros con el objetivo de conocer el alcance de la metodología y su escalamiento. En cuanto al proceso de fitorremediación registrado por la inventora Lin Lijin, es de menor desarrollo tecnológico, requiere una baja inversión y control. Sin embargo, la actividad de acumulación de las plantas depende de la concentración de cadmio en los suelos contaminados. Ambos procesos requieren de posteriores estudios para determinar su vialidad técnica y económica.

Es importante recordar que los últimos años los avances en las áreas de biotecnología e ingeniería recombinante han permitido potenciar las actividades y propiedades de los microorganismos. Los resultados alcanzados por las técnicas de biorremediación representan un primer paso hacia la solución de los suelos contaminados por metales pesados. En la Tabla 3, se comparan algunos aspectos de las diferentes tecnologías estudiadas.

5. Conclusiones

De acuerdo con la revisión realizada los estudios se centran en el uso de técnicas biorremediadoras basadas en biosorción de cadmio por cepas fúngicas nativas de suelos contaminados y fito-

rremediación de suelos contaminados con cadmio utilizando la *Galinsoga parviflora* (Albahaca silvestre). Siendo altamente efectiva el uso de las cepas fúngicas en medio acuoso, los tres tipos de cepas estudiados *Aspergillus*-L007, *Trichoderma*-L006 y *Penicillum*-L004 presentaron porcentajes de biosorción de cadmio en medio liquido de 98,63 %, 96,06 % y 88,93 % respectivamente a nivel de laboratorio. En el caso de la *Galinsoga parviflora* como técnica de fitorremediación fue patentada por investigadores de la República Popular de China, resultando una técnología efectiva para suelos altamente contaminados por metales pesados, en este caso cadmio, tomando en cuenta que debe aplicarse previo al desarrollo de cultivos, donde exista una incidencia de luz solar considerable con una humedad controlada del 80 %.

Ambas biotecnologías tienen un uso potencial en suelos y aguas de riego contaminados con cadmio. La biorremediación mediante cepas fúngicas podría emplearse a través del agua de riego del cultivo de cacao. Por otra parte, el tratamiento de fitorremediación con *Galinsoga parviflora* tiene facilidades para ser aplicado a suelos. Sin embargo, para garantizar el éxito del control del cadmio en el fruto del árbol de *Theobroma Cacao L.* debe considerarse un estudio a nivel de laboratorio de ambas biotecnologías aplicadas de acuerdo a las características climatológicas de la región, y posteriormente llevar a escala piloto. Para el desarrollo de las cepas fúngicas, se requiere de un personal especializado, mientras que para la fitorremediación con Galinsoga parviflora es suficiente con conocimientos básicos de *buenas prácticas agrícolas*.

6. Referencias

[1] M.A. Arvelo, T. Delgado, S. Maroto, J. Rivera, I. Higuera y A. Navarro. Estado actual sobre la producción y el comercio del cacao en América. Reporte técnico, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A.C. (CIATEJ), Jalisco, México, 2016.

[2] A. Ramirez. Toxicología del cadmio. conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. *Anales de la Facultad de Medicina*, 63(1):51 – 64, 2002.

[3] M.P. Benavides, S.M. Gallego, and M.L. Tomaro. Cadmium toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17(1):21 – 33, 2005.

[4] E. Chavez, Z.L. He, P. J. Stoffella, R.S. Mylavarapu, Y.C. Li, and V.C. Baligar. Chemical speciation of cadmium: An approach to evaluate plantavailable cadmium in ecuadorian soils under cacao production. *Chemosphere*, 150:57 – 62, febrero 2016.

[5] G. Hernández-Ruiz, N. Álvarez Orozco y L. Ríos-Osorio. Biorremediación de organofosforados por hongos y bacterias en suelos agrícolas: revisión sistemática. *Corpoica Cienc Tecnol Agropecuaria*, 18(1):139 – 159, Enero – Abril 2017.

[6] M. McBride. Comments on "adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals". *Soil Science Society of America Journa*, 55(5):1508, 1991.

[7] S. Wang, Y. Wang, R. Zhang, W. Wang, D. Xu, J. Guo, P. Li, and K. Yu. Historical levels of heavy metals reconstructed from sedimentary record in the hejiang river, located in a typical mining region of southern china. *Sci Total Environ*, 532:645 – 654, Noviembre 2015.

[8] X. Liu, Q. Song, Y. Tang, W. Li, J. Xu, J. Wu, F. Wang, and PC. Brookes. Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: a multi-medium analysis. *Sci Total Environ*, Octubre 2013.

[9] D. Jordanova, S. Rao Goddu, T. Kotsev, and N. Jordanova. Industrial contamination of alluvial soils near fe?pb mining site revealed by magnetic and geochemical studies. *Geoderma*, 192:237–248, Enero 2013.

[10] X. Xian. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant and Soil*, 113:257 – 264, Enero 1989.

[11] C. Jiménez-Tobón. Estado legal mundial del cadmio en cacao (*Theobroma cacao*): fantasía o realidad. *Producción + Limpia*, 10(1):89 – 104, Junio 2015.

[12] C. Nava-Ruíz y M. Méndez-Armenta. Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Arch Neurocien México*, 16(3):140 – 147, julio – septiembre 2011.

[13] S. Clemens, M.G. Aarts, S. Thomine, and N. Verbruggen. Plant science: the key to preventing slow cadmium poisoning. *Trends Plant Sci*, 18(2):92 – 99, febrero 2013.

[14] European Food Safety Authority. Cadmium in food: Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. *EFSA Journal*, 7:1–139, 2009.

[15] Reglamento (UE) Nro. 488/2014 de la comisión de 12 de mayo de 2014 que modifica el reglamento (CE) Nro. 1881/2006 por lo que respecta al contenido máximo de cadmio en los productos alimenticios, Comisión Europea, Brucelas, Bélgica.

[16] Amending regulation. (2013). (EC) Nro. 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in foodstuffs, World Trade organization, European Comission, Bruselas, Belgica.

[17] B. Guerra, A. Sandoval Meza, L. Manrique González y S. Barrera Rangel. Ensayos preliminares *in vitro* de biosorción de cadmio por cepas fúngicas nativas de suelos contaminados. *Innovaciencia*, 2(1):53 – 58, Octubre 2014.

[18] M. González-Chávez. Recuperación de suelos contaminados con metales pesados utilizando plantas y microorganismos rizosféricos. *Terra Latinoamericana*, 23:29 – 37, Agosto 2003.

[19] H. Ortiz-Cano, R. Trejo-Calzada, R. Valdez-Cepeda, J. Arreola-Ávila, A. Flores-Hernández y B. López-Ariza. Fitoextracción de plomo y cadmio en suelos contaminados usando quelite (*Amaranthus hybridus L.*) y micorrizas. *Revista Chapingo Serie Horticultura*, 15(2):161 – 168, Julio 2009.

[20] J. Muga-Paredes. Fitoextracción de cadmio en el suelo por medio del cultivo de cosmos (*Cosmos bipinnatus*), del distrito e corcon, harochirí 2017. Trabajo especial para obtener el título profesional de: Ingeniero ambiental, Universidad César Vallejo. Facultad de Ingeniería. Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, Lima, Perú, 2017.

[21] L. Ming'an, L. Lijin, R. Yajun, W. Zhihui, L. Xiulan, and J. Qian. CN103447290B A method of heavy metal cadmium contamination orchard soil remediation galinsoga based, 2016.

Tech note: technologies for the production of isopropyl alcohol (*IPA*)

Greysi Moreno–Cedeño, Natasha Tellería–Mata, Samuel Villanueva*, Magaly Henríquez

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

Abstract.- The objective of this technical note is identify the worldwide patented isopropyl alcohol (IPA) production technologies for the period 1900 – 2018. The data was collected through a keyword equation in the Patent Inspiration® patent base. The search conducted on 09/03/2018 showed an amount of 89 patent applications and concessions, of which 40 were relevant. From the analysis, three methods of obtaining IPA were identified: acetone hydration, hydration of propylene and by enzymatic activity of genetically modified bacteria. For the description of the technologies, the patents CN103449967B (2015), US5808161A (1998) and EP3348646A1 (2018) respectively, were selected. As a recommendation, the execution of economic feasibility studies for the production of IPA in Venezuela with national raw materials is proposed.

Keywords: IPA production; alcohol manufacturing; alkene hydration; acetone hydration; genetic modification of bacteria application.

Nota técnica: tecnologías para la producción de alcohol isopropílico (*IPA*)

Resumen.- La presente nota técnica tiene como objetivo identificar las tecnologías de producción de alcohol isopropílico (IPA, por sus siglas en inglés) patentadas a nivel mundial para el periodo 1900-2018. Se realizó el levantamiento de datos a través de una ecuación de palabras claves en la base de patentes Patent Inspiration®. La búsqueda realizada el 03/09/2018 mostró una cantidad de 89 solicitudes y concesiones de patentes, de las cuales 40 fueron relevantes. Del análisis, se identificaron tres métodos de obtención de IPA: hidratación de acetona, hidratación de propileno y por actividad enzimática de bacterias genéticamente modificadas. Para la descripción de las tecnologías fueron seleccionadas las patentes CN103449967B (2015), US5808161A (1998) y EP3348646A1 (2018) respectivamente. Como recomendación, se propone la ejecución de estudios de viabilidad económica para la producción de IPA en Venezuela con materias primas nacionales.

Palabras claves: producción de IPA; manufactura de alcoholes; hidratación de alquenos; hidratación de acetonas; aplicación de modificación genética de bacterias.

Recibido: 29 octubre 2018
Aceptado: 25 febrero 2019

1. Introducción

El 2–propanol, también llamado alcohol isopropílico, isopropanol, o IPA; es un disolvente de gran utilidad para las industrias farmacéutica, química y petroquímica. Cumple funciones como alcohol farmacéutico de fricción, disolvente en la formulación de pinturas, lacas, diluyentes, tintas, adhesivos, limpiadores de uso general, desinfectantes, cosméticos, artículos de tocador, desincrustantes, productos farmacéuticos, aceites de motor y como intermediario químico para la producción de isopropilaminas, isopropiléteres y ésteres de isopropilo [1]. Su producción industrial es principalmente a través de la combinación de agua y propileno en una reacción de hidratación y en menor grado por medio de la hidrogenación de acetona.

En el caso de la hidratación existen dos vías de producción, la indirecta con ácido sulfúrico y la directa con catalizadores soportados. En el primer proceso se puede emplear un propileno de baja calidad, que predomina en EE.UU., mientras en el segundo es requerido un propileno de alta pureza, el cual es comúnmente utilizado en Europa. Es importante resaltar que estos procesos principalmente producen IPA en lugar de 1-

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

propanol debido a que la adición de agua o ácido sulfúrico al propileno cumple la regla de Markovnikov [2]. A pesar de que estas tecnologías son ampliamente conocidas, se hace necesario explorar las novedades respecto a la manufactura del alcohol.

En Venezuela, Pequiven S.A. es el mayor importador de IPA, seguido por entes privados dedicados al procedimiento aduanero de productos químicos, tal como lo es Integrity International Trading Venezuela C.A. A pesar de la tutela de Pequiven S.A. en materia de importación, la disponibilidad del IPA no es constante debido a los costos que esta acción implica. En consecuencia, la venta de 2-propanol en el mercado nacional queda sujeta a altos precios por parte de los importadores privados, basando su costo en el valor de divisas ilícitas o libertades de especulación de precios.

Con el fin de orientar el fortalecimiento del motor industrial nacional y apoyar en la reducción de importación de productos medios del sector petroquímico por medio de la elaboración de documentos de Vigilancia Tecnológica e Inteligencia Competitiva (VTeIC). Se describen brevemente las posibles vías de producción del 2–propanol según las tecnologías patentadas hasta el momento, ventajas y su evolución histórica.

2. Metodología

El informe está basado en el abordaje informativo de la producción y los aspectos teóricos-técnicos de IPA. Se utilizó la ecuación de búsqueda

((production OR manufacture OR obtaining) AND (“Propan-2-ol” OR C3H7OH OR C3H8O OR “2-Propanol” OR Isopropanol OR “Rubbing alcohol” OR “sec-Propyl alcohol” OR “s-Propanol” OR “iPrOH” OR “Dimethyl carbinol” OR IPA))

en el campo título de la plataforma de búsqueda Patent Inspiration® . Los resultados fueron recuperados para el periodo 1900-2018 (89 solicitudes y concesiones de patentes), almacenados, tratados y analizados. La búsqueda se realizó el 3 de septiembre de 2018.

3. Discusión de resultados

El análisis indicó que la primera patente para la producción de IPA fue concedida en el año 1930 a una empresa inglesa denominada Imperial Chemical Industries. El proceso se basó fundamentalmente en la hidrogenación de acetona en la fase de vapor con un catalizador de cobre y/o plata, el cual posteriormente sería cambiado por óxido azul de tungsteno por la misma empresa; junto con un óxido o hidróxido de un metal divalente [3]. Para el año 1947, fue publicada la obtención de IPA mediante la absorción de propileno y subproductos de éter diisopropílico ($C_6H_{14}O$) en fase líquida con ácido sulfúrico (H_2SO_4). Luego, varios procesos fueron patentados [4, 5] destacando como patrón la producción del alcohol por medio de la hidratación del propileno (C_3H_6). En ese sentido, la patente US5808161A, publicada en el año 1995 por la empresa ExxonMobil Oil Corp. describe claramente la tecnología [6].

Debido al interés de un grupo de países que contaban con una producción excedente de acetona de manera secundaria, las solicitudes y concesiones de patentes relacionadas a la hidratación de acetona repuntaron años después. Siendo China uno de los países líderes en patentamiento en la producción de 2-propanol bajo la tecnología de hidratación. Al respecto, la patente JPH0341038A, publicada en el año 1989 por la empresa Mitsui Chemicals, presentó la hidrogenación de acetona en presencia de un catalizador de óxido de cobre u óxido de cromo entre (60 a 200)°C [7]. Mientras que en el año 1998 la solicitud JPH0356428A mostró un proceso similar con rutenio (Ru) como catalizador y la patente JPH03141235A con níquel Raney® [8, 9]. Para el año 2015, la empresa Jiangsu Nine Heaven High Tech Co. Ltd obtuvo la concesión de la patente CN103449967B en la cual se incrementa la conversión de acetona hasta un 99,9 % y el rendimiento de isopropanol puede alcanzar el 99,5 %. Al mismo tiempo que la emisión de desechos orgánicos durante el proceso es muy baja [10].

En función de los avances e invenciones alcanzadas a nivel mundial en las décadas de 1990 y 2000 en las áreas de biotecnología y bioingeniería,

la empresa Genomatica Inc. presentó para el año 2010, la solicitud de patente US20100323418A1 titulada "Organismos para la producción de isopropanol, n-butanol e isobutanol", luego concedida bajo el número US8993285B2 [11] donde microorganismos no naturales con genes que codifican enzimas catalizan isopropanol a partir de la 4-hidroxibutiril-CoA. Al año siguiente, su solicitud US2011201068A1 "Microorganismos y métodos para la co-producción de isopropanol con alcoholes primarios, diolos y ácidos", luego concedida bajo el número US8715971B2 en el año 2014, dio a conocer un proceso a partir de organismos microbianos con la capacidad de biosintetizar IPA en modo n-propanol (C_3H_8O)/IPA, 1,4-butanodiol ($C_4H_{10}O_2$)/IPA, 1,3-butanodiol ($C_4H_{10}O_2$)/IPA o ácido metilacrílico ($C_4H_6O_2$)/IPA. En ese sentido, ambos trabajos promovieron en el área de síntesis de compuestos orgánicos de interés industrial, una oleada creciente de investigaciones, procesos y mejoras en el segmento de producción de IPA a partir de procesos microbiológicos.

Por otro lado, la empresa Mitsui Chemicals Inc., líder en patentamiento y comercialización de IPA, conociendo las ventajas de la biotecnología mostró en el año 2013, bajo la solicitud de patente US2013005008A1, un proceso basado en la bacteria Escherichia coli (E. coli) con actividad enzimática potenciada como un sistema para la producción del alcohol a partir de materia vegetal [12] y con la solicitud US20130211170A1, la desactivación del represor transcripcional GntR en sinergia con un grupo de enzimas auxiliares para mayor eficiencia del proceso [13]. Otra empresa que resalta dentro del segmento de producción de compuestos orgánicos de interés industrial, es Evonik Industries AG, con la solicitud EP3348646A1, describiendo un método para la obtención de acetona, IPA, butanol y etanol desde un proceso de fermentación usando agua como absorbente. La tecnología es escalable de kilos a toneladas, no produce azeótropos, los rendimientos globales superan el 95 % en peso, los requerimientos energéticos son mínimos y la pérdida de absorbente es baja [14].

A continuación serán descritos los procesos patentados más representativos y relevantes para la obtención del IPA que involucran reacciones de hidrogenación de propileno, hidratación de acetona y métodos de biotecnología combinados con ingeniería recombinante.

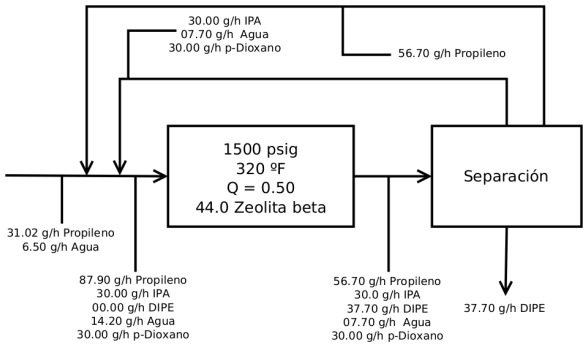


Figura 1: Diagrama de bloque de proceso expuesto en la patente US5808161A para la producción de IPA y éter diisopropílico por hidratación de propileno. Adaptado de [6]

US5808161A: Proceso para la producción de éter diisopropílico e isopropanol empleando un disolvente.

Solicitud de patente publicada en el año 1998 introducida por la empresa ExxonMobil Oil Corp. presenta un proceso, cuyo diagrama de flujo se muestra en la Figura 1, que inicia con la alimentación de una corriente olefínica rica en propileno y agua junto con p-dioxano como disolvente en la zona de eterificación e hidratación, haciendo uso de un reactor de lecho fijo en presencia de un catalizador ácido como zeolita beta, impregnada con dióxido de zirconio (ZrO_2). Los catalizadores tipo zeolita Y, ZSM-35 y MCM-22 también pueden ser empleadas. La reacción se realiza entre los 100 y 250 °C a una presión de 500 a 2000 psi. La relación olefina/agua empleada en la tecnología es aproximadamente de 0,52. Del efluente se recuperan el éter diisopropílico, IPA, disolvente inerte y el agua para luego ser incorporados en la zona de reacción.

En la invención, con la implementación de una temperatura de 330 °C y una alimentación de 40 % en peso de propileno, 9 % en peso de hidrógeno y 51 % de p-dioxano son obtenidos 40 % de propileno, 30,2 % de IPA, 23,9 % de DIPE, 5 % agua y 0,8 % de oligómeros en porcentaje másico.

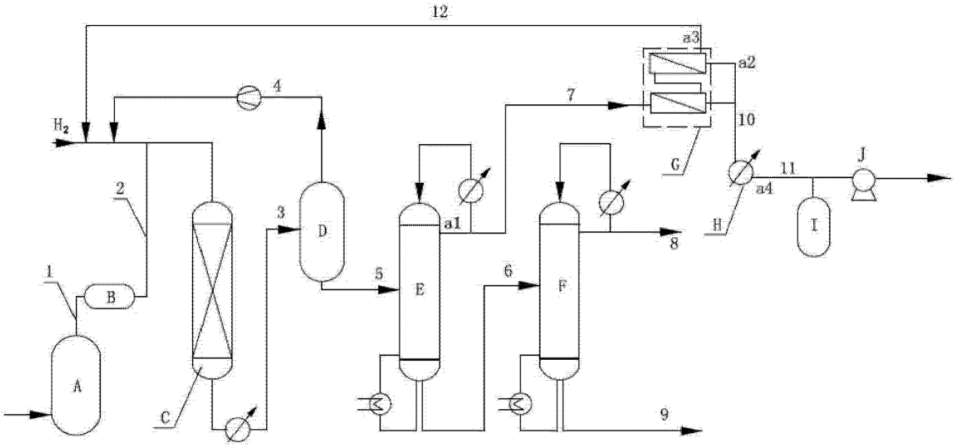


Figura 2: Diagrama de flujo de procesos para la producción de 2-propanol por medio de hidratación de acetona según la patente "CN103449967B" [10].

Leyenda:
A) evaporador; B) sobrecalentador; C) reactor de hidrogenación; D) separador de gas-líquido; E) primer fraccionador; F) segundo fraccionador; G) aparato de pervaporación, H) condensador; I) tanque de permeado; J) bomba de vacío.

CN103449967B: Proceso y dispositivo para aumentar el rendimiento de producción de isopropanol por medio de la hidrogenación de acetona.

La invención trata de un procedimiento para aumentar el rendimiento de IPA producido por hidrogenación de acetona. De acuerdo a lo mostrado en la Figura 2, la acetona ingresa al evaporador A para luego ser sobrecalentada en el equipo B, con el fin de evitar la formación de espuma líquida de arrastre que perjudique al catalizador de hidrogenación. La corriente vaporizada y sobrecalentada, se mezcla con hidrógeno para alimentar al reactor de hidrogenación C. El producto de reacción contenido en la corriente 3, se basa en IPA y compuestos no reaccionantes a base de hidrógeno que son ingresados al separador D en donde la mezcla líquido-vapor es condensada. En el separador D es obtenido por el tope una corriente 4 gaseosa rica en hidrógeno, la cual es comprimida y reingresada a la corriente 2 de alimentación del reactor de hidrogenación C; mientras que por el fondo es obtenida la corriente 5 líquida, compuesta por los productos de reacción.

La corriente líquida es ingresada en una columna de rectificación E para separar componentes ligeros, siendo la corriente 7 extraída de la parte superior con isopropanol al 81 %, acetona al 8 % y agua 11 % en peso, formando un azeótropo ternario, el cual alimenta un equipo de pervaporación G, con membranas compuestas de quitosano, alcohol polivinílico, alginato de sodio, sílice o tamiz molecular.

El equipo de pervaporación G tiene como objetivo la deshidratación de la corriente 7, la cual resulta en la separación de IPA y acetona en la corriente 12 y del agua vaporizada como material permeado en la corriente 10. La corriente orgánica 12 es devuelta al reactor de hidrogenación para mejorar el rendimiento del proceso, mientras que la corriente acuosa 10 es condensada y almacenada en el tanque de permeado I. La corriente de fondo 6 del primer fraccionador E compuesta de IPA crudo, es ingresada en el segundo fraccionador F con el propósito de refinar el producto, obteniendo así por el tope una corriente 8 con IPA refinado con menos de 0, 01 % en peso de agua y una corriente 9 de compuestos pesados por el fondo.

Entre las variables principales del proceso pueden destacar una relación de 4:1 en la alimentación del reactor de hidrogenación, las columnas de fraccionamiento cuentan con 30

platos teóricos y operan a presión atmosférica con una relación de reflujo equivalente a 4. El reflujo es empleado para controlar la temperatura del fondo, la cual es de aproximadamente 88 °C en el fraccionador E y de 100 °C en la columna F; mientras que en el tope la temperatura ronda los 56 °C para el primero y los 82 °C en el segundo . Respecto al equipo de pervaporación G, se emplea una temperatura de 120 °C y una presión absoluta en el lado de la materia prima de aproximadamente 0, 2 MPa y de 2 MPa en el lado permeado. Siguiendo los parámetros mencionados, se obtiene una pureza de 99,99 % en peso para el IPA, 99, 9 % para la acetona y un rendimiento de 99, 5 % para el isopropanol.

EP3348646A1: Proceso microbiano para la producción de acetona, isopropanol, butanol y/o etanol mediante la absorción del producto por el agua.

La solicitud de patente publicada en el año 2018 e introducida por la empresa alemana Evonik Industries AG, muestra un proceso microbiano de reacondicionamiento de acetona en tres etapas, en el cual se emplea agua como absorbente. La tecnología es ambientalmente amigable, económica, escalable y sin presencia de azeótropos. El producto mayoritario es la acetona con un rendimiento global del 95 % en peso y se obtienen en menor proporción IPA, butanol y/o etanol. La *Escherichia coli (E. coli)* es la bacteria empleada en la biosíntesis. No obstante, es de gran importancia tomar en cuenta la recomendación del inventor de utilizar microorganismos genéticamente modificados para optimizar los resultados.

La Figura 3, muestra un diagrama de bloque del proceso que consta de tres etapas. La primera es la eliminación de la acetona del caldo de fermentación mediante la extracción con aire, dióxido de carbono (CO_2), hidrógeno (H_2), gas de síntesis, nitrógeno (N_2), monóxido de carbono (CO), oxígeno (O_2) o metano (CH_4). En la segunda etapa, la acetona es obtenida mediante el lavado de la corriente gaseosa por absorción con agua (H_2O). De acuerdo a la patente, el agua (H_2O) posee una tasa de pérdida menor al 5 % para una relación (H_2O)/acetona

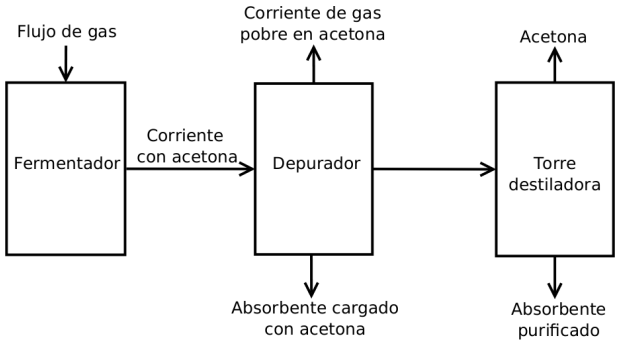


Figura 3: Diagrama de proceso para producción de acetona, isopropanol, butanol y/o etanol mediante la absorción de agua por el producto según la patente EP3348646A1.

de 19,5. En la tercera fase del proceso se lleva a cabo la separación destilativa a presión reducida de la acetona y los componentes secundarios, IPA, etanol (C_2H_6O), butanol ($C_4H_{10}O$) y el absorbente (H_2O), permitiendo la recirculación del absorbente purificado en la segunda etapa.

4. Conclusiones

Del estudio evolutivo de las tecnologías de producción de alcohol isopropílico (en inglés IPA) a partir del primer registro de patentes en el año 1930, se visualizan dos (02) grupos importantes según área de desarrollo: Síntesis Orgánica y Biotecnología-ingeniería recombinante. La primera representada por las reacciones de hidratación de propileno (1930 – 1946) e hidratación de acetona (1947 – 2016) y el segundo por la biosíntesis de microorganismos modificados genéticamente (2010- actualidad). Además se observaron incrementos sustanciales en los rendimientos globales desde 30,2 %, 80 % y 99,5 % según la evolución de las tecnologías.

En función de la disponibilidad de materias primas y del desarrollo de la industria petrolera nacional, se recomienda el estudio de aplicación de corrientes de propileno producidas en el país. No obstante, es importante evaluar esfuerzos orientados en el área de la biotecnología con la finalidad de profundizar procesos de mejores rendimientos, amigables con el ambiente y de mayor relación costo-beneficio.

5. Referencias

[1] J. Nitz, M. Gerdom, S. Kohlstruk, and W. Bluemke. EP3348646A1 - Mikrobielles verfahren zur herstellung von aceton, isopropanol, butanol und/oder ethanol umfassend die produktabsorption durch wasser. Patent, 2018.

[2] D. Gutsche y D. Pasto. *Fundamentos de química orgánica*. Reverté, Madrid, España, 1979.

[3] Imperial Chemical Industries LTC and G. Horsley. GB327224A - Production of isopropyl alcohol. Patent, 1929.

[4] Distillers Co (Yeast) Ltd. and Distillers Co Ltd. GB642905A - Manufacture of isopropyl alcohol. Patent, 1947.

[5] W. Bell, S. Brown, and J. Trewella. US5569789A - Multistage indirect propylene hydration process for the production of diisopropyl ether and isopropanol. Patent, 1996.

[6] S. Brown and J. Trewella. US5808161A - Process for the production of diisopropyl ether and isopropanol employing a solvent. Patent 19, 1980.

[7] H. Atsuhiko, H. Kato, N. Kitano, and Y. Ono. JPH0341038A - Production of isopropanol. Patent, 1989.

[8] R. Hamana, H. Hase, and M. Inaba. JPH0356428A - Production of isopropyl alcohol. Patent, 1998.

[9] H. Fukuhara and K. Taniguchi. JPH03141235A - Production of isopropanol. Patent, 1998.

[10] G. Xuehong, K. Weifang, Y. Congli, and Q. Zusen. CN103449967B - Process and device for increasing yield of acetone-hydrogenation isopropanol production. Patent, 2013.

[11] A. Burgard. US8993285B2 - Organisms for the production of isopropanol, n-butanol, and isobutanol. Patent, 2009.

[12] Y. Matsumoto, J. Hirano, T. Morishige, T. Shirai, H. Takahashi, K. Amano, N. Takebayashi, M. Wada, H. Shimizu, C. Furusawa, and T. Hirasawa. US2013005008A1 - Highly productive isopropyl alcohol - producing bacterium. Patent 19, 2013.

[13] K. Amano, T. Shirai, H. Takahashi, J. Hirano, Y. Matsumoto, N. Takebayashi, M. Wada, H. Shimizu, C. Furusawa, and T. Hirasawa. US9267156B2 - Isopropyl alcohol-producing bacterium having improved productivity by GntR destruction. Patent, 2010.

[14] K. Amano, T. Shirai, J. Hirano, Y. Matsumoto, N. Takebayashi, M. Wada, H. Shimizu, C. Furusawa, and T. Hirasawa. US2013211170A1 - Isopropyl alcohol-producing bacterium having improved productivity by GntR destruction. Patent, 2013.

Volumen 26 Número 2

Editorial

Revista Ingeniería UC en esta nueva edición de su Volumen 26, Número 2, Agosto 2019 presenta el producto del esfuerzo realizado para concretar el apoyo y acompañamiento requerido para seguir consolidando una memoria científica con los estándares de calidad que nos caracterizan, como medio de divulgación y difusión en las diferentes áreas de investigación de la ingeniería y ciencias afines. En tal sentido, se ha logrado la conformación de un nuevo Comité Editorial, que tiene como meta seguir extendiendo el alcance de nuestras publicaciones, atendiendo también a la evaluación permanente de los atributos que como órgano divulgativo nos permitirán un posicionamiento cada vez más sólido dentro de la comunidad científica. Así mismo, reafirmamos el compromiso ético y la transparencia con que abordamos todos nuestros procesos, por medio de las "Políticas de Ética y Publicación" de la revista. Paralelamente, hemos firmado la Declaración de San Francisco sobre la evaluación de la Investigación (DORA), atendiendo a las recomendaciones que allí se plantean en torno a la mejora en la forma como es evaluada la producción científica.

Nuestro primer artículo científico representa un Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Ingeniería en Telecomunicaciones de la Facultad de Ingeniería de nuestra ilustre Universidad de Carabobo, con Mención Honorífica como reconocimiento, realizado por Hérnandez y Gil, en el cual se presenta una aplicación de seguridad electrónica para la autenticación de teléfonos Android basada en el análisis biométrico de la locomoción humana, donde se integran con un enfoque transdiciplinar áreas como biomecánica, procesamiento de señales, técnicas de machine learning y la teoría de decisiones, con el empleo del acelerómetro triaxial del móvil para detectar su uso no autorizado.

Kheiry y Pilpayeh, muestran el efecto de las especificaciones geométricas de un aliviadero ogee en la variación del volumen de consumo de hormigón utilizando algoritmo genético, logrando determinar una relación entre el ancho del aliviadero y su altura en la sección transversal, que permite estimar un ahorro en el consumo de concreto y por ende una minimización de costos de construcción.

Ahmadpari y colaboradores, presentan el estudio preliminar de la optimización del proceso de remoción de nitrato de soluciones acuosas utilizando el método de Taguchi, analizando los parámetros: tipo de adsorbente, cantidad del mismo, tiempo de contacto, pH y concentración inicial de nitrato, empleando como adsorbentes hojas trituradas de palmas, espigas de trigo triturada y astillas de madera de haya.

Por otro lado, Vásquez y Terrones ejecutan la evaluación hidráulica de la disipación de energía en cuatro tipos de cuencos amortiguadores, bajo condiciones de flujo variable, desde el punto de vista experimental a escala de laboratorio.

Así mismo, Babaee y su equipo realizan la comparación de diferentes métodos con mediciones lisimétricas en la estimación de la evapotranspiración del arroz en la región Sari, donde los resultados mostraron que el método Blaney – Criddle es el más consistente con los datos lisimétricos y por ende el más adecuado para estimar la evapotranspiración de la planta de arroz en dicha región.

Romero y Rondón estudian la fricción por rodamiento del acero AISI 4140 en tribómetro anillo sobre anillo, encontrando que la relación de velocidades es el parámetro de mayor influencia en el fenómeno.

También forma parte de esta edición otro Trabajo Especial de Grado con Mención Honorífica perteneciente a la Escuela de Ingeniería Química, donde Lujano presenta la identificación y cuantificación de (+)- catequinas y procianidinas en cacao procedente de Ocumare de la Costa, Venezuela, específicamente se distingue el grupo de los flavonoides dentro del cual se encuentran los flavanoles, como es el caso de la (+)- catequina y sus formas oligoméricas y del dímero Procianidina B2.

Igualmente, Paricaguán y Muñoz presentan el estudio de las propiedades mecánicas del concreto reforzado con fibras de bagazo de caña de azúcar, más específicamente analizan el efecto sobre la resistencia a compresión y flexión de mezclas de concreto mediante el uso de dichas fibras como sustituto parcial del agregado fino.

Gómez—Molina y su grupo muestran la tendencia mundial en la elaboración de productos derivados del cacao, realizando una exploración sistemática en base a patentes, permitiendo así comprender el uso actual como recurso y la proyección para el desarrollo de capacidades científico-tecnológicas vinculadas con la generación de nuevos productos. Hernández y colaboradores presentan un estudio de tendencia acerca de las tecnologías para el reciclaje de las aguas residuales, a través de la plataforma de patentes PatentInspiration®, realizando la extracción selectiva de documentos de invención desde el año 2012 hasta el 2017, lo cual sirve para identificar experiencias exitosas y sus posibles aplicaciones en el territorio nacional.

Finalizamos este número con dos notas técnicas. En la primera, Barrios y Falcón analizan de forma exploratoria la actividad radiactiva en las Galeras de El Baúl (Estado Cojedes-Venezuela). En la segunda, Caraballo y Flores realizan un estudio acerca del flujo de una película delgada sobre un plano inclinado, en presencia de un esfuerzo tangencial aplicado a la superficie libre y los efectos de disipación viscosa.

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

Profesor *Ángel Daniel Almarza*, Dr.
Editor – Jefe

An electronic security application for the authentication of Android phones based on the biometric analysis of human locomotion

Daniel E. Hernández[a], Víctor E. Gil[a], Fabián Robledo*[,b]

[a]*Escuela de Ingeniería de Telecomunicaciones, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.*
[b]*Departamento de Electrónica y Comunicaciones, Escuela de Ingeniería Eléctrica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.*

Abstract.- This article presents the development and results of an electronic security app running in real time and in background, aimed at Android phones that, based on human locomotion as a signature and the use of the triaxial accelerometer of the mobile, it allows detecting its unauthorized use, and manage the corresponding reaction. The biometric locomotion pattern of the owner is stored, being used as a reference for authentication when comparing it by multiple means with the user's pattern. For this purpose, two methods of pattern recognition were developed, the first of an experimental type designed based on statistical criteria, and the second based on the K-Nearest Neighbor algorithm (K-NN) of machine learning. Variations in walking patterns due to factors such as gender and footwear/terrain types were analyzed. Authentication involves a decision-making process where a hypothesis test on the user is applied repeatedly. A probability of correctly authenticating the user of more than 80 % and a probability of detection error of unauthorized individuals less than 5 % was obtained. The reaction includes the automated sending of e-mail and SMS to preset addresses informing of possible theft or loss of the mobile phone and the GPS coordinates of its location. Finally, it was determined that the application does not detrimentally affect the performance of the mobile (RAM, CPU) and may run in the background.

Keywords: Android app; authentication; biometry; K-NN algorithm; locomotion; security.

Una aplicación de seguridad electrónica para la autenticación de teléfonos Android basada en el análisis biométrico de la locomoción humana

Resumen.- En este artículo se presenta el desarrollo y resultados de una app de seguridad electrónica, de tiempo real y segundo plano, destinada a teléfonos Android que, basada en la locomoción humana como firma y el empleo del acelerómetro triaxial del móvil, permite detectar su uso no autorizado y gestionar la reacción. Se almacena el patrón biométrico de locomoción del propietario empleándose como referencia para la autenticación al compararlo por múltiples medios con el patrón del portador. A tal fin se desarrollaron dos métodos de reconocimiento de patrones, el primero de tipo experimental diseñado en base a criterios estadísticos, y el segundo a partir del algoritmo K-Nearest Neighbor (K-NN) de machine learning. Se analizaron las variaciones de los patrones de marcha debidos a factores como el género y los tipos de calzado/terreno. La autenticación implica un proceso de toma de decisiones donde se aplica recurrentemente una prueba de hipótesis sobre el portador. Se obtuvo una probabilidad de autenticar correctamente al usuario de más de 80 % y una probabilidad de error de detección de individuos no autorizados menor a 5 %. La reacción incluye el envío automatizado de e-mail y SMS a direcciones prestablecidas informando de un posible hurto o pérdida del móvil y de las coordenadas GPS de su ubicación. Finalmente se determinó que la aplicación no afecta perjudicialmente el desempeño del móvil (RAM, CPU) y puede correr en segundo plano.

Palabras clave: Android app; autenticación; biometría; algoritmo K-NN; locomoción; seguridad.

Recibido: 10 de mayo, 2019.
Aceptado: 29 de julio, de 2019.

1. Introducción

El avance tecnológico ha impulsado el desarrollo de técnicas de reconocimiento de patrones biométricos y estos sistemas se han extendido desde el campo de la medicina hasta la seguridad, donde la biometría toma mayor relevancia [1]. Las técnicas

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*frobledo@uc.edu.ve (F. Robledo)

computacionales y de los sensores han permitido a la biometría madurar en las aplicaciones de seguridad electrónica, implementando tecnologías como el reconocimiento facial, de voz, de marcha, etc. [2]. En las aplicaciones iniciales del reconocimiento de patrones biométricos era necesaria la explícita interacción del sujeto con los sensores. Estudios psicofísicos demuestran que es posible reconocer a una persona a partir de su forma de caminar [3]. De esta forma surge el estudio de la locomoción humana como potencial firma biométrica debido a propiedades como la de ser un método de identificación no invasivo [1].

La incorporación a los móviles de sensores inerciales para recolectar información del entorno y del usuario ha abierto la posibilidad de adquisición de datos biométricos. Ciertos estudios han sido realizados para el reconocimiento de la actividad humana, como caminar, trotar y saltar, usando los sensores para diversas aplicaciones de seguridad [4]. El incremento de la información privada almacenada en teléfonos inteligentes ha generado preocupación sobre la confidencialidad. En Venezuela de acuerdo al informe de 2015 de la Asociación Civil Paz Activa, un 39 % del mercado ilegal está dedicado a la venta de celulares robados en distintas comunidades [5]. Por lo tanto, la autenticación del usuario del teléfono móvil es esencial para la prevención de fugas de información. Las contraseñas o PINs son una forma de autenticación, pero son vulnerables a los ataques de fuerza bruta y al olvido [6]. Los sistemas biométricos para autenticación surgen como opción a considerar.

Se efectuó el desarrollo y evaluación de una aplicación (app) de seguridad implícita en segundo plano para teléfonos Android que permite la autenticación en tiempo real del usuario, realizada en base a la firma biométrica de locomoción humana. En esta investigación se implementó un prototipo capaz de llevar a cabo la autenticación del usuario del móvil en base al procesamiento de patrones de locomoción para así proveer un mecanismo de seguridad a los teléfonos que permita la reacción ante su robo o hurto. Para tal fin se programó un módulo de adquisición de datos de las señales biométricas de locomoción que provienen de los sensores del teléfono, se construyó una base de datos de señales de locomoción humana de los sujetos de prueba, se seleccionaron las técnicas computacionales de reconocimiento de patrones para la identificación asertiva de las señales biométricas, se desarrolló un módulo de procesamiento principal para lograr la autenticación del sujeto portador, basada en el análisis estadístico que permite obtener indicadores de precisión y fiabilidad de la app, y se diseñaron los protocolos de notificación remota y reacción ante un posible hurto, programados en un módulo de seguridad. También se evaluó el impacto de la app en el desempeño general del teléfono.

El estudio se limitó al porte del móvil en un bolsillo del pantalón, ya que éste es el lugar donde se obtienen mejores resultados según algunas investigaciones [4]. La reacción de seguridad incluye el envío de la información de la ubicación del dispositivo perdido (vía sensor GPS) a través de mensaje de texto o correo. La investigación fue realizada en la Universidad de Carabobo, en la Escuela de Telecomunicaciones de la Facultad de Ingeniería, con soporte de la Escuela de Ingeniería Eléctrica de esa misma Facultad.

2. Metodología y desarrollo de las aplicaciones de software

Las etapas en el desarrollo de la app requerida para llevar a cabo el proceso de autenticación del usuario del teléfono móvil se presentan en la Figura 1.

Figura 1: Diagrama de bloques de la app de autenticación.

Para la adquisición de datos se emplea un acelerómetro triaxial que detecta la aceleración inercial producida por movimiento e incluye la gravedad, y es capaz de cuantificar la aceleración en tres ejes perpendiculares entre sí. El eje X corresponde a un eje horizontal respecto a la pantalla del teléfono, el eje Y corresponde a un eje vertical, y el eje Z es perpendicular (en

base a developers Android, documentation for app developers, 2018.), según la Figura 2.

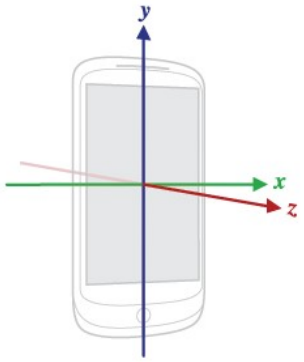


Figura 2: Ejes del acelerómetro triaxial en teléfonos Android.

Para usar el sensor se usó un *método oyente* de Android que permite a la app acceder a los datos del acelerómetro y configurar el retardo para una adecuada frecuencia de muestreo (con cambios de hasta un 5 %). Para el retardo se optó por el valor dado por la constante *SENSOR_DELAY_GAME*, con una frecuencia nominal de 50 Hz para prevenir el aliasing. Una vez activado el oyente del acelerómetro se obtienen los valores adquiridos a través del método llamado *onSensorChanged*, pudiendo tomar las muestras de los ejes X, Y y Z de manera individual a través de un vector dado por el sistema llamado *event*. En relación a la orientación espacial del teléfono, las muestras de aceleración deben ser recolectadas mientras el dispositivo se encuentra en el bolsillo del pantalón. En general, hay dos eventos que pueden afectar la adquisición de datos: el error por desplazamiento y el error por orientación [7]. El error de desplazamiento se desprecia y el error de orientación es tomado en cuenta ya que afecta significativamente las señales en el eje X y Y (Figura 3).

Desplazamiento Orientación Ambos

Figura 3: Errores de orientación y desplazamiento.

Se optó por calcular la magnitud total de aceleración, ya que los errores mencionados son mínimos para esta señal [7], de modo que fueron la aceleración en el eje Z y la magnitud total de la aceleración las señales usadas en el estudio. Los valores de aceleración que proporciona el acelerómetro triaxial están afectados por la fuerza de la gravedad, aun cuando el teléfono está en reposo [4]. Las variaciones en la orientación del teléfono generan cambios en las componentes gravitatorias de los ejes que forman al vector aceleración, resultando en la adición de señales de baja frecuencia, que pueden ser removidas usando un filtro paso alto. Se desarrolló una aplicación donde dichas señales se visualizan en tiempo real antes y después del proceso de filtrado (Figura 4). Las frecuencias importantes no superan los 10 Hz en la marcha humana y aproximadamente hasta la 7ma armónica hay contenido significativo de señal, que en promedio para un peatón no superaría los 6 Hz [8].

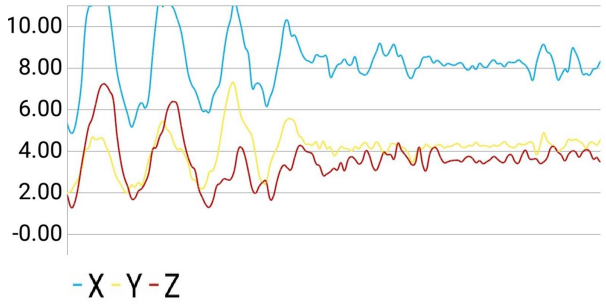


Figura 4: Señales temporales del acelerómetro triaxial, agitando el dispositivo.

En la etapa de pre-procesamiento (Figura 5) se prepara la señal para su caracterización en la autenticación del usuario. Los filtros empleados pertenecen a la librería de código abierto *KalebKE.FSensor* de Android Sensor Filter and Fusion.

La aceleración de gravedad debe ser removida, este procedimiento se considera la calibración del sensor. Esto se logró usando dos clases de la librería *Fsensor* siguiendo la recomendación de *Android Studio*, en la que un filtro pasabajo es aplicado a la señal para aislar la gravedad, valor que luego es substraído de la señal original. Los datos del

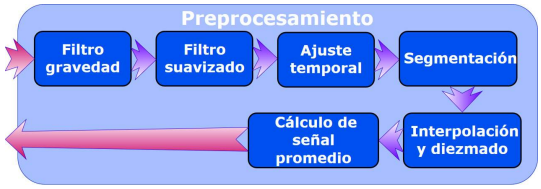


Figura 5: Etapas de pre-procesamiento.

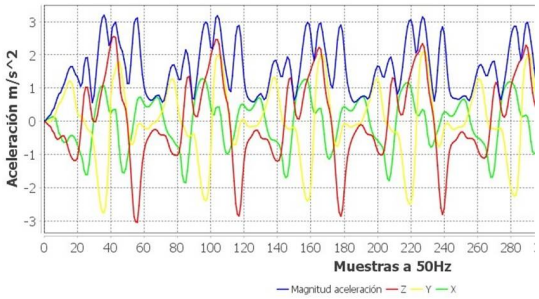


Figura 6: Señales de aceleración muestreadas en una ventana de 8 s, magnitud, X, Y y Z.

acelerómetro tienen ruido proveniente de varias fuentes (irregularidades en el piso sobre el cual se camina y procesos internos del teléfono) [7]. Dos filtros paso bajo en cascada, empleando la clase *LowPassFilter* fueron configurados para generar un efecto suavizador, eliminando componentes de alta frecuencia. En cuanto al ajuste temporal, la tasa de muestreo en dispositivos móviles celulares no es constante y depende del sistema operativo. Este *jitter* en el intervalo de tiempo entre muestras requiere ser corregido para contar con un conjunto de datos bajo una tasa de muestreo fija, por lo que una interpolación lineal fue empleada. A continuación se realiza una segmentación y extracción de ciclos. Se establece un tiempo finito para el registro del patrón del caminar de una persona, bajo una tasa de muestreo de 50 Hz, ello implica una gran cantidad de procesamiento por lo que se emplea una segmentación para la extracción de características y posterior clasificación [9, 10]. Con más de 20 ciclos es posible obtener una representación general del patrón de una persona. Por tal motivo, se estableció un tiempo de 40 s en cinco grupos de 8 s, en la cual la persona debe caminar. Estos grupos de muestras fueron organizados y almacenados en tablas de una base de datos por usuario. En la Figura 6 se aprecian las señales típicas obtenidas en esa ventana.

Las muestras tomadas en tiempo real se adquieren en ventanas de 6 s. El proceso consiste en recolectar los datos, efectuar el pre-procesamiento y ejecutar la autenticación para obtener una respuesta que permita tomar una decisión sobre quien porta el teléfono, repitiendo nuevamente todo el ciclo. La señal es cuasiperiódica, de manera que puede ser seccionada, y se obtiene cada uno de sus pseudociclos a los cuales le son extraídas características temporales/frecuenciales, para la autenticación (Figura 6). La señal Z presenta un pico de aceleración justo cuando se da un paso, evento que permitió desarrollar el algoritmo para la extracción de ciclos. Se elaboró un método "experimental" que consiste en desplazar una ventana con un ancho de 51 muestras desde el inicio hasta el final de la señal muestreada, y en cada desplazamiento verificar si la muestra que se encuentra en el medio de dicha ventana es la que posee mayor amplitud.

Para la extracción de características temporales/frecuenciales es necesario que cada ciclo obtenido posea la misma cantidad de muestras, por consiguiente se debe tomar un valor promedio y emplear algoritmos de interpolación y diezmado para modificar la frecuencia de muestreo. Para la interpolación se usó el método de los polinomios cúbicos de la librería *Commons Math* de Apache. Una vez que se obtiene la señal interpolada, se le extraen las muestras adecuadas para generar un nuevo vector diezmado en un algoritmo diseñado a tal efecto. Esta librería permite hacer el ajuste de curvas a través del cálculo de regresión polinomial. Se implementó un algoritmo que calcula la señal promedio determinando las medias de cada muestra.

Las aplicaciones desarrolladas generan una base de datos por cada usuario que registra un patrón de caminar en tablas individuales. Todos los datos son almacenados en la base de datos correspondiente al generarse el movimiento del individuo. El conjunto de algoritmos y técnicas de procesamiento mencionados fueron programados en dos aplicaciones para Android, que se incorporaron en una aplicación de prueba para la recolección de patrones de locomoción,

en función de la cual se desarrolló el algoritmo de autenticación. Estas aplicaciones registran a distintos usuarios en bases de datos SQlite, y permiten visualizar los patrones de caminar adquiridos (Figura 7).

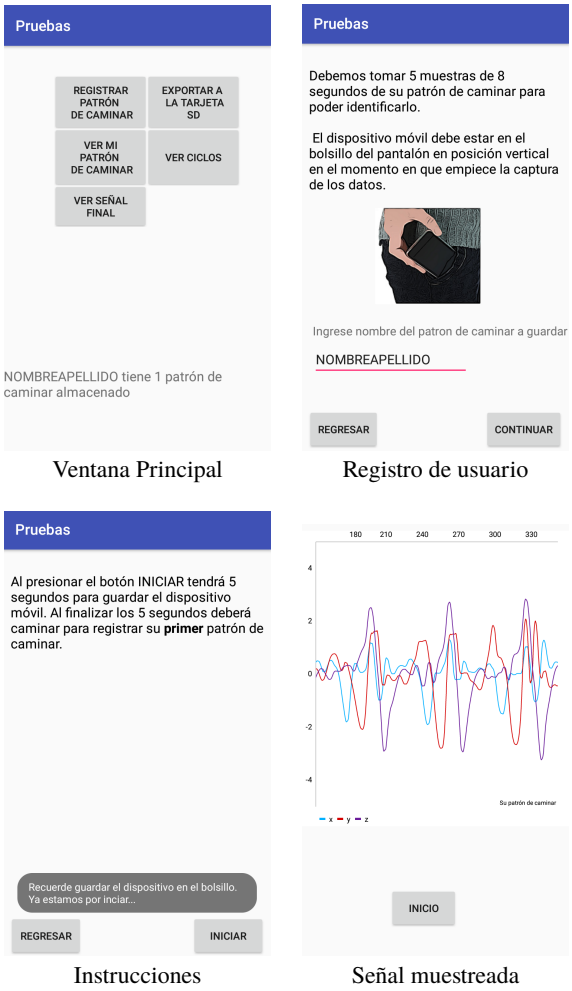


Figura 7: Vistas de la aplicación del módulo de adquisición programado.

En relación a la extracción de parámetros, cada ciclo es procesado y se extraen:

1. Características temporales, que son registradas en una matriz.
2. Vectores de cada uno de los índices de correlación temporal empleados
3. Índices de correlación espectral, empleando la FFT.

Algoritmos como *Sequential Forward Selection* (SFS) y *Sequential Floating Forward Selection* (SFFS) permiten determinar entre un conjunto de parámetros cuales son más discriminatorios [7, 11, 12]. Se seleccionaron los parámetros temporales para cada ciclo extraído de la señal en el eje Z y la señal de magnitud total, generando un vector con cada uno (Tabla 1). De cada matriz obtenida se calculan dos vectores que contienen el valor medio y la desviación estándar de cada parámetro temporal calculado.

Tabla 1: Parámetros temporales de las señales Z y magnitud de aceleración.

Parámetros de Z	Parámetros de magnitud
Valor RMS	Valor RMS
Energía	Energía
Longitud de forma de onda	Longitud de forma de onda
Desviación estándar	Desviación estándar
Media	Media
3^{er} momento (Skeness)	3^{er} momento (Skeness)
4^{to} momento (Kurtosis)	4^{to} momento (Kurtosis)
Aceleración máx.	Aceleración máx.
Aceleración mín.	Cantidad de muestras
Pico a pico	–

El cómputo de la correlación temporal se realiza mediante los índices de correlación de Pearson y Spearman entre cada ciclo con la señal promedio, y el algoritmo desarrollado almacena estos resultados en 4 vectores. Posteriormente se obtiene la media y la desviación de los índices contenidos en cada vector, con un total de 8 valores que sirven para la caracterización de la persona. Se computó el espectro de la señal promedio de cada patrón de caminar mediante la FFT. El cálculo se realiza con los métodos FFT de la librería Commons Math de Apache que aporta el método *FastFourierTransformer*. El espectro de un ciclo del patrón se compara con el de la señal de referencia del promedio usando las mismas técnicas de correlación aplicadas a los parámetros temporales.

En relación a la autenticación del usuario en base a los parámetros extraídos se desarrollaron dos métodos para hacer el proceso de autenticación del portador del móvil. El primer método, denominado *experimental*, se basa en la comparación de los valores estadísticos calculados, y el segundo en aplicar el algoritmo de machine learning, denominado K vecinos más cercanos (K-NN)

[13]. Para las validaciones de los métodos de autenticación se desarrolló una aplicación Java de escritorio llamada *MARCHEMOS*, empleando el IDE Netbeans, que permitió automatizar el análisis de los patrones. Se puede hacer elección de la base de datos a calcular y obtener los valores para una tabla específica, para conjunto de una base de datos o para varias bases de datos de un sujeto (Figura 8).

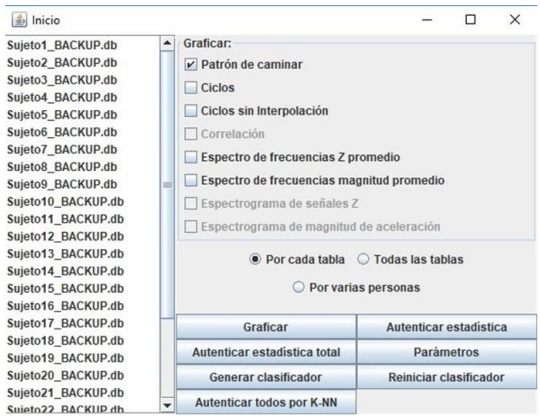


Figura 8: Aplicación *MARCHEMOS* desarrollada para el estudio y análisis de los patrones de locomoción.

Para la validación por el método experimental, con el propósito de comparar los patrones de cada una de las bases de datos obtenidas y constatar que cada persona posee una manera distintiva de caminar, se computó la correlación temporal de todos estos ciclos. Se estableció que la validación de las señales sería a 3 niveles: Correlación temporal, correlación espectral y comparación de parámetros (Figura 9). Para que una señal sea considerada como válida debe superar con éxito los criterios de los 3 niveles, devolviendo un valor de 1 con lo cual el sistema reconoce una autenticación correcta. Si la señal es descartada al no superar alguno de los niveles, se devuelve un valor de 0.

Figura 9: Método de validación experimental.

Alternativamente, se diseñó un método de validación basado en el algoritmo mencionado K-NN actuando como clasificador para llevar a cabo la autenticación del individuo. Un conjunto de bases de datos se usan para generar una matriz de características de referencia de individuos que representan usuarios no auténticos (impostores), mientras que una base de datos específica se emplea para generar una matriz de características que representan al patrón de caminar del usuario a identificar o auténtico. Otro conjunto de bases de datos representan los casos de prueba a los cuales se aplicará el clasificador. Para evitar que características con valores en una escala mayor influyan más que otras en la decisión, todos los valores son normalizados y estandarizados. El algoritmo fue probado usando la herramienta desarrollada *MARCHEMOS* empleando las bases de datos disponibles para formar el conjunto de referencia y prueba. El valor del parámetro k del fue seleccionado experimentalmente.

El objetivo es que las herramientas tengan por lo menos un 80 % de efectividad al momento de efectuar el proceso de autenticación, debido a que es un valor estadísticamente aceptable considerando todas las posibles variables que pueden afectar dicho proceso. Por otra parte, se considera que un evento es estadísticamente improbable si su probabilidad de ocurrencia es menor a 5 % [14].

Se desarrolló la aplicación final de seguridad con nombre *PasoSeguro*, programada en Java con el IDE Android Studio. Esta app es capaz de hacer la adquisición, autenticación y la toma de decisiones de seguridad en el momento que se detecte que un presunto impostor porta el dispositivo. El usuario debe registrar nombre, e-mail y número de teléfono alternativo para las notificaciones. Después se debe realizar la captura del patrón de caminar para tomarlo como referencia. Cada captura tiene una duración de 10 s en la que el sujeto debe caminar en línea recta (Figura 10).

Las pantallas principales de la app se observan en la Figura 11 y en la Figura 12 (navegación). Se diseñó la app con la capacidad para almacenar los patrones de caminar de dos usuarios diferentes, seleccionando uno de ambos para la autenticación

Posicionamiento del teléfono en el bolsillo

Adquisición de los datos, caminando

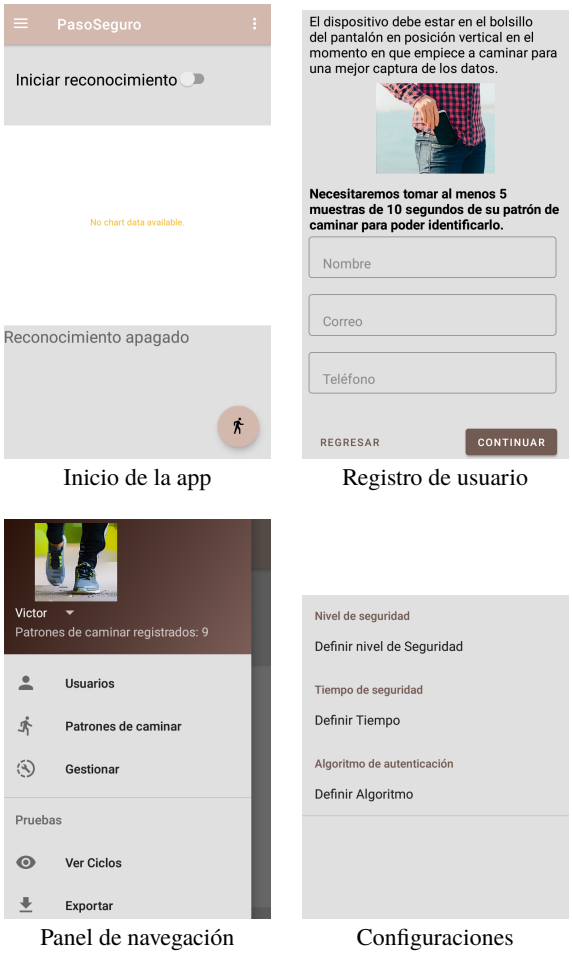
Figura 10: Proceso de captura de un patrón de marcha.

en tiempo real. Desde el *inicio* se puede acceder a las configuraciones de autenticación. Un usuario registrado con más de 5 patrones está habilitado para iniciar el proceso de autenticación en tiempo real. Una vez activado el proceso se ejecutan los algoritmos de autenticación desarrollados estableciendo como referencia todos los patrones de caminar disponibles. Este proceso se mantiene en ejecución hasta que el portador decida detenerlo.

Se recolecta una señal de 6 s, extrayendo los ciclos y realizar la autenticación. Si la autenticación se efectúa de manera correcta en un ciclo, el sistema devolverá un valor de 1, caso contrario, devolverá el valor 0. Luego de obtener los valores se vuelve a adquirir otra muestra de 6 s y así sucesivamente. Estos valores son almacenados en un vector que contiene máximo 100 muestras a la vez, eliminando los excedentes bajo un esquema FIFO. El porcentaje de validaciones correctas en el vector es representado gráficamente como se visualiza en la Figura 13.

Si este valor se mantiene por debajo de un umbral, fijado según las pruebas, un contador registrará el tiempo transcurrido hasta que o bien el porcentaje de validaciones sobrepase el valor umbral y se reinicie el contador o se alcance el tiempo de reacción prefijado. Esto último desencadena la respuesta de seguridad programada (Alarma). El proceso de autenticación se resume en la Figura 14.

Como resultado de una autenticación que implique el posible hurto, el sistema de seguridad envía un mensaje de texto y un correo electrónico al número de teléfono y dirección de correo



Inicio de la app

Registro de usuario

Panel de navegación

Configuraciones

Figura 11: Pantallas principales de la app *PasoSeguro*.

registrado. En el mensaje se notifica el uso no autorizado del dispositivo. El mensaje suministra la ubicación del portador mediante el GPS del teléfono. En la configuración se puede seleccionar uno de los algoritmos de autenticación desarrollados, además de elegir entre tres niveles de seguridad (bajo, medio y alto), lo cual modifica el valor de porcentaje umbral y parámetros de los algoritmos.

3. Análisis y discusión de resultados

En esta sección se analizan y discuten los resultados del empleo de la app con las herramientas desarrolladas en esta investigación, descritas en la sección 2 aplicada sobre varios sujetos de prueba. Los patrones de caminar obtenidos se grafican usando la app *MARCHEMOS*. En la Figura 15 se

Figura 12: Opciones del panel de navegación de la app *PasoSeguro*.

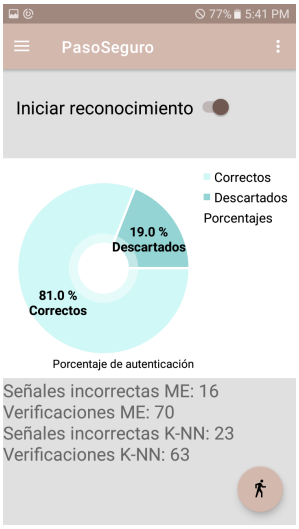


Figura 13: Porcentaje de verificaciones correctas respecto al total por método experimental.

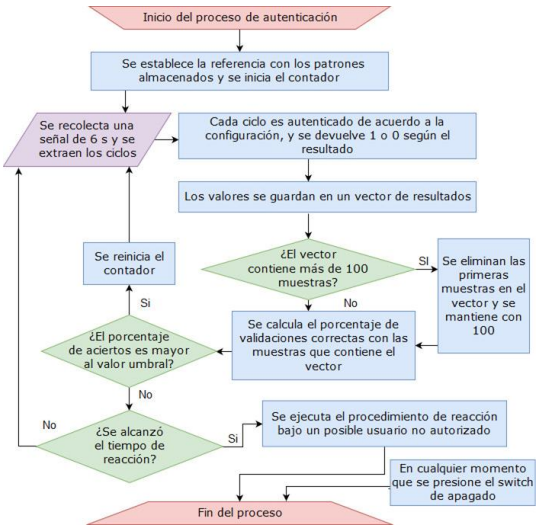


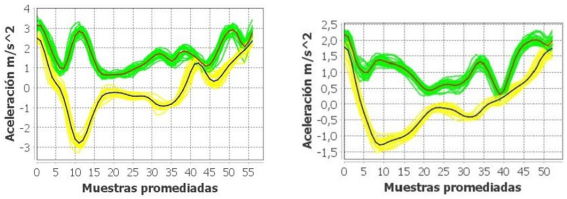
Figura 14: Diagrama de flujo del proceso de autenticación de la aplicación desarrollada.

muestran los patrones de caminar de las bases de datos de dos hombres y dos mujeres. Las señales del eje Z inician con un máximo positivo, pico que lo genera la pisada de la pierna donde se encuentra el móvil, seguidamente se observa que la señal cae a un pico negativo y fluctúa de forma característica para cada persona hasta el siguiente paso.

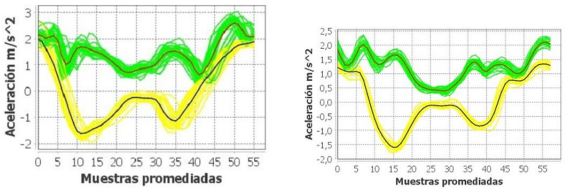
Comparando entre hombres y mujeres, en la caminata de un hombre se generan picos debido a la fuerza que se aplica al momento de la pisada. En contraste, para algunos casos de mujeres, los ciclos presentan diferencias notorias debido a lo suave de la pisada y hay casos donde se generan dos picos de aceleración con magnitudes similares cercanas (Figura 15 2do patrón femenino). La orientación de la pantalla del dispositivo dentro del bolsillo fue un factor importante. La pantalla del móvil se posicionó hacia afuera del pantalón. El efecto de las dos posibles orientaciones del móvil se ilustra en la Figura 16. El efecto del cambio es la inversión desplazada de la señal Z.

En otro orden, se observó que el estado anímico de un individuo afecta su biomecánica. Si una persona está nerviosa, tiende a apresurar el paso; por el contrario, cuando la persona se encuentra triste o cansada las zancadas se tornan más lentas e irregulares (Figura 17).

En relación al efecto del calzado y del terreno, se observó que un zapato alto (bota) repercute en la amortiguación de la zancada y por ende en la forma de onda. Para el caso de las mujeres fue evidente

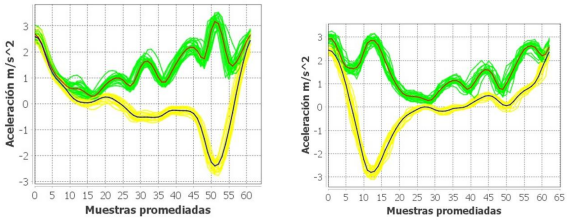


1er patrón masculino 2do patrón masculino



1er patrón femenino 2do patrón femenino

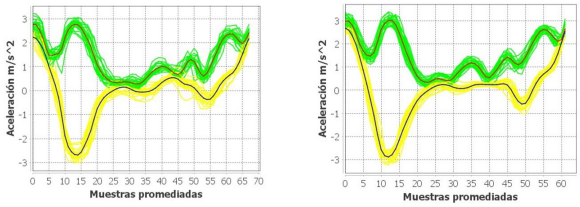
Figura 15: Patrones de caminar de señales Z y de magnitud.



Pantalla hacia adentro Pantalla hacia afuera

Figura 16: Efecto de la orientación del teléfono respecto al eje Z en la adquisición de datos.

Patrón adquirido a una persona

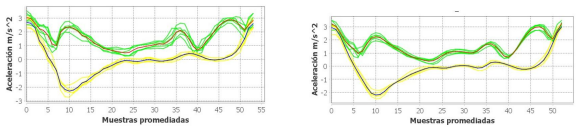


en estado de cansancio físico en estado neutral de actividad

Figura 17: Efecto del estado físico de la persona en la adquisición de datos.

que el uso de tacones modifica su forma de caminar. De igual manera el terreno influyó al momento de la captura de datos. Si la superficie es irregular se agrega ruido al patrón de la persona (Figura 18).

En la Figura 19 se exhiben dos patrones femeninos, de mujeres de 24 y 16 años de edad, con 1,69 y 1,60 m de altura respectivamente. Existe cierta similitud en sus señales promedio, aunque es apreciable que no son iguales. Es notable el parecido en el promedio de Z. Se observó que, en

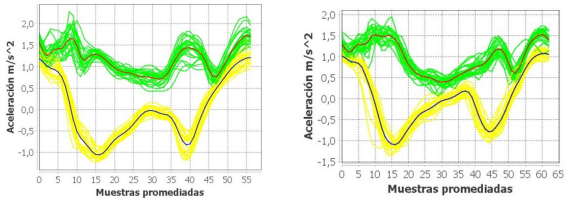


Caminando sobre asfalto Caminando sobre granito liso

Figura 18: Efecto del terreno en la adquisición de datos de la misma persona.

general, en el patrón de una persona tomado en un momento determinado la señal en Z presenta menos dispersión que la de magnitud, como se ve en las dos señales de la Figura 19.

Patrón femenino para la comparación



24 años y 1,69 m de altura 16 años y 1,60 m de altura

Figura 19: Similitud de dos patrones femeninos para la comparación de la señal Z y magnitud de aceleración.

Sin embargo, la señal de magnitud es más característica para una persona en particular, y más discriminatoria. Con respecto a la comparación entre bases de datos de un mismo sujeto, un individuo puede tener variaciones en su patrón en diferentes espacios temporales y situacionales, por lo que a algunos sujetos se les recolectó más de una base de datos. En algunos casos los valores de los ciclos extraídos distan de forma considerable entre bases de un solo individuo, como los que se muestra en la Figura 20, que fueron adquiridos de un sujeto de pruebas A. Aunque tienen un alto grado de similitud (ya que provienen de la misma persona), es evidente que presentan diferencias entre las señales Z.

En el dominio frecuencial se observan las diferencias entre los armónicos de cada señal promedio, resaltando la desigualdad de los tamaños de la componente continua de magnitud de aceleración (Figura 21). Esto puede ocurrir debido a factores como una pisada más fuerte, un calzado que presente menos amortiguación, el estado de ánimo de la persona o una forma de caminar

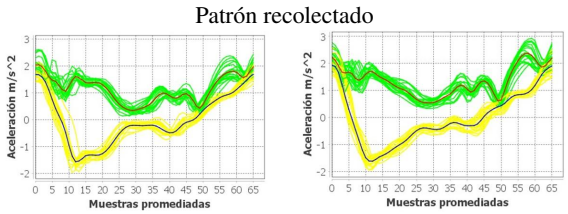


Figura 20: Comparación de dos patrones recolectados de un sujeto A en momentos diferentes.

anómala que presente diferencias marcadas entre un ciclo y otro (marcha festinante o la marcha espástica [15]).

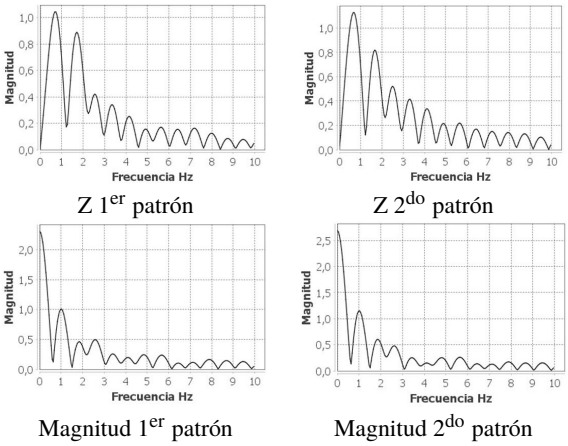


Figura 21: Espectros de las señales promedio de aceleración Z y de magnitud del sujeto A.

Por el contrario, hubo personas que mantuvieron su patrón más constante dentro de las bases obtenidas ya que entre una recolección y otra sus patrones no discreparon considerablemente. Un ejemplo es el caso de un sujeto de pruebas B que posee dos bases de datos (Figura 22). En cuanto al criterio de correlación espectral, se computa la FFT y los índices de correlación espectral. Se determinó que para los ciclos de una misma persona, el índice de Pearson de magnitud es mayor a 0,989, mientras que los tres restantes (Pearson Z, Spearman Z y magnitud) fluctúan más. Por ello, para emplear la correlación espectral como medida discriminatoria sólo se usó el índice Pearson de magnitud. Si éste es mayor a 0,989, la señal bajo estudio pasa a la última etapa de la autenticación, caso contrario es descartada.

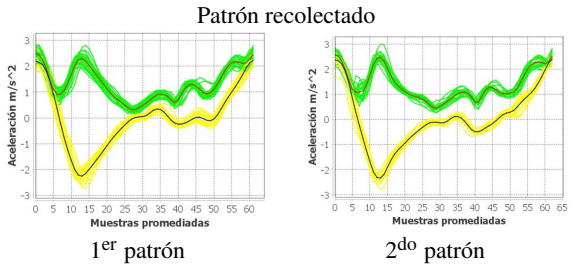


Figura 22: Comparación de dos patrones recolectados de un sujeto de pruebas B en momentos diferentes.

En la última etapa de la validación se comparan los parámetros temporales del ciclo de prueba y las referencias. Esto se realiza a través de un sistema de puntajes, donde la señal de prueba acumula puntos por cada parámetro que coincida con los de referencia, con un valor inicial de 0 puntos y según lo siguiente: Si un parámetro cae dentro del rango de la media más o menos tres desviaciones estándar, al acumulado se le suman 0,2 puntos, si el rango es de más o menos dos desviaciones se le suman 0,8 puntos y si el rango es de más o menos una desviación, se le suma 1 punto. Al comparar los primeros 4 parámetros de ambas señales: Valor RMS, energía, longitud y desviación estándar, estos se multiplican por 1,5 para darles más peso, ya que se consideran más discriminatorios [11]. El máximo acumulado posible es 26 puntos. Para que un ciclo sea válido debe acumular al menos 15,4 puntos, valor establecido por experimentación, como un balance entre la cantidad de falsos positivos y verdaderos negativos. Si la señal pasa estas tres etapas, se autentican el portador de manera correcta (dueño).

En relación a los resultados de la autenticación por el método experimental, a través del uso de la herramienta *MARCHEMOS*, se comprobó la eficacia del método, obteniendo resultados de cada nivel de seguridad al comparar cada base de datos de los sujetos de prueba con todas las demás, determinando los porcentajes de los ciclos autenticados correctamente y de los falsos positivos. Usando *MARCHEMOS* (Figura 23) se obtienen los resultados de autenticación: Seleccionando un sujeto de la lista y pulsando el botón *Autenticar estadística*, se autentica la base

de datos de del individuo contra todas las demás y sus propios valores, dando como resultado el porcentaje de ciclos autenticados correctamente y de falsos positivos para cada una de las etapas del método (Figura 24).

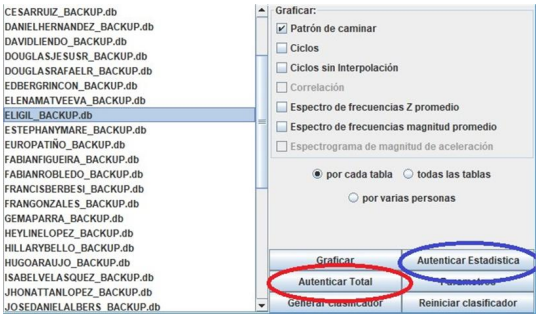


Figura 23: Aplicación *MARCHEMOS* para la autenticación por el método experimental.

```
Comparaciones Totales: 1854 , Mismo sujeto: 47 , Con otros sujetos: 1807
Verificaciones del mismo sujeto:
Por Correlación Temporal: 44 , Porcentaje: 93,62%
Por Correlación Temporal y Espectral: 42 , Porcentaje: 89,36%
Verificaciones Totales: 42 , Porcentaje: 89,36%
Falsos positivos en las verificaciones con otros sujetos:
Por Correlación Temporal : 130 , Porcentaje: 7,19%
Por Correlación Temporal y Espectral: 60 , Porcentaje: 3,32%
Falsos positivos totales : 16 , Porcentaje: 0,89%
```

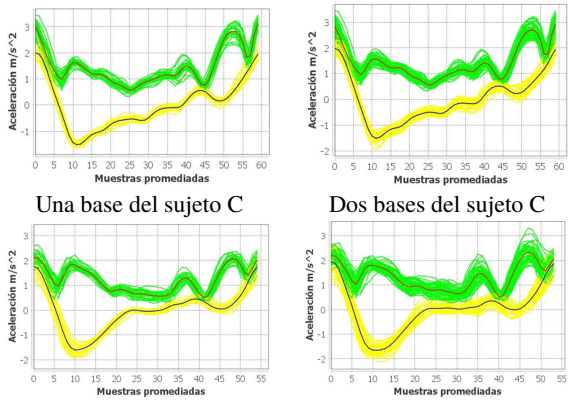
Figura 24: Resultados obtenidos de la autenticación de la base de datos de una sola persona.

Las validaciones correctas (verdaderos positivos) se calculan en base a la comparación de la referencia de una persona contra todos los ciclos de ese mismo sujeto, y cuando los resultados no son exitosos se les denota como falsos negativos: Ciclos correctos que no superan la validación y se catalogan por error como un presunto impostor. Los falsos positivos, por el contrario, se obtienen de la comparación entre una base específica contra todas las demás, por lo que este parámetro representa la cantidad de sujetos impostores que pueden ser autenticados erróneamente como verdaderos. El botón *Autenticar estadística total*, computa la autenticación entre todas las bases (Figura 25).

En la Figura 26 se ven los patrones de dos sujetos C y D con respecto a una y dos bases de datos. C mantiene la simetría entre los diferentes ciclos por lo que no hay cambios considerables en el patrón, pero D presenta ciclos con más dispersión. En la Tabla 2 para C y D se muestra el proceso

```
Número total de comparaciones de un mismo sujeto: 1854
Pasaron la primera fase: 1706  , segunda: 1687  , tercera: 1642
Número total de comparaciones sujeto impostor: 87138
Pasaron la primera fase: 4964  , segunda: 3407  , tercera: 1306
Sujetos de prueba: 48, Bases totales comparadas: 78
Desviación de las verificaciones: 9,97 Media: 88,18
Desviación de los falsos positivos: 1,78 Media: 1,50
Porcentaje promedio de verificaciones por Correlación Temporal: 91,29%
Porcentaje promedio de Verificaciones por Correlación Temporal y Espectral: 90,22%
Porcentaje promedio de Verificaciones Totales: 88,18%
Porcentaje promedio de Falsos positivos por Correlación Temporal : 5,69%
Porcentaje promedio de Falsos positivos por Correlación Temporal y Espectral: 3,90%
Porcentaje promedio de Falsos positivos totales : 1,50%
```

Figura 25: Resultados obtenidos de la autenticación de todas las bases.



Una base del sujeto C | Dos bases del sujeto C

Una base del sujeto D | Dos bases del sujeto D

Figura 26: Comparación entre los patrones recolectados de una y dos bases de datos, para los sujetos C y D.

Tabla 2: Porcentajes de la autenticación de los sujetos C y D, cuando se tienen una y dos bases de datos de referencia.

Número de bases de referencia	Sujeto	Validaciones correctas %	Falsos positivos %
1	C	89,36	1,09
2	C	97,87	1,15
1	D	59,27	0,92
2	D	78,72	3,05

de autenticación, fijando como referencia los datos extraídos de una y dos de sus bases por separado.

Las estadísticas de C sugieren que una sola base de referencia es capaz de obtener resultados adecuados. Se consideró también a un sujeto E al que se le extrajeron 8 bases de datos de locomoción. Se extrajo el patrón de la combinación de las 8 bases (Figura 27, con autenticación según la Figura 28).

Aún si los criterios se hacen respecto a 8 bases, la ocurrencia de falsos positivos se mantiene baja. En la Tabla 3 se muestran los resultados de la

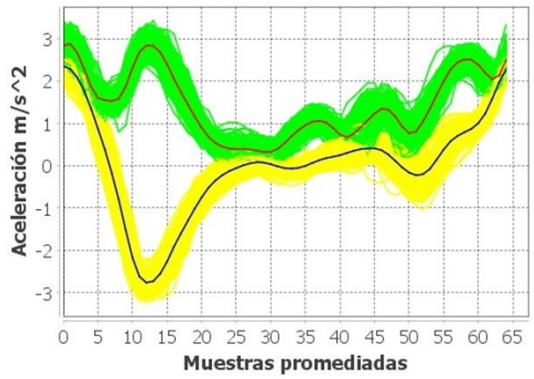


Figura 27: Patrón resultante del procesamiento de 8 bases de datos distintas de un solo individuo (sujeto E).

```
Comparaciones Totales: 1854 , Mismo sujeto: 169 , Con otros sujetos: 1685
Verificaciones del mismo sujeto:
Por Correlación Temporal: 167 , Porcentaje: 98,82%
Por Correlación Temporal y Espectral: 166 , Porcentaje: 98,22%
Verificaciones Totales: 162 , Porcentaje: 95,86%
Falsos positivos en las verificaciones con otros sujetos:
Por Correlación Temporal : 50 , Porcentaje: 2,97%
Por Correlación Temporal y Espectral: 24 , Porcentaje: 1,42%
Falsos positivos totales : 6 , Porcentaje: 0,36%
```

Figura 28: Resultado de la autenticación del patrón proveniente de 8 bases distintas de un solo individuo.

autenticación cuando se usan una, dos y tres bases para generar los criterios. Se realizó además la autenticación total de 48 sujetos (todos contra todos), incluyendo las bases extra. Se elaboraron los histogramas obtenidos para cada uno de los 48 sujetos, con el fin de conocer el tipo de distribución que presentan los resultados (Tabla 4).

Tabla 3: Porcentajes de la autenticación del sujeto E cuando se usan una, dos y tres bases distintas como referencia.

Número de bases de referencia	Validaciones correctas %	Falsos positivos %
1	55,62	0,12
2	68,05	0,25
3	92,90	0,50

En relación al estudio estadístico realizado cuando se aplica el método experimental de autenticación de un usuario, se empleó el método de prueba de hipótesis. Se usó la distribución t-student con prueba de dos colas, típico de

Tabla 4: Diferentes métodos de autenticación según una o varias bases de datos.

Método de autenticación	Criterio	Validaciones correctas %	Falsos positivos %
Comparando el uso de. criterios de decisión para una y múltiples bases de un sujeto	Una base de referencia	76,90	1,04
	Múltiples bases de referencia	88,18	1,50
Una sola base de datos como referencia	Correlación temporal	84,40	4,37
	Correlación espectral	88,89	9,00
	Parámetros temporales	86,51	9,05
Todas las bases disponibles por sujeto como referencia	Correlación temporal	91,29	5,69
	Correlación espectral	94,49	10,71
	Parámetros temporales	96,36	12,38

estas pruebas [14]. En este sentido los resultados de la autenticación del usuario por el método experimental fueron:

- Se tiene una confianza del 95 % de que el valor medio de efectividad del método experimental se encuentra entre 85,28 % y 91,08 %.
- Se tiene una confianza del 95 % de que el error medio del método experimental para autenticar falsos positivos se encuentra entre 0,98 % y 2,02 %.
- Se rechaza la hipótesis nula para los experimentos de la comparación entre los datos de un mismo sujeto, ya que los resultados sustentan la aseveración: el porcentaje de eficacia del método experimental para autenticar a una persona correctamente es de al menos un 80 %.
- Se rechaza la hipótesis nula para los experimentos de la comparación entre un sujeto y todos los demás, ya que los resultados sustentan la aseveración: el porcentaje de autenticación para un presunto sujeto impostor con el método experimental es a lo sumo 5 %.

A continuación se describen los resultados de autentificación empleando el método alternativo del algoritmo K-NN, programado en *MARCHE-MOS*, con las bases de datos recolectadas como sujetos de prueba. La herramienta computa falsos positivos, verdaderos negativos, falsos negativos y verdaderos positivos, empleados en las pruebas estadísticas. Ofrece la capacidad de efectuar la autenticación de algún usuario seleccionado de la lista contra los restantes, arrojando resultados parciales referentes al sujeto elegido, que será etiquetado como auténtico mientras que el resto como impostores. Luego de generado el modelo, el botón *Generar clasificador* cambia de nombre a *Autenticar sujeto* para que se efectúe la validación con el resto de bases de datos del listado, ciclo a ciclo. La opción *Autenticar todos por K-NN* consta de una autenticación al estilo "todos contra todos", en la que cada base de datos por separado de un sujeto de una lista de 70 bases sirve como auténtico y es comparado contra otra lista, conformada por los sujetos de la primera. Los resultados de esta opción (Figura 29), son los empleados en la posterior prueba estadística.

```
Comparaciones entre bases de un mismo sujeto: 39
Bases totales comparadas: 70
Porcentaje promedio de falsos positivos: 6,57%
Desviación de falsos positivos: 3,67
Porcentaje promedio de falsos negativos: 27,65%
Porcentaje promedio de verdaderos positivos: 72,35%
Desviación de verdaderos positivos: 17,89
Porcentaje promedio de verdaderos negativos: 93,43%
```

Figura 29: Resultados de la autenticación total por el método K-NN.

El algoritmo determina los K vecinos más cercanos y cataloga cada uno entre auténtico o impostor. Cada vecino que contribuye al contador de auténticos o de impostores genera un voto que es pesado por el inverso de la distancia. Esto asegura que vecinos más cercanos influyen más en la decisión final. La elección de emplear votos pesados para la toma de decisión del clasificador surge en función de la distribución de los parámetros temporales que son extraídos en las matrices de referencia. En la Figura 30 se observa una gráfica de dispersión de 2 de los 9 parámetros temporales. En color verde se ilustran los puntos de cada ciclo de la matriz referencial del sujeto auténtico mientras que en color rojo se muestran los puntos de cada ciclo de la matriz referencial de impostores.

Debido a la dispersión que presentan los puntos de un impostor se decidió que, para asumir un ciclo de caminar como auténtico, no solo basta con la sumatoria de votos, sino que esta debe ser superior a un valor umbral (denominado T_{knn}). Este valor umbral es seleccionado en función del valor del parámetro K.

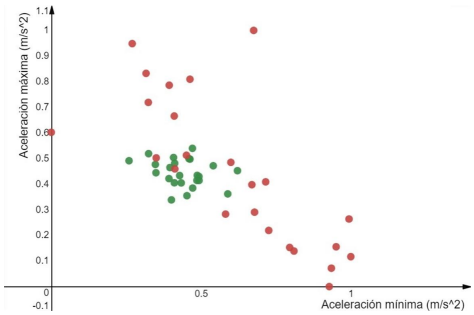


Figura 30: Diagrama de dispersión de la aceleración mínima versus aceleración máxima.

Se realizó el experimento para distintos valores de K y valores umbrales para determinar cuáles generaban los mejores resultados. Se observó que $K = 3$ presenta el mayor porcentaje de verdaderos positivos. Entre $K = 5$ y $K = 9$ ambos porcentajes se mantienen aproximadamente constantes, con el menor porcentaje de falsos positivos en $K = 9$. El valor de K a seleccionar debe ofrecer un bajo porcentaje de falsos positivos (dificultad para el rechazo de impostores) pero con un considerable porcentaje de verdaderos positivos. El valor de $K = 7$ presenta dichas condiciones, con el segundo menor porcentaje de falsos positivos (6,57 %) y un 72,35 % de verdaderos positivos. Estos porcentajes para un valor de $K = 7$ fueron logrados especificando un $T_{knn} = 8$. En cuanto a la capacidad de rechazo que ofrece el valor umbral resultó que para un valor de $T_{knn} = 8$ gran parte de los votos como auténticos para un usuario impostor se ubican por debajo del umbral, contrario a los votos de un usuario realmente auténtico, siendo así catalogado como impostor. En relación al estudio estadístico efectuado cuando se aplica el método K-NN de autenticación de un usuario, análogo en metodología al que se usó en el

método experimental, los resultados de la prueba de hipótesis aplicada a la autenticación K-NN del usuario por el método experimental son:

- Se tiene una confianza del 95 % de que el valor medio de efectividad de la autenticación por K-NN se encuentra entre 66,56 % y 78,14 %.
- Se tiene una confianza del 95 % de que el valor medio de error por K-NN para autenticar falsos positivos se encuentra entre 5,69 % y 7,45 %.
- Los estadísticos de prueba obtenidos no entran dentro de los rangos porcentuales que se establecieron previamente para medir la efectividad del método.

Una vez programados en el app *PasoSeguro* los algoritmos de autenticación (método experimental y K-NN) se realizaron pruebas sobre ese sistema. Para las pruebas previas se usaron 4 modelos de teléfonos inteligentes: Google phone Nexus 5, Doogee Xpro 5, Alcatel Cameox y Samsung Galaxy J3 Luna Pro, resultando éste último el seleccionado para probar el desempeño de la autenticación. Primero se evaluaron las validaciones correctas (verdaderos positivos). Para este fin, dos sujetos X y Y adquirieron 10 muestras de 10 s. Se realizó el experimento en dos escenarios, uno en piso de granito liso y otro en acera de calle. Se realizaron 3 pruebas para cada escenario y usuario. En la Figura 31 se muestran dos de los resultados obtenidos del sujeto X directamente de la aplicación y en la Tabla 5 se presentan los resultados logrados para cada escenario en ambos usuarios. Se observó que la autenticación K-NN presenta valores más altos que los obtenidos por el método experimental. Esto se debe a la gran cantidad de puntos que se utilizan en la comparación K-NN, con una referencia variada, aumentando la posibilidad de autenticación. Los valores obtenidos mejoran cuando el terreno es regular. Seguidamente, se presentan los resultados para 4 sujetos R1, R2, R3 y R4, realizándose la autenticación con las referencias de los sujetos X y Y, con dos pruebas por persona.

En la Figura 32 se muestran los resultados obtenidos para R1 y R2, usando como referencia

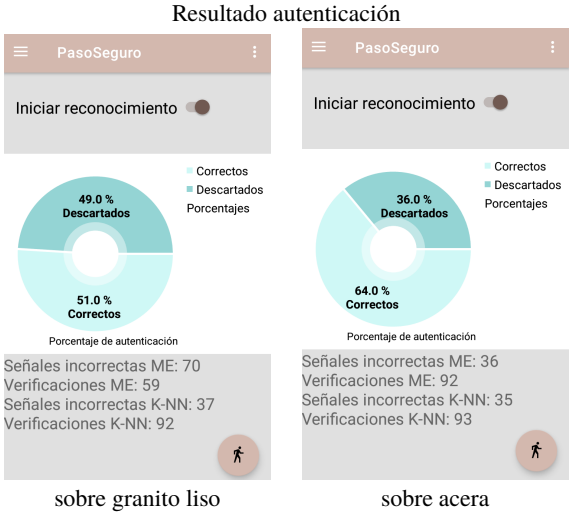


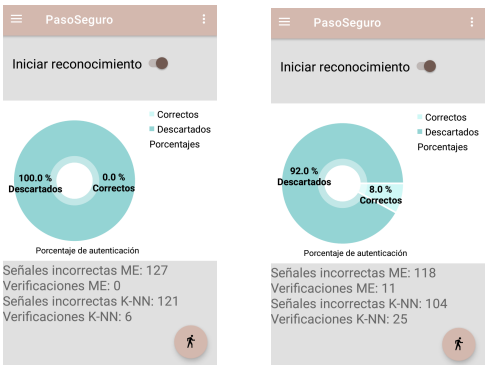
Figura 31: Resultados de la autenticación de la app *PasoSeguro* para el usuario X en dos terrenos diferentes.

Tabla 5: Resultados de las pruebas de verificación de la app *PasoSeguro*.

Usuario	Tipo de terreno	Prueba	Método experimental %	Método K-NN %
X	Granito liso	1	71,88	72,56
X	Granito liso	2	76,34	75,28
X	Granito liso	3	66,86	69,22
X	Acera de calle	1	45,74	71,32
X	Acera de calle	2	51,23	71,08
X	Acera de calle	3	40,54	66,34
Y	Granito liso	1	76,83	77,69
Y	Granito liso	2	70,34	73,27
Y	Granito liso	3	74,86	80,06
Y	Acera de calle	1	48,73	72,54
Y	Acera de calle	2	55,65	74,27
Y	Acera de calle	3	52,35	68,43

los patrones de X, en escenarios distintos. En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos en el primer escenario con los 4 usuarios y en la Tabla 7 se muestran los de los cuatro sujetos en el segundo escenario. Los resultados del método experimental son más discriminatorios que los de K-NN, debido

a que es más probable que dos personas tengan valores similares en sus parámetros temporales a que las formas de onda de los patrones tengan un alto grado de correlación. Por ello la cantidad de falsos positivos del método experimental es mucho menor que la del K-NN.



usuario R1, acera de calle usuario R2, granito liso

Figura 32: Resultados de la autenticación de la app *PasoSeguro*, para R1 y R2 en prueba de la capacidad de rechazo, empleando la referencia del patrón de un sujeto X.

Tabla 6: Resultados de las pruebas respecto a la capacidad de rechazo de la app *PasoSeguro*, usando la referencia de dos sujetos X y Y, en el primer escenario (piso de granito liso).

Usuario	Prueba	Sujeto de referencia	Método experimental %	Método K-NN %
R1	1	X	8,53	19,38
R1	2	X	9,76	24,26
R1	1	Y	0,00	1,56
R1	2	Y	0,00	0,00
R2	1	X	1,49	4,72
R2	2	X	0,00	3,27
R2	1	Y	3,58	12,24
R2	2	Y	2,83	7,56
R3	1	X	0,00	2,73
R3	2	X	0,43	1,67
R3	1	Y	2,30	4,37
R3	2	Y	1,56	5,71
R4	1	X	0,00	3,65
R4	2	X	0,00	0,78
R4	1	Y	4,58	17,52
R4	2	Y	4,97	16,85

El algoritmo K-NN, aunque presenta una probabilidad de error mayor, aún puede ser empleado si tiene valores umbrales más altos.

Tabla 7: Resultados de las pruebas respecto a la capacidad de rechazo de la app *PasoSeguro*, usando la referencia de dos sujetos X y Y, en el segundo escenario (acera de calle).

Usuario	Prueba	Sujeto de referencia	Método experimental %	Método K-NN %
R1	1	X	3,61	17,43
R1	2	X	2,58	20,56
R1	1	Y	0,00	3,50
R1	2	Y	0,00	0,00
R2	1	X	0,00	3,40
R2	2	X	0,00	4,72
R2	1	Y	1,49	10,30
R2	2	Y	0,80	6,73
R3	1	X	0,00	1,53
R3	2	X	0,00	0,00
R3	1	Y	0,00	3,95
R3	2	Y	0,00	2,43
R4	1	X	0,00	0,00
R4	2	X	0,00	2,79
R4	1	Y	2,60	20,43
R4	2	Y	4,54	18,60

Los niveles umbrales se fijaron con los valores presentes en la Tabla 8. La autenticación por K-NN se muestra como la más indicada para estas situaciones.

Tabla 8: Valores umbrales para los distintos niveles de seguridad en ambos métodos de autenticación desarrollados.

Nivel de seguridad	Método experimental (%)	K-NN (%)
Bajo	20	30
Medio	30	45
Alto	40	60

En lo relativo a la reacción de seguridad posterior a la autenticación, la app genera una respuesta en función del nivel de seguridad (Tabla 8). Al finalizar el tiempo de seguridad y de no cumplirse el requerimiento de nivel umbral es enviado un e-mail de advertencia la dirección preestablecida, notificando de un presunto caso de hurto debido a que el portador del dispositivo no ha podido ser identificado, enviando las coordenadas geográficas capturadas por el GPS del móvil. El correo electrónico ofrece un enlace

a través del botón *Ubicar* en Google Maps y se ubica un puntero en la posición geográfica dada por las coordenadas obtenidas del GPS. Simultáneamente se envía un SMS al número de teléfono preestablecido, con información similar. Se evaluó el rendimiento computacional de la app final mediante la herramienta de software *Android Profiler,* en términos de ocupación de RAM, consumo de CPU y consumo de datos de red. Para esto se utilizó un teléfono Samsung Galaxy J3 Luna Pro de 1,5 GB de RAM y procesador de 1,4 GHz. Sin dar inicio a ningún proceso de registro o de autenticación la app llega a ocupar entre 40 y 60 MB de RAM, la cual no llega a representar un 10 %. El uso del CPU es constante en torno al 17 %, durante el lapso de tiempo que toma ingresar los datos de un usuario hasta que finaliza el registro del patrón. La RAM ocupada asciende hasta unos 79 MB para luego disminuir. Se midió el consumo de recursos también durante la autenticación. En esta etapa para el método experimenta el consumo de CPU es mínimo durante el lapso que dura el proceso, presentando picos que no sobrepasan un 10 % de consumo en cada nueva recolección de datos. La ocupación de RAM se mantuvo relativamente constante en 45 MB. Para el caso del uso del algoritmo K-NN, los resultados fueron similares.

4. Conclusiones

En relación al desarrollo del módulo de adquisición de datos se determinó que el mismo requirió no sólo de etapas de filtrado de ruido, sino también de la aplicación adicional de diezmado e interpolación para el ajuste del tamaño de las muestras. En cuanto a la construcción de una base de datos de patrones de locomoción de distintos sujetos, resultó conveniente seleccionar el motor de bases de datos SQLite de Android, por ser una opción que presentó flexibilidad durante la ejecución de las pruebas de almacenamiento y edición de datos. Parámetros temporales y estadísticos se pueden extraer de las señales de locomoción y cuáles resultaron ser los más discriminatorios para su empleo en la autenticación. Esto derivó en el desarrollo de dos métodos de reconocimiento: el método experimental y el algoritmo K-NN. La app programada fue capaz de adquirir y almacenar los datos del patrón de locomoción de un usuario y establecerlos como referencia para la autenticación en tiempo real, empleando los dos métodos desarrollados en el ambiente de software creado.

En relación al estudio estadístico realizado para estimar la confiabilidad se observó que el método experimental es más discriminatorio y presenta probabilidades de autenticar erróneamente a un usuario no autorizado menores a 5 %. El algoritmo K-NN mostró flexibilidad y capacidad de autenticación de verdaderos positivos, a costo del aumento del margen de error por falsos positivos. Se determinó la conveniencia de adquirir una variada cantidad de patrones de locomoción de un mismo individuo, para mejorar la efectividad de la autenticación. La evaluación de los distintos patrones de locomoción de sujetos de la base de datos permitió observar que los mismos se ven afectados por factores externos tales como el tipo de terreno o de calzado. A medida que estos factores no presenten una gran variación entre el momento en que se tomó el patrón de referencia del individuo y cuando se realizó el proceso de autenticación, los resultados obtenidos por la aplicación serán más precisos.

El desarrollo de los métodos de autenticación permitió observar que, a pesar de que los factores externos afectan los valores de las muestras, la forma de onda del patrón de locomoción generalmente conserva la distribución relativa entre muestras pudiendo aseverar que la correlación empleada como método de comparación entre señales es un criterio más robusto que el uso de los parámetros temporales. El estudio del espectro de los patrones de los sujetos de prueba dio paso al uso de los índices de correlación como una herramienta para ser implementada en la comparación de señales a nivel frecuencial. De los resultados de este tipo de correlación se puede afirmar que la marcha humana también presenta características con capacidades discriminatorias entre distintos patrones.

El protocolo de reacción incluyó los mensajes que alertan sobre un posible porte no autorizado del teléfono móvil permitiendo el conocimiento de

la ubicación geográfica aproximada del dispositivo vía GPS. Esta cualidad concede la posibilidad de recuperar el teléfono en un evento de pérdida.

En relación al desempeño computacional, la app requiere de una RAM mayor a 90 MB. Es conveniente un teléfono celular de gama media o alta con un mínimo de 1 GB de RAM para que la aplicación no afecte perjudicialmente el rendimiento del dispositivo. Para finalizar, puede señalarse que los casos de error en la autenticación son poco probables (menores a 5 % para autenticación por método experimental), determinándose que la autenticación a través de señales de locomoción es lo suficientemente distintiva y asertiva en cada sujeto, en la medida adecuada para justificar su empleo bajo los escenarios expuestos, otorgando viabilidad al prototipo de app objeto del estudio.

Reconocimiento

El presente Trabajo Especial de Grado fue reconocido con Mención Honorífica por la Escuela de Ingeniería de Telecomunicaciones de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo (Venezuela), quien declaró que los motivos para ello se deben al enfoque transdisciplinario aplicado al haber integrado en forma coherente e innovadora diversas áreas del conocimiento, que incluyeron la biomecánica, el procesamiento de señales, las técnicas de machine learning y la teoría de decisiones.

5. Referencias

[1] N. Boulgouris, D. Hatzinakos, and K. Plataniotis. Gait recognition: a challenging signal processing technology for biometric identification. *IEEE Signal Processing Magazine*, 22(6):78–90, Nov 2005.

[2] A. Kale, A. Roychowdhury, and R. Chellappa. Fusion of gait and face for human identification. In *2004 IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing*, volume 5, pages V–901, May 2004.

[3] A. Kale, A. Sundaresan, A. Rajagopalan, N. Cuntoor, A. Roy-Chowdhury, V. Kruger, and R. Chellappa. Identification of humans using gait. *IEEE Transactions on Image Processing*, 13(9):1163–1173, Sep. 2004.

[4] A. Bayat, M. Pomplun, and D. Tran. A study on human activity recognition using accelerometer data from smartphones. *Procedia Computer Science*, 34:450–457, 2014.

[5] L. Cedeño, M. Fagúndez, R. Briceño-León, A. Camardiel, A. Chacón, M. Capriles, M. Tarre, J. Mayorca, C. Marín, A. Rebolledo, F. Esquerre, y P. Rondón. 1^{er} Informe del observatorio de delito organizado en Venezuela. Visibilizando lo que hay detrás de la criminalidad. Venezuela, 2015.

[6] N. Clarke and S. Furnell. Authentication of users on mobile telephones–a survey of attitudes and practices. *Computers & Security*, 7(24):519–527, 2005.

[7] T. Hoang, D. Choi, V. Vo, A. Nguyen, and T. Nguyen. A lightweight gait authentication on mobile phone regardless of installation error. In L. Janczewski, H. Wolfe, and S. Shenoi, editors, *Security and Privacy Protection in Information Processing Systems*, pages 83–101, Berlin, Heidelberg, 2013. Springer Berlin Heidelberg.

[8] D. Winter. *Biomechanics and motor control of human movement*. John Wiley & Sons, 4^a edition, 2009.

[9] G. Bajrami. Activity identification for gait recognition using mobile devices. Master's Thesis, Department of Computer Science and Media Technology, Gjøvik University College, 2011.

[10] M. Ehatisham-ul-Haq, M. Azam, J. Loo, K. Shuang, S. Islam, U. Naeem, and Y. Amin. Authentication of smartphone users based on activity recognition and mobile sensing. *Sensors*, 17(9):1–31, 2017.

[11] H. Thang, V. Viet, N. Dinh, and D. Choi. Gait identification using accelerometer on mobile phone. In *2012 International Conference on Control, Automation and Information Sciences (ICCAIS)*, pages 344–348, Nov 2012.

[12] J. Kwapisz, G. Weiss, and S. Moore. Activity recognition using cell phone accelerometers. *ACM SigKDD Explorations Newsletter*, 12(2):74–82, 2011.

[13] S. Imandoust and M. Bolandraftar. Application of k-nearest neighbor (knn) approach for predicting economic events: Theoretical background. *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, 3(5):605–610, 2013.

[14] M. Triola. *Estadística*. Pearson Educación, 10^{ma} edition, 2004.

[15] A. Jain and A. Ross. Introduction to biometrics. In A. Jain, R. Bolle, and S. Pankanti, editors, *Biometrics: Personal Identification in Networked Society*, pages 1–42. Springer, 2008.

Effect of geometric specifications of ogee spillway on the volume variation of concrete consumption using genetic algorithm

Milad Kheiry Ghojeh-biglou*,[a], Alireza Pilpayeh[b]

[a] *M.Sc. Civil Engineering of water and Hydraulic Structures, Department of Civil Engineering, Parsabad Moghan Branch, Islamic Azad University, Parsabad, Iran*

[b] *Department of Civil Engineering, Parsabad Moghan Branch, Islamic Azad University, Parsabad, Iran*

Abstract.- Nature is a great inspirational source of complex and interesting phenomena that can be used to solve current problems. Genetic algorithm is one of the nature-inspired meta-initiative algorithms that can play an important role in optimizing engineering. The purpose of this research is to achieve a relation to determine the volume of concrete used in the ogee spillway. With the help of genetic algorithm, optimization was performed in MATLAB software. The ratio of the volume of concrete used in the ideal spillway over P/H (height/head) was determined and finally the relation between W/P (width of the spillway and its height at the cross section) was reported with the volume of concrete consumption in the spillway. Using a regression model, a new relation was reported for two volumes of concrete consumption and geometric component (W/P). The results of the research indicated that there is linear and direct relation between (W/P) with concrete volume. By choosing the optimal width (W) to spillway height (P), it saves a significant amount at the cost of concrete and operation.

Keywords: spillway geometry; concrete volume; genetic algorithm; ideal spillway.

Efecto de las especificaciones geométricas de un aliviadero ogee en la variación del volumen de consumo de hormigón utilizando algoritmo genético

Resumen.- La naturaleza es una gran fuente de inspiración de fenómenos complejos e interesantes que pueden usarse para resolver problemas actuales. El algoritmo genético es uno de los algoritmos de meta-iniciativa inspirados en la naturaleza que pueden desempeñar un papel importante en la optimización de la ingeniería. El propósito de esta investigación es lograr una relación para determinar el volumen de concreto utilizado en el aliviadero de ogee. Con la ayuda del algoritmo genético, la optimización se realizó con el software MATLAB. Se determinó la relación del volumen de concreto utilizado en el aliviadero ideal sobre P/H y finalmente se reportó la relación entre W/P (ancho del aliviadero y su altura en la sección transversal) con el volumen de consumo de hormigón en el aliviadero. Usando un modelo de regresión, se reportó una nueva relación para dos volúmenes de consumo de hormigón y W/P. Los resultados de la investigación indicaron que existe una relación lineal y directa entre el ancho y la altura del aliviadero (W/P) con el volumen de concreto. Al elegir el ancho óptimo (W) para la altura del aliviadero (P), se obtiene un ahorro significativo en costo de concreto y en operación.

Palabras clave: geometría del aliviadero; volumen de concreto; algoritmo genético; aliviadero ideal.

Received: April 05, 2019.
Accepted: June 10, 2019.

1. Introduction

For excess water and floods from the mirage to the dams, an instrument called the spillway is used. Spillways are made for a variety of purposes, among which the most important are the passage of excessive flood water, the flow of excess streams on the capacity of the riverbeds, the raising and stabilization of the level of water to enter diverse cities, the adjustment of slopes of the reservoirs by the construction of successive spillways and Measurement Dedicated. Due to the sensitivity of the work being done by spillways, strong, reliable and high-performance devices must be built that can be ready for productivity at any time spillways

* Correspondence author:
*e-mail:*eng.miladenoor@gmail.com (M. Kheiry)

can be divided into two general superficial groups (graft, lateral, congress and steppe) and subsurface (for example morning glory spillway) [1].

Several studies have been made on direct-link gradient spillways. From 1886 to 1888, a comprehensive laboratory research have been conducted to determine the shape of a blade of water on a sharp edges, and carried out the first study on the shape of the spillway curve by [2]. The extensive experiments carried out by USBR, (1976) [3] from 1932 to 1948 on the profile of a sharp edge spillway blade for different slopes of the upper wall spillway, subsequently, USACE [4] introduced several states standard for crosslinking spillway.

Since the 1960s, researchers have been trying to simulate and solve experimental research with numerical methods [5]. The apparent flow characteristics were examined on diagonal spillways. They provided a new relation for calculating the flow in these types of spillways, so that this relation is in good agreement with laboratory values. Harcheghani *et al.*[1] by studying the physical sample of the Arctic spillway of the Garmi dam, the teeth examined the effective measurements of the coefficient of this spillway and provided relationships for calculating the flow coefficient in this spillway. Date *et al.*[6] stated that ogee spillway due to the proper hydraulic properties is one of the most popular hydraulic structures in scientific studies. Engineers widely use this type of spillway due to the hydraulic characteristics.

The proper characteristics of this type of spillway are effective drainage and high accuracy in discharge measurement. In general, hydraulic structures such as spillways require extraordinary high precision in optimization and design. Hydraulic structures are often complex and require attention in many cases so that the flow behavior around hydraulic structures and their effects in the environment can be accurately predicted [7]. The main function of the ogee spillway is to create conditions for the safe flow of flood from upstream to downstream. Inappropriate design and inadequate capacity of spillways have damaged some of the dams.

Therefore, the spillway must be appropriately hydraulic and structural. Bagatur and Onen used gene expression planning (GEP) models as an alternative approach to predict apparent features and spillway design coefficients and suggested a new relation for this type of spillway [8]. The performance of GEP was very well evaluated in comparison with the regression model in predicting ogee spillway characteristics.

In this research, a definition of ideal ogee spillway is presented at first. Then, relationship between the volume of concrete used in constructing an ideal spillway over P/H (height ratio to overhead design) was determined. Finally, the relationship between W/P (width of the spillway to its height) and the volume of concrete used in the spillway was reported. In this study, the width of the spillway (W) is the horizontal distance between the spillway crown and the downstream and differs with the definition of the spillway length (L).

The results of this research are of great importance to spillway structure designers and researchers. The relationship between geometric spillway and volume of concrete consumption is one of the important issues in the field of hydraulic structures. In the present study, with consideration of the ideal spillway, the minimization of the amount of concrete used in the spillway structure has been made; which will help to reduce the cost of making it. The objectives of this research include:

1. Minimizing the amount of concrete used in the construction of a cliff spillway.
2. Determining the equation for the concrete volume in the ideal spillway.
3. Determining the relation between W/P (the width of the spillway to its height) with the amount of concrete used in the spillway.

2. Methodology

For the design and construction of an ogee spillway, various components are considered, some of which are shown in Figure 1. The relationships between these components are often derived from empirical experiments. These relationships were common in the mid-20th century and were developed by North American research and

engineering institutes. For spillway, equation (1) is one of the most well-known relations that correlates geometric components with the discharge and crown load.

$$Q = CLH^{3/2} \tag{1}$$

In equation (1), Q is expressed in terms of (m^3/s) and C is the discharge coefficient. It depends on the spillway geometric design, upstream flow conditions, and others metrics [9]. The component L is the spillway length and H is the head which are expressed in terms of meters. H in the following equation includes two static components on the crown and a height such as velocity. According to equation (2), the design load on the spillway is equal to the total static load (Hp) and the equivalent height (Ha)

$$H(Design) = Hp + Ha \tag{2}$$

2.1. *Ideal spillway*

The most common and perhaps the cheapest spillway that can handle a lot of water is the linkage spillway. Many researchers have tried to obtain equations based on the direction of motion of a water particle for the flow axis.

$$\frac{y}{H} = 0.15 + 0.055\left(\frac{x}{H}\right) - 20.425\left(\frac{x}{H}\right)^2 \tag{3}$$

Equation (3) is provided by Blaisdell [10]. X is the horizontal component of the flow of water on the spillway and y is the vertical component of the flow of water. H in the equation (2) includes two static load components on the crown and a height such as velocity. The overall shape of the ogee spillway is shown in Figure 1. In the ogee spillway research, two geometric components are often investigated: the length and height of the spillway. In this study, the effect of length is not considered and the basis of minimization is based on the volume of concrete used per length. The width of the spillway (W) is the same as final value of horizontal component (x) in Figure 1 for the peak overshoot.

If a concrete spillway is made just like the bottom curve of the mass flow, an ideal spillway will be

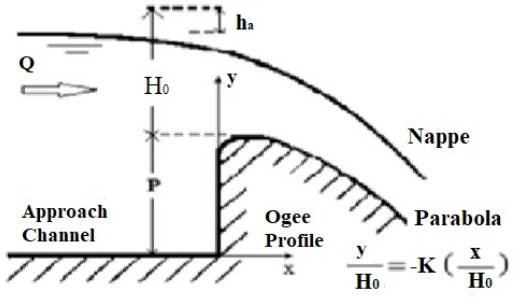


Figure 1: Flow over and ogee spillway [11]

achieved and the pressure on the spillway crown will be equivalent to atmospheric pressure. In this case, if the static load increases on the spillway crown; due to destruction of the mass flow, the pressure on the crown is negative and it will cause shaking and corrosion. Conversely, if the static load of water on the crown of spillway decreases, the mass flow falls on the spillway body and creates some additional friction that increases the friction as a result of the energy loss. Considering that H is considered for discharge, the second mode is most likely to occur. Some sources refer to the WES spillway or standard spillway and its shape is similar to the Figure 1.

In this study, we consider the ideal spillway equivalent to the standard spillway (WES) (Figure 2).

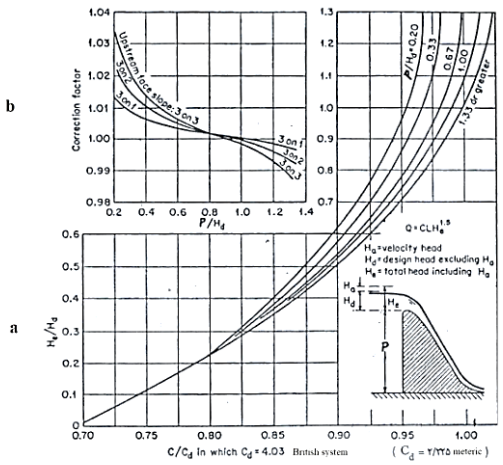


Figure 2: Flow coefficients in the WES spillway [12]

The genetic algorithm was used for optimization.

First, the target function and the constraints were coded. Then, this function was inserted in the MATLAB software command environment. The range of variables was written in the Bounds section of the genetic algorithm. Process of genetic algorithm is such that at first a number of initial solutions are implemented as the "primitive population" in the target function, then, according to Figure 3, the steps for implementing the algorithm are repeated until the desired solution is reached.

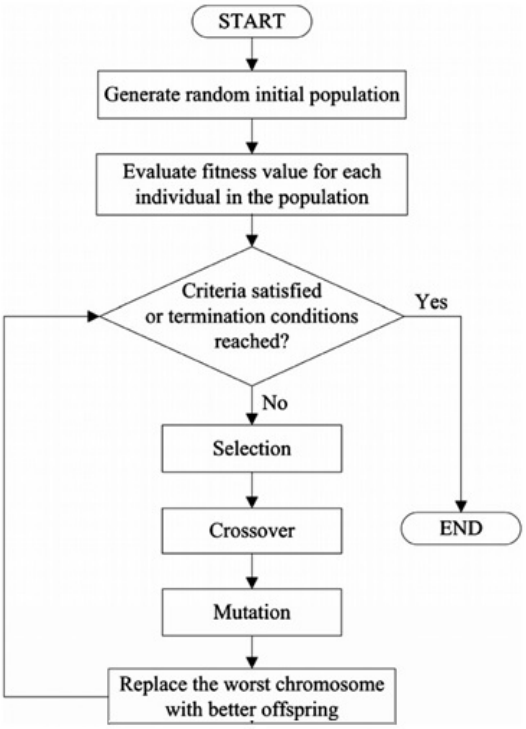


Figure 3: General procedure of genetic algorithm implementation [13]

In this method, first, for a fixed number called a population, a set of target parameters is generated randomly. After executing the program, the numerical simulator identifies the deviation of that set of information to that member of the population. This action was repeated for each member created. Then, by calling the operators of the genetic algorithm, including the opposition, mutation and selection operator, the next generation will be shaped and this procedure will continue to satisfy the convergence scale. Three parameters are commonly used as a stopping scale:

1. Duration of implementing the algorithm
2. Number of generation that are created
3. Convergence of the error criterion [14].

2.2. *Regression analysis*

In natural phenomena and experimental problems, there are several methods for estimating a parameter from one or more variables. One of the methods that predicts the behavior of a dependent variable is the multivariate linear regression model. This method is one of the simplest methods described for curve fitting [15]. A researcher can use linear regression if the following conditions are available [16].

1. Average (mathematical hope) errors should be zero.
2. The variance of the errors should be constant.
3. There should not be any correlations between the model errors.
4. The dependent variable should have a normal distribution.
5. Independent variables should not be linear.

In the linear regression model, the relation between independent variables $x(1), x(2), \ldots x(n)$ and the dependent variable Y is like:

$$Y = a(0) + a(1)x(1) + \cdots + a(n)x(n) + e \quad (4)$$

In equation (4) $a(0)$ is the y-intercept and $a(1), a(2) \ldots, a(n)$ are the regression coefficients and e is the error rate [17]. When N is in the variable and matrix mode, the linear multiple regression is like:

$$Y = X\beta + Z \quad (5)$$

In equation (5), Y is the vector of random variables and represents the expected data of the dependent variable. X is the matrix of independent variables, β is the matrix of regression coefficients, and Z is a random variable vector representing the error [18]. Significant tests are part of the inferential statistics that are based on the results of the sample on the population in which the sample is extracted. The assumption test is based on the studies of Sesser Ronald

Fischer (nineteenth and twentieth centuries), Jersey Nihsen (nineteenth century), and Karl Pearson (nineteenth and twentieth centuries). The modern assumption test is a combination of the work of these people, which was assigned to them in the twenty-first century [19]. In the discussion of statistical inference, that is, the analysis of the data and the generalization of its results to the statistical society, there is also a decision on the above-mentioned claims. In particular, the research hypotheses that are presented in the studies should be examined, validated or rejected by appropriate methods (statistical assumption tests). In this discussion, any hypothesis or question based on the difference or relation in analytical studies should be converted into statistical language (ie, statistical hypothesis) to be verified through statistical methods [20].

At first, various variables of (P/H) are extracted from the Figure 1 for the factor of discharge coefficient s 0,945; 0,953; 0,966; 0,975; 0,986. These variables lead to a specific relation to determine the volume of concrete used. The general objective is simplifying the calculation of the volume of concrete used in the design of ogee spillway. First, the factor of discharge coefficient (C/Cd) is converted to 5 discrete data from 0,945 to 0,9866 and thus the main problem of research (concrete volume minimization) is investigated in 5 phases. Figure 1. As already mentioned, being ideal was considered as the main constraint of spillway construction. The volume of concrete used in the spillway function was obtained from a special relation for the ideal flow of spillway profile. For 5 values of (C/Cd), the corresponding values of (P/H) were extracted from Figure 2, each of them has a specific relation for the volume of concrete used (Table 1).

The target functions were coded in MATLAB software, and each of the design components were defined in the programming language in the software. The Gatool was used to calculate minimum volume of concrete consumption. The parameters of the genetic algorithm were also optimized. The optimal parameters of the algorithm were obtained based on trial and error and the experiences derived from repeating the algorithm (Table 2). Version 7.14.0.739 was used for optimization.

Table 1: Extracted materials from Figure 2

C/Cd	P/Hd	Relation
0,945	0,2	$\frac{0,01\left(150P+1000P^2-37W\right)W}{w}$
0,953	0,33	$\frac{0,00165\left(90,9P+606,6P^2-37W\right)W}{w}$
0,966	0,67	$\frac{0,0033\left(44,77P+298,5P^2-37W\right)W}{w}$
0,975	1	$\frac{0,005\left(30P+200P^2-37W\right)W}{w}$
0,9866	1,33	$\frac{0,00665\left(22,55P+150,375P^2-37W\right)W}{w}$

Table 2: Optimized operators for genetic algorithm

Parameter	Type	Amount
Population	Population size	20
Population	Population Type	Double Vector
Fitness sclaing	Scaling Function	Rank
Selection	Selection Function	Stochastic Uniform
Reproduction	Elite count	2
Reproduction	Crossover Fraction	0,8
Mutation	Mutation Function	Constraint Dependent
Crossover	Crossover Function	Scattered
Migration	Fraction	0,2
Migration	Interval	20
Constraint Parameters	Initial Penalty	10
Stopping Criteria	Generation	100

2.3. *Definition of constraints (limitations)*

In the design of spillways, in addition to the hydraulic design, some of the main variables or relations between them should not be exceeded, for this purpose constraint design is used. This constraint determines boundary conditions related to different factors of the issue. The conditions of the issue are as follows:

$$0,945 < \frac{C}{Cd} < 0,986 \tag{6}$$

$$0,2 < \frac{W}{P} < 1,4 \tag{7}$$

$$\frac{y}{H} = 0,15 + 0,055\left(\frac{x}{H}\right) - 20,425\left(\frac{x}{H}\right)^2 \quad (8)$$

In the equation (6), (7) and (8), the final limit of x is equal to W and the final limit of y is equal to P and C/Cd is the factor of discharge coefficient, W is spillway of width (not length) and P is spillway height. First, for analyzing the genetic algorithm, the objective function was used in MATLAB software, and the operators of the genetic algorithm were measured by trial and error methods and the result was mentioned in Table 2.

3. Results and Discussions

In this study, the amount of factor of discharge coefficient (C/Cd) was reported in the amount (P/H) in Table 1. Equation (3) was also integrated and using the genetic algorithm, the minimum volume of concrete was performed. Then, relations were reported for the volume of concrete used in ogee spillway (Table 2). For correlation analysis and calculation of determination coefficient (R^2), RMSE value and error and reliability of two models, Excel 2010 and SPSS software were used. For different values of P/H, few models were designed. Regression models have been investigated separately in the following. The first model $(P/H = 0{,}2)$ is the linear relation between the independent variable $(x = W/P)$ and the volume of concrete of the spillway construction with the coefficient of determination $(R^2 = 1)$ and $(RMSE = 1,05)$ and $(p - value = 0,0)$, $(SE = 0,0006)$; which its numerical value is mentioned in Table 3 and its diagram is mentioned in Figure 4a. This equation is as follows:

$$y = 100,91x + 0,1771 \quad (9)$$

The second model $(P/H = 0,33)$ is the linear relation between the independent variable $(x = W/P)$ and the volume of concrete of the spillway construction with the coefficient of determination $(R^2 = 1)$ and $(RMSE = 1,05)$; which its numerical value is mentioned in Table 3 and its diagram is mentioned in Figure 4b. This equation is as follows:

$$y = 100,61x + 0,2926 \quad (10)$$

The third model $(P/H = 0,67)$ is the linear relation between the independent variable $(x = W/P)$ and the volume of concrete of the spillway construction with the coefficient of determination $(R^2 = 0,99)$ and $(RMSE = 1,05)$ and $(p - value = 0,0)$, $(SE = 0,0079)$; which its numerical value is mentioned in Table 3 and its diagram is mentioned in Figure 4c. This equation is as follows:

$$y = 98{,}743x - 0{,}2719 \quad (11)$$

The fourth model $(P/H = 1)$ is the linear relation between the independent variable $(x = W/P)$ and the volume of concrete of the spillway construction with the coefficient of determination $(R^2 = 0,99)$ and $(RMSE = 1,05)$ and $(p-value = 0,0)$, $(SE = 0,001)$; which its numerical value is mentioned in Table 3 and its diagram is mentioned in Figure 4d. This equation is as follows:

$$y = 98,742x - 0,2719 \quad (12)$$

The fifth model $(P/H = 1,33)$ is the linear relation between the independent variable $(x = W/P)$ and the volume of concrete of the spillway construction with the coefficient of determination $(R^2 = 0.99)$ and $(RMSE = 1,05)$ and $(p-value = 0,0)$, $(SE = 0,0041)$; which its numerical value is mentioned in Table 3 and its diagram is mentioned in Figure 4f. This equation is as follows:

$$y = 97,56x + 1,1794 \quad (13)$$

In the equations (9), (10), (11), (12) and (13), the component x represents the value of (W/P), and the component y is equal to the volume of concrete consumption per length in terms of (m^3/m).

3.1. Regression hypothesis test (t-Test)

The interpretation of a relation requires a hypothesis test. If the zero hypothesis was rejected, it can be concluded that there is a linear relation between two independent and dependent variables. In this study, t-test was used to interpret the

regression model and SPSS16 software was used for calculations. The absence of linear relation of hypothesis:

$$H_0 : \beta_1 = 0$$

$$H_1 : \beta_1 \neq 0$$

The first model $(P/H = 0,2)$: for the relation of length and height of spillway we have (Ln(P)) and $T-table$ with standard distribution and $p-value = 0,05$:

$$(t_0 = 1757,84; -3.44), \left(t_{\alpha/2\ n-2} = 2,57\right)$$

Consequently, we have $|t_{\alpha/2\ n-2}| < |t_0|$ and the assumption of H_0 is rejected and the linear relation of this model is confirmed. For simplicity and with the criterion error (S_{xy}) 1,153; we can use the following equation for this model:

$$Y = 100X \qquad (14)$$

In equation (14), the component X represents the value of (W/P), and the component y is equal to the volume of concrete consumption per length in terms of (m^3/m).

The *second model* $(P/H = 0,33)$: like other models, we have:

$$(t_0 = -3,44; 1062,90), \left(t_{\alpha/2\ n-2} = 2,57\right)$$

Consequently, we have $|t_{\alpha/2\ n-2}| < |t_0|$ and the assumption of H_0 is rejected and the linear relation of this model is confirmed. For simplicity and with the criterion error (S_{xy}) 0,984; we can use the $Y = 100X$ equation for this model.

The *third model* $(P/H = 0,67)$: like other models, we have:

$$(t_0 = 0,446; 133,64), \left(t_{\alpha/2\ n-2} = 2,57\right)$$

Consequently, we have $|t_{\alpha/2\ n-2}| < |t_0|$ and the assumption of H_0 is rejected and the linear relation of this model is confirmed. For simplicity and with criterion error (S_{xy}) 1,802, we can use the $Y = 100X$ equation for this model.

The *forth model* $(P/H = 1)$: like other models, we have:

$$(t_0 = 0,446; 133,69), \left(t_{\alpha/2\ n-2} = 2,57\right)$$

Table 3: Amount of concrete consumption per length

	Model				
W/P	1	2	3	4	5
0,2	20,285	20,293	19,947	19,947	20,2
0,4	40,54	40,537	37,797	37,797	40,2
0,6	60,766	60,733	59,549	59,549	60,013
0,8	80,963	80,88	79,204	79,2	79,62
1	101,13	100,978	98,761	98,761	99,038
1,2	121,267	121,027	118,22	118,22	118,25
1,4	141,374	141,027	137,582	137,58	137,27

1:$P/H = 0,2$; 2:$P/H = 0,33$; 3:$P/H = 0,67$; 4:$P/H = 1$; 5:$P/H = 1,33$;

Consequently, we have $|t_{\alpha/2\ n-2}| < |t_0|$ and the assumption of H_0 is rejected and the linear relation of this model is confirmed. For simplicity and with criterion error (S_{xy}) 1,803, we can use the $Y = 100X$ equation for this model.

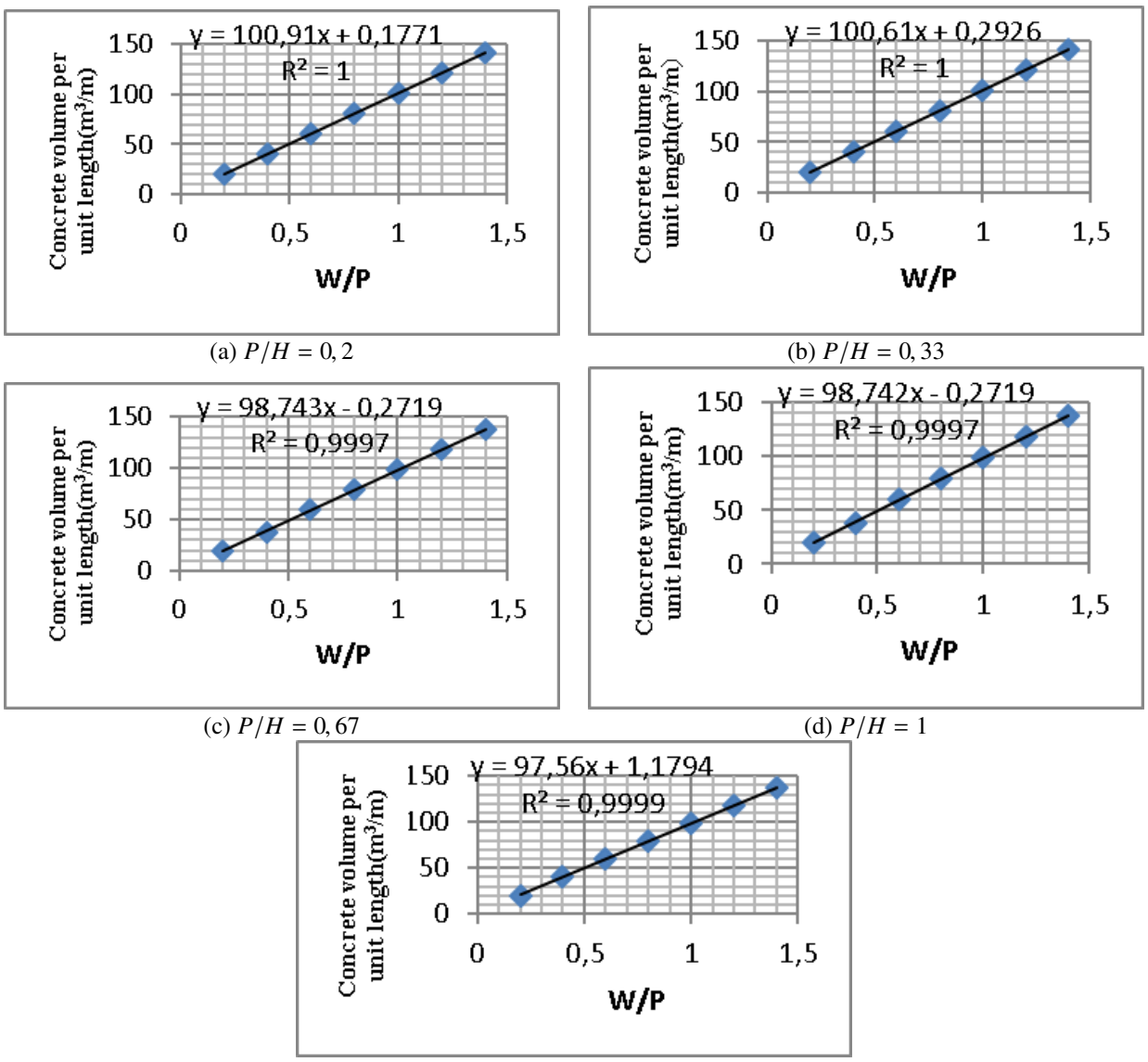
The *fifth model* $(P/H = 1,33)$: like other models, we have:

$$(t_0 = -3,39; 255,45), \left(t_{\alpha/2\ n-2} = 2,57\right)$$

Consequently, we have $|t_{\alpha/2\ n-2}| < |t_0|$ and the assumption of H_0 is rejected and the linear relation of this model is confirmed. For simplicity and with criterion error (S_{xy}) 1,527, we can use the $Y = 100X$ equation for this model.

4. Conclusion

The first goal of the study is to minimize the volume of concrete used in the construction of ogee spillway. In this research we introduced the spillway height ratio (P/H) to design head of 5 models. Using genetics algorithms, the minimum volume of concrete consumption was calculated. The relations in Table 2 are based on the minimum volume of concrete and can be used in future designs of these models. In this study, the spillway was defined ideally and Equation (3) indicates the relation between the horizontal and vertical component (ogee spillway section). By integrating the enclosed area of the curve, the relation between the volume of concrete consumption and the geometric components (Spillway of height (P), width (W)) was determined. All calculations are



(a) $P/H = 0,2$ (b) $P/H = 0,33$

(c) $P/H = 0,67$ (d) $P/H = 1$

(e) $P/H = 1,33$

Figure 4: Changes in the amount of concrete volume consumption per length of ogee spillway

based on the ideal spillway characteristics. In this research, using correlation and regression, there is a linear and positive relation between the volume of concrete consumption in the ogee spillway and the geometric component (W/P). By choosing the optimal width (W) to spillway height, it saves significantly at the cost of concrete and operation. Also, the significance and accuracy of the regression model between concrete volume variable and geometric variable (W/P) indicate the high ability of models to estimate the relation between components. The study of the ogee spillway overflow and geometric characteristics of its structure is one of suggestions for researchers in the hydraulic and structural fields can have extensive studies on it.

5. Bibliography

[1] S.K. Harcheghani, S. Kouchakzadeh, and S. Ahmad-Hosseini. The impact of spillway curvature on discharge coefficient and the hydraulic behavior of the approach channel, case study: Germichai spillway. *The Journal of Watershed Engineering and Management*, 6(3):281–287, 2014.

[2] F.M. Henderson. Open channel flow. In *MacMillan Series in Civil Engineering*. Macmillan Publishing Co, 1966.

[3] U.S.Bureau of Reclamation (USBR). Design of gravity Dams. In *DESIGN MANUAL FOR CONCRETE GRAVITY DAMS*. United States Goverment Printing Office, Denver, Colorado, 1976.

[4] U.S. Army Crops of Engineers (USACE). Hydraulic design of spillways. In *Engineering and design*. Engineer Manual 1110-2-1603, Washington D.C., 1990.

[5] P.K. Swamee, C.H. Shekhar, and M. Talib. Discharge characteristics of skew weirs. *Journal of Hydraulic Research* , 49(6):818–820, 2011.

[6] V. Date, T. Dey, and S. Joshi. International Engineering Research Journal Numerical Modeling of Flow over Ogee Crested Spillway under Radial Gate. *International Engineering Research Journal Special Edition PGCON-MECH-2017*, pages 1–5, 2017.

[7] G.K. Demeke, D.H. Asfaw, and Y.S. Shiferaw. 3D Hydrodynamic Modelling Enhances the Design of Tendaho Dam Spillway, Ethiopia. *Water*, 11(82), 2019.

[8] T. Bagatur and F. Onen. Computation of design coefficients in ogee-crested spillway structure using GEP and regression models. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 20(2):951–959, 2016.

[9] J. Yang, P. Andreasson, P. Teng, and Q. Xie. The Past and Present of Discharge Capacity Modeling for Spillways A Swedish Perspective. *Fluids*, 4(1):10–11, 2019.

[10] F.W. Blaisdell. *Hydraulics of Closed Conduit Spillways Part 1. Theory and Its Application*. St. Anthony Falls Hydraulic Laboratory. University of Minnesota Digital Conservancy, 1952.

[11] A. Yıldız and A. Yarar. Physical modeling of flow over an ogee spillway and investigation of scale effects by using froude similarity. In *International Symposium "The Environment and the Industry", SIMI 2018*, pages 105–110, 2018.

[12] M.K. Beirami. *Water Conveyance Structures*. Center of Publication for Isfahaan University of Technology, 2016.

[13] C.H. Yang, Y.H. Cheng, L.Y. Chuang, and H.W. Chang. Confronting two-pair primer design for enzyme-free SNP genotyping based on a genetic algorithm. *BMC Bioinformatics*, 11(509), 2010.

[14] H.R. Saba, M. Kamalian, and I. Raeisizadeh. Determining impending slip of slop and optimized embankment operation volume of earth dams using a combination of neural networks and genetic algorithms (GA). *Amirkabir Journal of Civil Engineering*, 50(4):233–234, 2018.

[15] V. Kotu and B. Deshpande. *Predictive analytics and data mining: concepts and practice with RapidMiner*. Morgan Kaufmann-Elsevier, 2015.

[16] D.C. Montgomery, E.A. Peck, and G.G. Vining. *Introduction to linear regression analysis*, volume 821. John Wiley & Sons, 2012.

[17] B. Balan, S. Mohaghegh, and S. Ameri. State- of- art- in permeability determination from well log data: Part 1- A comparative study, Model Development. Technical Report 30978, Society of Petroleum Engineers, 1995.

[18] D.M. Bates and D.G. Watts. *Nonlinear regression analysis and Its applications*. Wiley-Interscience Publication, 1988.

[19] H.A. Anders. *History of Mathematical Statistics*. John Wiley and Sons, New York, 1998.

[20] M. Asghari-Jafarabadi and M. Mohammadi-Seyede. Statistical series: Common non-parametric methods. *Iranian Journal of Diabetes and Metabolism*, 14(3):145–162, 2016.

Preliminary study of the process of nitrate removal optimization from aqueous solutions using Taguchi method.

Hedieh Ahmadpari[a], Seyyed Ebrahim Hashemi Garmdareh *,[b], Amir Afarinandeh[c]

[a] *M.Sc. Graduate of Irrigation and Drainage, Department of Irrigation and Drainage, College of Aburaihan, University of Tehran, Iran.*
[b] *Assistant Professor, Department of Irrigation and Drainage, College of Aburaihan, University of Tehran, Iran.*
[c] *M.Sc. Student of Environmental Engineering, Payam Noor University (PNU), Tehran, Iran.*

Abstract.- One of the most common pollutants in the water is nitrate. High nitrate concentration in water can cause methemoglobinemia in children, and also the formation of carcinogenic nitrosamines. The aim of this study was to optimize the process of nitrate removal from aqueous solutions using the Taguchi method. In this study, the effect of five parameters including adsorbent type, adsorbent amount, contact time, pH and initial concentration of nitrate on nitrate removal efficiency were investigated. The adsorbents used include crushed leaves of palm trees, crushed wheat straw and beech tree wood chips. The range of adsorbents amount used was 1 to 50 g, pH was 5 to 12, the contact time was 1 to 8 hours, and the initial nitrate concentration was 1 to 50 mg/L. The results showed that maximum removal of nitrate was happened with 20 mg/L of initial nitrate concentration at pH = 7, adsorbent mass 30 g and contact time 6 hours. Also, the results showed that nitrate removal efficiency increased with increasing adsorbent mass, initial concentration of nitrate, acidity and contact time to the optimum level, and then decreasing. Also, from the studied adsorbents, crushed leaves of the palm tree have a higher nitrate removal efficiency than other adsorbents.

Keywords: nitrate removal; Taguchi method; palm tree leaves; wheat straw; beech tree wood chips.

Estudio preliminar de la optimización del proceso de remoción de nitrato de soluciones acuosas utilizando el método de Taguchi.

Resumen.- Uno de los contaminantes más comunes en el agua es el nitrato. La alta concentración de éste puede causar metahemoglobinemia en los niños y también la formación de nitrosaminas cancerígenas. El objetivo de este estudio fue optimizar el proceso de eliminación de nitratos de soluciones acuosas utilizando el método de Taguchi. En tal sentido, se investigó el efecto que sobre la eliminación o remoción de nitrato tienen cinco parámetros que incluyen: el tipo de adsorbente, la cantidad del mismo, el tiempo de contacto, el pH y la concentración inicial de nitrato. Los adsorbentes utilizados fueron hojas trituradas de palmas, espigas de trigo triturada y astillas de madera de haya. El rango de cantidad de adsorbentes utilizados fue de 1 a 50 g, el pH fue de 5 a 12, el tiempo de contacto fue de 1 a 8 horas y la concentración inicial de nitrato fue de 1 a 50 mg/l. Los resultados mostraron que la eliminación máxima de nitrato se consiguió con 20 mg/l de concentración inicial a pH = 7, una masa adsorbente de 30 g y un tiempo de contacto de 6 horas. Además, los resultados mostraron que la eficiencia de eliminación de nitrato aumentó con el incremento de la masa adsorbente, la concentración inicial de nitrato, la acidez y el tiempo de contacto hasta el nivel óptimo, y luego disminuyó. Además, a partir de los adsorbentes estudiados, las hojas trituradas de la palmera tienen una mayor eficiencia de remoción de nitratos que otros adsorbentes.

Palabras clave: Remoción de nitrato; método de Taguchi; hojas trituradas de palmas; espigas de trigo trituradas; astillas de madera de haya.

Received: April 05, 2019.
Accepted: July 18, 2019.

1. Introduction

One of the most common environmental pollutants in groundwater and surface water is nitrate [1]. High nitrate concentration in water caused methemoglobinemia in children, and also the formation of carcinogenic nitrosamines

* Correspondence author:
*e-mail:*sehashemi@ut.ac.ir (S.E. Hashemi)

[2]. Rupert [3] studies in the United States, showing that in more than 20 % of rural wells, nitrate nitrogen concentrations are higher than the drinking standard. Jackson *et al*. [4] reported rapid movement of nitrate in the soil and rapid leaching of soil profile and contamination of groundwater, followed by surface waters. Increasing the concentration of nitrate in water resources due to excessive use of chemical fertilizers and pesticides and irrigation with sewage has now become a serious problem around the world [5]. Nitrate pollution of groundwater in developing countries has been reported as a consequence of increasing levels of fertilization [6].

There are different physical, chemical and biological methods to remove nitrate from urban, industrial and agricultural wastewater, and even water resources, which may include physical method processes, membrane processes such as reverse osmosis and nanofiltration. These methods, usually are costly and require high pretreatment wastewater. Due to the high cost of activated carbon as a physical method, researchers are constantly looking for an alternative to this issue, so the use of natural carbon resources that can adsorb nitrates has been considered in recent decades. So far, many studies have been conducted on the adsorbent of harmful ions from water using cheap agricultural waste such as cedar tree wood chips [7], coconut skin powder [8], lentil husk [9], rice husk [10], pine tree wood chips [11] and oak charcoal [12]. Demiral [13] investigated the removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. In this research, activated carbons were prepared from sugar beet bagasse by chemical activation and were used to remove nitrate from aqueous solutions. In chemical activation, $ZnCl_2$ was used as chemical agent. The effects of impregnation ratio and activation temperature were investigated. The produced activated carbons were characterized by measuring their porosities and pore size distributions. The microstructure of the activated carbons was examined by scanning electron microscopy (SEM). The maximum specific surface area of the activated carbon was about 1826 m^2/g at 700 °C and impregnation ratio of 3:1. The effects of pH, temperature and contact time were investigated. Farasati *et al*. [14] investigated the effect of sugarcane straw and Phragmites australis anion exchanger nano adsorbents for removal of nitrate from aqueous solutions. Also, the effects of operating conditions such as pH, contact time, adsorbent loading, initial anion concentration, and the presence of competitive ions on the adsorption performances were examined. The results showed that the equilibrium time was 2 hours and the pH was 6. With pH of the solution varying from 2 to 10, the nitrate removal efficiency for sugarcane straw and Phragmites australis nano adsorbent increased up to maximum of 45 % to 76 % and 60 % to 86 % reached at pH 6. With an increase in the nitrate concentration from 5 to 120 mg/L, the removal efficiency decreased from 86 % to 66 % and 90 % to 67 % for sugarcane straw and Phragmites australis nano adsorbent, respectively. For Phragmites australis nano adsorbent, with an increase in the adsorbent dosage from 0,1 to 0,3 grams, the removal efficiency increased from 60 % to 85 %, but remained almost unchanged when adsorbent dosage ranged from 0,3 to 1 grams. For sugarcane straw nano adsorbent as the adsorbent dosage increased from 0,1 to 0,5 grams, the removal efficiency of nitrate increased from 45 % to 75 %, but remained almost unchanged for the increase of 0,5 to 1 grams. Adsorption kinetics of nitrate ions could most successfully be described by Freundlich isotherm. This study indicated that sugarcane straw and Phragmites australis nano adsorbents could be used for the removal of nitrate ions in water treatment and Phragmites australis nano adsorbent has higher adsorption than sugarcane straw nano adsorbent for nitrate removal.

Divband Hafshejani *et al*. [15] compared of biochar and vermicompost sugarcane bagasse performance on nitrate removal from contaminated water and determine the optimum conditions for adsorption process. In this research, after providing of sugarcane bagasse biochar and vermicompost and determining their characteristics, the effect of different parameter such as initial pH (2-11), dosage of adsorbent (1-10 g/L), solution temperature (10, 22 and 30 °C), the presence of

competing ions (phosphate, sulphate, carbonate and chloride) and contact time (0-180 min), were investigated on the efficiency of adsorbent. The results of this study showed that the optimum pH of nitrate adsorption by sugarcane bagasse biochar and vermicompost was 4,64 and 3,78, respectively. Also, optimum adsorbent dosage was obtained (2 g/L). Among the competing anions, carbonate and chloride had the highest and the lowest impact on the reduction of nitrate removal and nitrate removal efficiency was increased as the temperature increases. According to kinetic of experiment, equilibrium time for nitrate adsorption by biochar and vermicompost was obtained (60 and 120 min, respectively). The higher removal of nitrate by biochar (73,7 %) in compare to vermicompost (48 %) was due to specific surface area, the amount of carbon and anion-exchange capacity of sugarcane bagasse biochar is higher than vermicompost.

Norisepehr *et al*. [16] compared the chitosan function as adsorbent for nitrate removal using synthetic aqueous solution and drinking water. Also, effects of parameters such as pH, contact time, initial concentration and adsorbent concentration of nitrate on nitrate removal from aqueous solution was studied. Function of chitosan in synthetic aqueous solution and drinking water according to the slurry system results, the optimum condition was obtained at pH = 4, 20 min contact time and increasing the initial concentration of nitrate enhance the adsorption capacity of chitosan. Also optimum dosage of adsorbent was obtained at 0,5 g/l. Although efficiency of nitrate removal in synthetic aqueous solution was better than drinking water, adsorption process using chitosan as an option for the design and selection nitrate removal should be considered in order to achieve environmental standards. Bafkar and Baboli [17] investigated the efficiency of nitrate removal from aqueous solution using oak leaf nanostructure adsorbent. In this research, oak leaf adsorbent was first crushed against a relatively dry sunshine by household grinder and then passed through the sieve 200 to prepare adsorbent nanomaterials. After being washed with distilled water in an oven at 70 °C for 24 hours. In this study, the effects of factors such as pH, adsorbent mass, contact time and initial concentration of nitrate were tested. The results showed that for the adsorbent, the equilibrium time after 120 min and the maximum nitrate adsorbent at pH = 5 were obtained. By increasing the adsorbent mass from 0,3 to 0,7 grams, the removal efficiency ranged from 88,93 to 93,82 percent, however, with increasing adsorbent content from 0,7 to 1,6 g, the adsorbent efficiency almost reduced. By increasing the concentration of dissolved nitrate (5-120 mg/L), the removal efficiency decreased from 94,41 to 89,35 %. Therefore, it can be stated that oak leaf can be used as a suitable and cost effective adsorbent with the least technology in nitrate removal.

Safdari *et al*. [18] investigated the efficacy of date kernel ash on removal of nitrate from aqueous solutions. In this research, the effect of initial nitrate concentration (50, 100, and 150 mg/L), initial pH (3, 5, 7, and 9), time (15, 30, 60, 120, and 180 minutes), and adsorbent weight (0,4, 0,6, and 0,8 g) were investigated. The increase of adsorbent dose from 0,4 g to 0,8 g in 100 mL nitrate solution with concentrations of 50 and 100 mg/L caused increase in adsorbent efficiency respectively from 75 % to 91 % and from 53 % to 65 %. Increase in solution's initial pH from 3 to 9 caused decrease in the adsorbent efficiency from 52 % to 8 %. The palm kernel ash is a natural and inexpensive adsorbent that can be used to remove environmental pollutants. Marezi *et al* [19] investigated the use of date palm fiber in the production of adsorbent material for nitrate sorption from aqueous solution. In this research, palm fibers were burned at temperatures of 450, 600 and 750 °C in a limited supply of oxygen condition. The produced biochar at temperature of 600 °C was chosen due to its high ability in removal of the nitrate from aqueous solution. Biochar made from these fibers washed with hydrochloric acid 0,5 N and then with distilled water to increase performance. The FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) method was used to investigate groups of the adsorbent. Additional studies were performed to measure the effects of pH, adsorbent dose, time and temperature on nitrate sorption. The optimal conditions for removal

of nitrate were found (0,5 g of adsorbent in 20 ml solution, temperature of 10 °C, 30 min and neutral pH). Under these conditions, the nitrate removal efficiency was over 96 %. The general objective of this research was to study the ability of wheat straw, Beech wood chips and palm date leaf as an adsorbent to remove nitrate from aqueous solutions and determine the effect of different parameters (type and amount of adsorbent, initial concentration of nitrate, pH and contact time) on the process of remove nitrate and determination of optimum points for the adsorption process.

2. Materials and methods

Palm tree leaves were collected from palm trees on the Aburaihan college, University of Tehran. Then, the leaves were washed four times with water and twice with distilled water to remove the dust and dried in an oven at 80°C for 24 hours. After drying, the leaves were separated from the middle stem and divided by hands into very small pieces. Beech wood chips after being prepared from carpenters in Tehran province, was first washed with plenty of water and then washed well with the use of grease cleaners. It was then washed four times with water and twice with distilled water and dried in an oven at 80°C for 24 hours. Wheat straw was obtained from farms of Tehran province and in order to increase the accuracy of the experiment, weed straw was removed from the straw. After clearing the wheat straw, the grass was washed four times with water and twice with distilled water and dried in an oven at 80°C for 24 hours. Storage solutions (1000 mg/L) were prepared using potassium nitrate salt (1,645 g). Then solutions were made at concentrations of 1, 5, 20 and 50 mg/L of the storage solution. In all experiments, the volume of the solution used was 500 ml. The pH of the solutions was adjusted to 5, 7, 9 and 12 by NaOH and HCl 0,1 M. The pH adjustment of the nitrate solution was performed using a pH-meter device. After preparing the adsorbent and preparing a solution of nitrate, 1, 5, 30 and 50 g of all adsorbents were poured into beakers and the nitrate solution was added to them, and after completion of the specified contact time, the solutions were pased through the whatman filter paper 42 and were flattened. The final concentration of nitrate of the samples was measured by micro Kjeldahl device.

In experimental design, the relative importance of Taguchi's capabilities is ease of use, decreasing the number of tests, determining interactions and optimization [20]. In the Taguchi method, the inputs variable of the process are deliberately changed, so that the effect of that in the process response is detected and identified. In other words, the Taguchi method is a useful way to identify the key variables that affect the parameter of the process [21][22]. By using this method, controllable input factors can be systematically changed and their effects evaluated on output parameters [23][24]. In Taguchi design, the results are presented in terms of average standards or the signal-to-noise ratio (S/N) [25]. However, in order to provide noise-to-noise results, at least trials must be repeated two or three times. The higher the ratio (S/N) for a larger factor, the more effective the response to the response [23]. Today, there are softwares devoloped to test the design by Taguchi method and after taking the results of the experiments, analyze the data and determine the optimal conditions and the importance of each of the variables. One of these software is Qualitek-4, which is used in this research. To optimize nitrate removal test by Taguchi method, five factors were considered: adsorbent type , contact time, adsorbent mass, pH and initial concentration of nitrate. Table 1 shows each of the factors tested and their levels.

If we want to do all possible combinations without having to repeat the test, then there should be 768 tests for crushed adsorbents. This is not economically feasible and time-consuming. As a result, was used the Qualitek-4 software, with Taguchi's test design. After giving the variables to software, according to Table 2, a 16-array is provided for performing the tests. It should be noted that all experiments are repeated three times.

Finally, after performing these tests, the results were submitted to Qualitek-4 software to analyze the data and to obtain optimal conditions and importance of each variable.

Table 1: Variables and selective levels for designing tests

adsorbent	Retention Time (h)	Adsorbent mass(g)	pH	Initial concentration of nitrate (mg/L)
A	1	1	5	1
B	4	5	7	5
C	6	30	9	20
-	8	50	12	50

A:Palm leaves
B:Beech wood chips
C:Wheat straw

3. Results and discussion

After performing the tests predicted by Qualitek-4 software, the percentage of removal efficiency was entered as the test response in the result section of the software and results were analyzed in the analysis section. In the ANOVA analysis, the total observed changes in cells were called ANOVA, and the share of changes in each factor in the total dispersion of responses was observed. Finally, the following results were deduced from this method:

1. Effect of different factors (adsorbent mass, initial nitrate concentration, acidity, contact time and type of adsorbent) on nitrate removal efficiency.
2. Optimal conditions for maximum removal efficiency.
3. Percentage of the contribution of various factors (adsorbent mass, initial concentration of nitrate, acidity, contact time and type of adsorbent) on nitrate removal efficiency (sensitivity analysis).

It should be noted, that output charts and analyzes are based on the signal-to-noise ratio (S/N), which indicates that the higher the signal-to-noise ratio at each level than the parameters, the disturbance of other factors to achieve the desired target (The highest nitrate removal efficiency) is less in the test, and that level of the parameter is the optimum level. Figure 1 shows the changes in the efficiency of the removal of nitrate relative to the type of adsorbent. Crushed leaves of palm tree, crushed wheat straw and beech wood chips have the highest S/N rates, respectively. So, investigating changes in the efficiency of nitrate removal compared to adsorbent type showed that crushed leaves of palm tree, crushed wheat straw and beech woodchips, respectively, were the optimum adsorbent for nitrate removal from aqueous solutions.

Figure 1: Changes in the efficiency of nitrate removal relative to adsorbent type

Figure 2 shows the changes in nitrate removal efficiency relative to the initial nitrate concentration. Changes in the efficiency of nitrate removal compared with the initial concentration of nitrate showed that by increasing the initial concentration of nitrate from 1 to 20, the rate of S/N increased, indicating that the removal rate had a rising concentration of 1 to 20 mg/L. After concentrations of 20 mg/L, the S/N rate is declining, indicating a reduction in removal efficiency. With increasing initial concentration of nitrate, the thrust force increases, which increases the nitrate removal efficiency [26]. The efficiency of nitrate removal is greater in the first moments. This phenomenon is due to the presence of large vacant places in the early moments on the adsorbent. Over time, these sites are occupied by nitrate molecules. As a result, nitrate removal will be reduced over time [27]. Therefore, it can be said that in concentrations of 1 to 20 mg/L nitrate, the number of active sites for adsorption on the surface of crushed leaves of palm tree, crushed wheat straw and beech woodchips more than when the concentration of nitrate in the range of 20 to 50 mg/L. This conclusion is consistent with

Table 2: Experiments determined by Qualitek-4 software

Test number	adsorbent type	Retention time (h)	Adsorbent mass (g)	pH	Initial concentration of nitrate (mg/L)
1	B	1	1	5	1
2	C	1	5	7	5
3	A	1	30	9	20
4	B	1	50	12	50
5	B	4	1	7	20
6	A	4	5	5	50
7	C	4	30	12	1
8	B	4	50	9	5
9	C	6	1	9	50
10	B	6	5	12	20
11	B	6	30	5	5
12	A	6	50	7	1
13	A	8	1	12	5
14	B	8	5	9	1
15	B	8	30	7	50
16	C	8	50	5	20

A:Palm leaves
B:Beech wood chips
C:Wheat straw

the results of Akhtar *et al* [28] and Malakootian *et al* [29]. Malakootian *et al*[29] reported the lack of active sites the cause of decreased nitrate adsorption in high concentrations. The researchers reported that with increasing initial concentration of nitrate, the number of anions increases to be in adsorption sites, and adsorbent active sites are saturated, thereby reducing the nitrate uptake. Akhtar *et al* [28] also showed that in high concentrations, adsorption through surface binding due to saturation of adsorbent sites is negligible. Therefore, it can be said that at high concentrations, it is difficult to occupy adsorbent empty surfaces. Because there is a repulsion between the adsorbed molecules on the solid surface and the molecules that are in the solution phase.

Figure 3 shows the changes in the efficiency of nitrate removal relative to pH. Changes in efficiency of nitrate removal compared to pH showed that with increasing acidity, the rate of S/N increased, indicating that the rate of removal of nitrate also increased in pH 5 to 7, and after pH 7, the rate of S/N takes downward trend, which indicates a reduction in the removal efficiency after pH 7. This result can be explained by the fact that, the nitrate ion has a negative charge, in acidic pHs (5<pH< 7), the nitrate adsorbent rate increases due to the electrostatic interaction

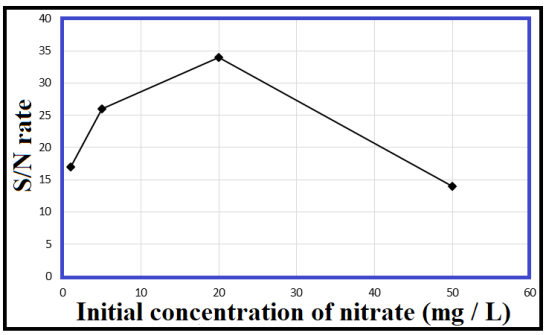


Figure 2: Changes in the efficiency of nitrate removal relative to initial concentration of nitrate

between positive surface charge and anions occur (Olgun *et al*, 2013). However, increasing the amount of hydroxide ions in high pH causes competition between hydroxide ion and nitrate in the adsorbed process and prevents more nitrate adsorbent.

Figure 4 shows the changes in nitrate removal efficiency relative to the retention time (duration of the contact). The changes in the efficiency of nitrate removal compared to the duration of the contact showed that by increasing the duration of contact from 1 to 6 hours, the S/N rate increased, indicating that the rate of removal of nitrate also increased in the duration of contact from 1 to 6 hours. After contact time of 6 hours, the S/N rate goes down

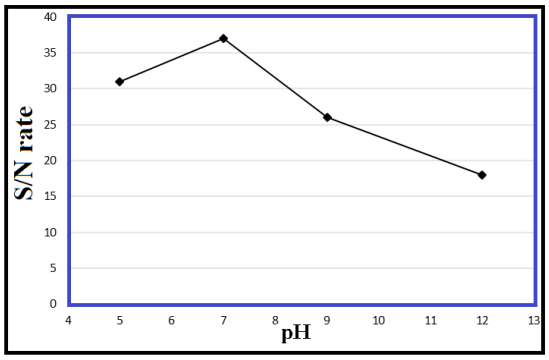


Figure 3: Changes in the efficiency of nitrate removal relative to pH

that indicate a reduction in the removal efficiency after that value. This result can be explained by the fact that, the high nitrate removal efficiency in the first 6 hours for crushed leaves of palm tree, crushed wheat straw and beech woodchips is due to the available space for adsorbent. By filling these spaces after 6 hours, the nitrate removal efficiency also decreases. This result is consistent with the results of Naseri [30]. The researchers showed that nitrate adsorbent was carried out at high speed in the early minutes and, as time went on, the adsorption decreased.

Figure 4: Changes in the efficiency of nitrate removal relative to retention time

Figure 5 shows the changes in the efficiency of nitrate removal relative to the adsorbent mass. Changes in the efficiency of nitrate removal, compared to the adsorbent mass, showed that with increase the mass adsorbent, the S/N rate increase and it indicates that the rate of removal of nitrate increased with increase of adsorbent mass to 30 g, and after the adsorbing mass of 30 g, the S/N rate has a downward trend, that indicate a decrease in the removal efficiency after the adsorbent mass takes that value. This result can be explained by the fact that, as the adsorbent mass increases, the adsorption surface also increases, and the continuation of this process causes the adsorbent particles to join together and find the agglomeration state, thereby reducing the adsorbent surface, which produces decreasing on nitrate removal efficiency. Other research results also confirm the theory that by increasing the amount of adsorbent, adsorption capacity increases (Jaafarzadeh [31]; Tehrani-Bagha [32]) and by increasing the amount of adsorbent over the optimal amount, efficiency of nitrate removal, is reduced (due to the reduction of the effective surface of adsorbent)(Janos [33]).

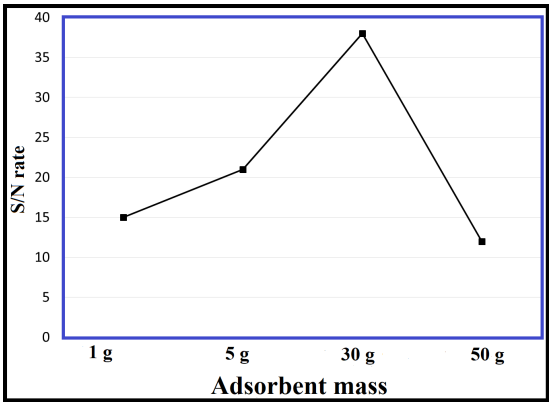


Figure 5: Changes in the efficiency of nitrate removal relative to adsorbent mass

According to Table **??**, the optimum conditions for nitrate removal using Taguchi analysis shows that all the factors studied in this research play an important role in the process and optimal values to achieve maximum efficiency Nitrate removal.

Table 3: Optimal levels of parameters examined

Factor	Best answer
adsorbent type	Palm leaves
Retention time (h)	6
Adsorbent mass (g)	30
pH	7
Initial concentration of nitrate (mg/L)	20

Qualitek-4 software uses the sensitivity analysis technique to determine the effect of parameters studied on the process of nitrate removal from treated water. Table 4 shows the percent contribution of each agent to the nitrate removal efficiency. According to Table 4, the type of adsorbent used has the most effect on the process of nitrate removal from aqueous solutions and acidity in this process has the least effect.

Table 4: Determination of the percentage of each agent's contribution to the nitrate removal efficiency

Factor	Factor's impact (%)
adsorbent type	28,3
Retention time(h)	24,6
Adsorbent mass (g)	21,6
pH	12,3
Initial concentration of nitrate (mg/L)	13,2

4. Conclusion

The results of this study showed that the process of nitrate removal from aqueous solutions is affected by adsorbent mass, initial concentration of nitrate, acidity, contact time and type of adsorbent. By increasing the adsorbent mass, initial concentration of nitrate, acidity, contact time to optimum, the nitrate removal efficiency also increases. After crossing the optimum point, with increase of adsorbent mass, the initial concentration of nitrate, acidity, the contact time, the decreasing in nitrate removal efficiency. Also, from the studied adsorbents, broken leaves of palm trees have a higher nitrate removal efficiency than other adsorbents. Therefore, the leaves of palm tree can be used as an economic adsorbent and with the lowest technology in the removal of nitrate from aqueous solutions.

5. Bibliography

[1] S.J. Jafari, G. Moussavi, and K. Yaghmaeian. High-rate biological denitrification in the cyclic rotating-bed biological reactor: Effect of COD/$NO_3{}^-$, nitrate concentration and salinity and the phylogenetic analysis of denitrifiers. *Bioresource technology*, 197:482–488, 2015.

[2] J.A. Camargo and Á. Alonso. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment. *Environment international*, 32(6):831–849, 2006.

[3] M.G. Rupert. Decadal-scale changes of nitrate in ground water of the united states, 1988-2004. *Journal of Environmental Quality*, 37(5Supplement):S–240, 2008.

[4] W.A. Jackson, L.E. Asmussen, E.W. Hauser, and A.W. White. Nitrate in surface and subsurface flow from a small agricultural watershed. *Journal of Environmental Quality*, 2(4):480–482, 1973.

[5] S. Ghafari, M. Hasan, and M.K. Aroua. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater-a review. *Bioresource technology*, 99(10):3965–3974, 2008.

[6] R.F. Spalding and M.E. Exner. Occurrence of nitrate in groundwater-a review. *Journal of environmental quality*, 22(3):392–402, 1993.

[7] R. Djeribi and O. Hamdaoui. Sorption of copper (II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination*, 225(1-3):95–112, 2008.

[8] A.T. Paulino, L.B. Santos, and J. Nozaki. Removal of $Pb_2{}^+$, $Cu_2{}^+$, and $Fe_3{}^+$ from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent. *Reactive and functional polymers*, 68(2):634–642, 2008.

[9] H. Aydın, Y. Bulut, and Ç. Yerlikaya. Removal of copper (ii) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 87(1):37–45, 2008.

[10] U.S. Orlando, A.U. Baes, W. Nishijima, and M. Okada. Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity. *Chemosphere*, 48(10):1041–1046, 2002.

[11] A. Keränen, T. Leiviskä, O. Hormi, and J. Tanskanen. Removal of nitrate by modified pine sawdust: Effects of temperature and co-existing anions. *Journal of environmental management*, 147:46–54, 2015.

[12] Z. Wang, H. Guo, F. Shen, G. Yang, Y. Zhang, Y. Zeng, and S. Deng. Biochar produced from oak sawdust by lanthanum (la)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium ($NH_4{}^+$), nitrate ($NO_3{}^-$), and phosphate ($PO_4{}^{3-}$). *Chemosphere*, 119:646–653, 2015.

[13] H. Demiral and G. Gündüzoğlu. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource technology*, 101(6):1675–1680, 2010.

[14] M. Farasati, N. Jafarzadeh, S. Boroomand, H. Moazed, J. Abedi-Kupaee, and M. Seyedian. Use of agricultural nano adsorbents for nitrate removal from aqueous solutions. *Iran Water Resources Research*, 8(3):28–38, 2013.

[15] L. Divband-Hafshejani, A. Hooshmand, A. Naseri,

A. Soltani-Mohammadi, and F. Abbasi. Compare of biochar and vermicompost sugarcane bagasse performance on nitrate removal from contaminated water and determine the optimum conditionsffor adsorption process. *Iranian Journal of Irrigation & Drainage*, 10(1):104–116, 2016.

[16] M. Norisepehr, S. Golbaz, and S. Jarghi. Comparision of chitosan function as adsorbent for nitrate removal using synthetic aqueous solution and drinking water. *Journal of Environmental Health Engineering*, 1(1):11–19, 2013.

[17] A. Bafkar and N. Baboli. Investigation of the efficiency of nitrate removal from aqueous solution using oak leaf nanostructure adsorbent. *Journal of Water and Soil Conservation*, 25(5):233–247, 2018.

[18] M. Safdari, M.T. Qhaneian, M.H. Ehrampoush, A.R. Babaee, M.M. Emamjomeh, and S. Zareii. Study of efficacy of date kernel ash on removal of nitrate from aqueous solutions (isothermic and kinetic study). *Journal of Shahrekord University of Medical Sciences*, 16(6):48–56, 2015.

[19] M. Marezi, M. Farahbakhsh, and S. Kheial. Kinetics and isotherm of nitrate sorption from aqueous solution using biochar. *Water and Soil Science*, 26(1-1):145–158, 2016.

[20] G. Taguchi. *System of experimental design: Engineering methods to optimize quality and minimize costs*, volume 1? UNIPUB/Kraus International Publications, 1987.

[21] G. Taguchi, S. Chowdhury, and S. Taguchi. *Robust engineering*. McGraw-Hill, New York, 1987.

[22] R.K. Roy. *Design of experiments using the Taguchi approach: 16 steps to product and process improvement*. John Wiley & Sons, 2001.

[23] G. Taguchi, S. Konishi, and S. Konishi. *Taguchi methods: orthogonal arrays and linear graphs. tools for quality engineering*. Dearborn, MI: American Supplier Institute, 2000.

[24] R.K. Roy. *A primer on the Taguchi method, competitive manufacturing series*. Van Nostrand Reinhold International, New York, 1990.

[25] S. Park. *Robust design and analysis for quality engineering*. Boom Koninklijke Uitgevers, 1996.

[26] S. Azizian. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science*, 276(1):47–52, 2004.

[27] X. Song, X. Cheng, X. Yang, D. Li, and R. Linghu. Correlation between the bond dissociation energies and impact sensitivities in nitramine and polynitro benzoate molecules with polynitro alkyl groupings. *Journal of hazardous materials*, 150(2):317–321, 2008.

[28] K. Akhtar, M.W. Akhtar, and A.M. Khalid. Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by trichoderma harzianum. *Water Research*, 41(6):1366–1378, 2007.

[29] M. Malakootian, K. Yaghmaian, and M. Tahergorabi. The efficiency of nitrate removal in drinking water using iron nano-particle: determination of optimum conditions. *The Journal of Toloo-e-behdasht*, 10(2):35–44, 2011.

[30] S. Naseri, B. Heibati, A. Asadi, F.H. Gholrstani, and A. Dargahi. Performance evaluation of modified pumice on removal nitrate from aqueous solution: kinetic studies and adsorption isotherm. *The Journal of Toloo-e-behdasht*, 12(1):143–154, 2013.

[31] N. Jaafarzadeh, H. Amiri, and M. Ahmadi. Factorial experimental design application in modification of volcanic ash as a natural adsorbent with fenton process for arsenic removal. *Environmental technology*, 33(2):159–165, 2012.

[32] A.R. Tehrani-Bagha, H. Nikkar, N.M. Mahmoodi, M. Markazi, and F.M. Menger. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination*, 266(1-3):274–280, 2011.

[33] P. Janoš, H. Buchtová, and M. Rýznarová. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water research*, 37(20):4938–4944, 2003.

Hydraulic evaluation of energy dissipation in four types of buffer basins, under variable flow conditions

Luis Vásquez*,[a], Nelson Terrones[b]

[a] *Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Cajamarca, Perú.*
[b] *Facultad de Ingeniería, Universidad Privada del Norte, Cajamarca, Perú.*

Abstract.- The present investigation is focused on experimentally determining the dissipation of hydraulic energy for different types of buffer basins. For this purpose, a series of tests were developed in the laboratory under six flow conditions, so that six experimental data per bowl were obtained. The structures under study are type I, II, III and IV bowls according to the classification of the U.S. Bureau of Reclamation; bowls that dissipate energy mainly by the formation of the hydraulic shoulder and secondly by the presence of deflector dies, impact blocks and exit thresholds. Each bowl has been designed and sized according to the characteristics of the variable slope channel, for flow conditions tested with Froude numbers between 4,08 and 5,99. Finding that the type III damper bowl is the one that best dissipates the energy with the shortest bowl length for flows close to the design, with the disadvantage that the length of the hydraulic shoulder for flow rates far beyond exceeds the length of the bowl; while for all the flow rates tested, the type IV damping bowl presents the highest values of energy dissipation with hydraulic projections formed inside the bowl, with a better return of flow downstream.

Keywords: hidraulic jump; energy dissipation; specific energy; stilling basin.

Evaluación hidráulica de la disipación de energía en cuatro tipos de cuencos amortiguadores, bajo condiciones de flujo variable

Resumen.- La presente investigación está enfocada en determinar de manera experimental la disipación de energía hidráulica para diferentes tipos de cuencos amortiguadores. Para tal propósito, se desarrolló en laboratorio una serie de ensayos bajo seis condiciones de flujo, de manera que se obtuvieron seis datos experimentales por cuenco. Las estructuras en estudio son los cuencos tipo I, II, III y IV según la clasificación de la U.S. Bureau of Reclamation; cuencos que disipan la energía principalmente por la formación del resalto hidráulico y en segunda medida por la presencia de dados deflectores, bloques de impacto y umbrales de salida. Cada cuenco ha sido diseñado y dimensionado de acuerdo a las características del canal de pendiente variable, para las condiciones de flujo ensayadas con números de Froude entre 4,08 y 5,99. Se encontró que el cuenco amortiguador tipo III es el que disipa mejor la energía con menor longitud de cuenco para caudales cercanos al de diseño, con la desventaja que la longitud del resalto hidráulico para caudales alejados de este supera la longitud del cuenco; mientras que para todos los caudales ensayados el cuenco amortiguador tipo IV presenta los mayores valores de disipación de energía con resaltos hidráulicos formados dentro del cuenco, restituyendo mejor el flujo aguas abajo.

Palabras clave: resalto hidráulico; disipación de energía; energía específica; cuenco amortiguador.

Recibido: 07 de diciembre, 2018.
Aceptado: 09 de mayo, 2019.

1. Introducción

En el mundo existen miles de estructuras hidráulicas tipo vertedero de pared gruesa (rebosadero) que cumplen la función de regular o derivar flujos de agua, en las que su ubicación genera una energía potencial que tiene que ser disipada, aguas abajo, para devolver al sistema sus condiciones naturales de flujo en su posterior recorrido. En un inicio, el ingeniero tenía que hacer uso del sentido común en el diseño de presas ya que carecía de los conocimientos más indispensables para prever las consecuencias de su emplazamiento como elemento obstructor del flujo y, desde luego, para proyectar la solera o el pie de aquella. El conocimiento del fenómeno del resalto hidráulico y las posteriores investigaciones

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*luvasram@hotmail.com (L. Vásquez)

realizadas por Gibson, Riegel y Bebe (1917), Safraenz (1927) y otros muchos a partir de la década de los treinta fueron fundamentales en la concepción y diseño hidráulico [1]. Investigadores como Peterka [2] en la década de los sesenta, presentan estudios experimentales orientados a la disipación de energía a partir del resalto hidráulico controlado, planteándose cuatro tipos de cuencos amortiguadores (I, II, III y IV) según la clasificación de la U.S. Bureau of Reclamation.

En la actualidad, investigadores como Ead y Rajaratnam [3], Chanson [4], Alikhani y Fathi [5], orientan sus trabajos experimentales al estudio del resalto hidráulico y la disipación de energía para estructuras con cuencos amortiguadores no convencionales, conscientes que el conocimiento general es insuficiente a la hora de diseñar estructuras singulares. Así mismo, Nasiri, Kavianpour y Haghighi [6], encuentran que debido a la característica fluctuante inherente del salto hidráulico, el piso del cuenco amortiguador está sujeto a variaciones de presión, lo que resulta en una inestabilidad de dicha estructura debido a las fuerzas de levantamiento. Liu y Zhu [7], cuando estudian la estructura del resalto hidráulico para números de Froude en el intervalo (2; 3,32), encuentran que la energía cinética de turbulencia máxima en cada sección disminuye linealmente con la distancia longitudinal dentro del salto y gradualmente se nivela en la región de transición, en contraposición con Gualtieri y Chanson [8] quienes, al experimentar con números de Froude altos en el intervalo $(5,2; 14,3)$, llegaron a la conclusión que las capas de difusión de aire se estabilizan a longitudes mucho más grandes.

Manrique [9], en su investigación determina que la relación entre la pérdida de energía y la energía inicial ($\triangle E/E_1$) varía en proporción directa con el número de Froude. Esta aseveración permitirá evaluar la disipación de energía respecto a diversas condiciones de flujo en el canal de pendiente variable de manera que se logre demarcar dos aspectos: la disipación que genera el cuenco en función del número de Froude y el caudal.

Por otro lado, Ortega [10] determina que el porcentaje de disipación está entre un 65 % y un 86 % para los caudales representativos de la estructura, observando que la disipación es inversamente proporcional al caudal. Adicionalmente, se realizaron modificaciones a este tipo de disipador colocando una viga intermedia que permitió sumergir el resalto hidráulico y de este modo disminuir su longitud, llegando a obtener disipaciones entre un 68 % y un 87 % conservando la relación inversa entre caudal y disipación. Las dos estructuras disipadoras propuestas en la investigación generan una considerable disipación cumpliendo con los requerimientos del flujo a la salida de la estructura, confirmando la eficiencia de estas en las obras de control y restitución de flujo.

Nasiri [6], Hassanpour [11] y Abbas [12], han investigado el efecto de los parámetros geométricos e hidráulicos en el resalto hidráulico y su influencia en la disipación de la energía en los cuencos amortiguadores utilizando bloques amortiguadores con diferentes configuraciones, teniendo como base los cuencos convencionales; estos resultados generan nuevas incógnitas que tienden a profundizar el conocimiento, ya que si se tiene en cuenta que se está variando la rugosidad general, según el tamaño y ubicación de cada bloque, es lógico pensar que se tendrán condiciones de flujo particulares en cada distribución analizada. Por ello Shahid [13] y Mortazavi [14] investigan los efectos del flujo en dos fases agua-aire y la presión interna en el resalto hidráulico enfocándolo a la estabilidad del cuenco amortigudor. En [15] intentan, a partir de una ecuación semi-analítica, estimar la longitud del resalto hidráulico, la cual es limitada, pues a pesar de sus 387 series de datos utilizadas para su calibración y validación, no se puede generalizar, limitando su aplicación a condiciones de flujo validadas.

La disipación de energía en la descarga de vertederos sobre cuencos amortiguadores a partir del resalto hidráulico ha recibido mucha atención en los últimos años, pues según Palermo y Pagliara [16], la importancia del tema aún requiere importantes esfuerzos por parte de la comunidad científica. A saber, la predicción de las longitudes principales del salto hidráulico y la disipación de energía sigue siendo una pregunta abierta, ya que el conocimiento real sobre el tema no cubre

todas las configuraciones posibles y condiciones de contorno que generalmente se pueden encontrar en aplicaciones prácticas. En particular, los efectos de la rugosidad del lecho, la pendiente de este, la geometría del canal y la concentración del aire en la relación de las profundidades del conjugado aún no se comprenden completamente.

La presente investigación busca ampliar el conocimiento sobre la predicción de las longitudes principales del salto hidráulico y la disipación de energía, analizando la relación funcional entre dichas variables a través de la experimentación en cuatro tipos de cuencos amortiguadores comunmente utilizados, según la U.S. Bureau of Reclamation (USBR), que por la naturaleza de uso deben funcionar bajo condiciones de flujos variable, dado que, en la realidad, la gran mayoría de cuencos amortiguadores de estructuras de almacenamiento o derivación descargan sus flujos en lechos naturales compuestos por materiales de rigidez mucho menor a la del material utilizado en la construcción del cuenco amortiguador, lo que conlleva a problemas de erosión y socavación aguas abajo de la descarga, que genera la desestabilización estructural del cuenco, comprometiendo en muchos casos también la estabilidad del rebosadero.

2. Aspectos teóricos

2.1. Resalto hidráulico

El resalto o salto hidráulico es un fenómeno local que se presenta en flujo rápido variado, el cual siempre va acompañado por un aumento súbito del tirante y una pérdida de energía bastante considerable (disipada principalmente como calor), en un tramo relativamente corto. Ocurre en el paso brusco de régimen supercrítico (rápido) a régimen subcrítico (lento).

En un resalto se pueden realizar las siguientes observaciones:

1. Antes del resalto, cuando el agua todavía escurre en régimen rápido, predomina la energía cinética de la corriente, parte de la cual se transforma en calor (pérdida de energía) y parte en energía potencial (incremento del tirante); siendo ésta la que predomina después de efectuado el fenómeno.
2. En la Figura 1 las secciones 1 y 2 marcan esquemáticamente el principio y el final del resalto. Los tirantes y_1 y y_2 se denominan tirantes conjugados, donde:
   - y_2: tirante conjugado mayor.
   - y_1: tirante conjugado menor.
3. E_1 es la energía específica antes del resalto y E_2 es la energía específica que posee la corriente después de él. Pues la energía específica en la sección 2 es menor que en 1 debido a las fuertes pérdidas de energía útil que el fenómeno ocasiona; esta pérdida o disipación se presenta como: $\triangle E = E_1 - E_2$.

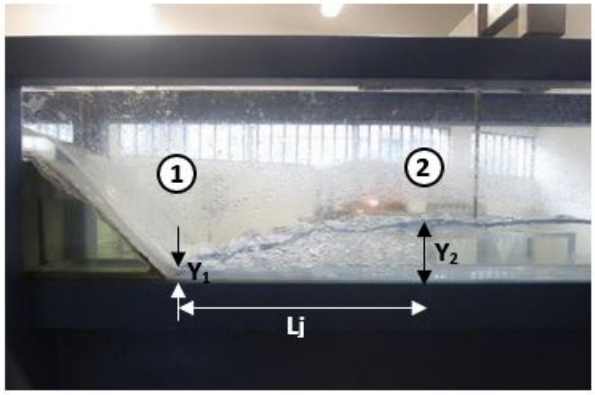


Figura 1: Elementos del resalto hidráulico.

2.2. Ecuación general del resalto hidráulico

Ya que la pérdida de energía asociada con el resalto hidráulico se desconoce al inicio, la aplicación de la ecuación de energía antes y después del resalto no proporciona un medio adecuado de análisis, siendo más adecuada la aplicación de la cantidad de movimiento en el estudio del fenómeno, debido a la gran variación de la velocidad media entre los dos extremos del resalto y al hecho de que no se requiere conocer los cambios de energía interna [17]. Aplicando la ecuación de la cantidad de movimiento, considerando que se satisfacen las siguientes condiciones:

1. El canal es horizontal y de sección constante, pudiendo despreciarse la componente del peso del fluido.

2. Se deprecia la resistencia de fricción originada en la pared del canal, debido a la poca longitud del tramo en que se desarrolla el resalto.
3. Se considera que la distribución de velocidades en las secciones 1 y 2 de la Figura 1, es prácticamente uniforme y que los coeficientes de Boussinesq son: $\beta 1 = \beta_2 = 1$.

Resulta la ecuación (1).

$$\delta Q(V_1 - V_2) = F_{P_1} - F_{P_2} \quad (1)$$

Donde:
ρ: Densidad del fluido [kg/m^3].
Q: Flujo volumétrico [m^3/s].
V_1, V_2: Velocidades de flujo [m/s].
F_{P_1}, F_{P_2}: Fuerzas hidrostáticas [N].

A partir de la ecuación (1) se logra determinar la ecuación (2) de la energía específica, de la cual se deduce la ecuación general del resalto hidráulico, ecuación (3).

$$\frac{Q^2}{gA_1} + \bar{y}_{G_1}A_1 = \frac{Q^2}{gA_2} + \bar{y}_{G_2}A_2 \quad (2)$$

$$\bar{y}_{G_2}A_2 - \bar{y}_{G_1}A_1 - \frac{Q^2}{g}\left(\frac{A_2 - A_1}{A_1A_2}\right) = 0 \quad (3)$$

Donde:
g: aceleración de la gravedad [m/s^2].
A_1, A_2: Áreas de sección transversal [m^2].
$\bar{y}_{G_1}, \bar{y}_{G_2}$: Profundidad de centros de gravedad [m].

Para el caso de la sección rectangular, utilizada en la presente investigación, $\bar{y}_{G_1}$ y $\bar{y}_{G_2}$ están representadas por la mitad del tirante y_1 y y_2 respectivamente, resultando la ecuación (4).

$$\frac{y_2}{y_1} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{8(F_{r1})^2 + 1} - 1\right) \quad (4)$$

Ecuación que permite calcular el tirante conjugado mayor en un canal de sección rectangular, conocido el tirante menor y el número de Froude (F_{r1}) indicado en la ecuación (5).

$$F_{r1} = \frac{V_1}{\sqrt{g\,y_1}} \quad (5)$$

2.3. *Estabilidad de resalto hidráulico*

Lo que determina el sitio de formación del resalto y la estabilidad de este resulta de la comparación entre las energías que se tengan en las secciones 2 y n. Se pueden presentar tres casos [18]:

1. $E_2 > E_n$: en este caso la energía en la sección 2 es mayor que la existente en n, por lo que puede pensarse fácilmente que para que no exista discontinuidad en las energías a lo largo del canal, el resalto tendrá que ser barrido, como se muestra en la Figura 2.

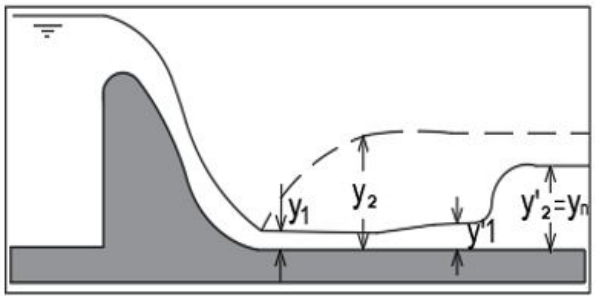


Figura 2: Resalto barrido ($E_2 > E_n$) [18].

2. $E_2 = E_n$: representado en la Figura 3, es el caso más conveniente y el más estable, ya que se genera el resalto justamente en el lugar deseado (al pie de la estructura o del canal de llegada); sucede que las pérdidas generadas en el resalto son exactamente las deseadas para igualar la energía en n y el flujo no precisa barrerse para generar más energía. Por lo que el resalto será claro.

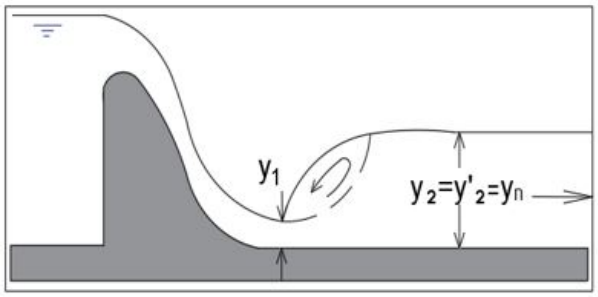


Figura 3: Resalto claro ($E_2 = E_n$) [18].

3. $E_2 < E_n$: cuando ocurre esto, como se aprecia en la Figura 4, la energía en la sección n por

ser mayor que la energía remanente del resalto en 2, y por estar determinada la energía de la sección en su mayor parte por la altura de presión (tirante) se presentará un resalto ahogado.

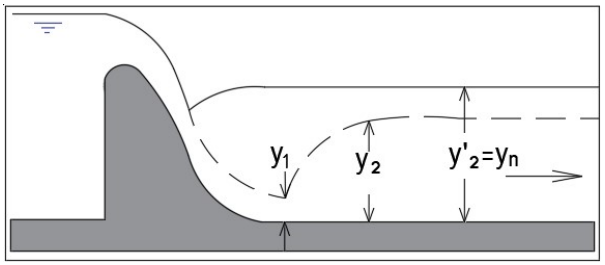


Figura 4: Resalto ahogado ($E_2 < E_n$) [18].

2.4. *Disipación de energía hidráulica*

Con el objetivo de minimizar los efectos debido a las perturbaciones introducidas en el régimen natural por la ejecución de un aprovechamiento hidráulico, se hace necesario que la restitución de los caudales se haga en condiciones que se aproximen lo más posible a las condiciones naturales. Siendo así, se requiere que el exceso de energía, creada por la ejecución del aprovechamiento, se disipe sin que se verifiquen erosiones significativas en el lecho del río, aguas debajo de las obras, las cuales podrían poner en peligro su estabilidad [19].

2.5. *Resalto hidráulico como disipador de energía*

Chow [18] define la importancia del resalto hidráulico como disipador de energía y menciona que su mérito está en prevenir la posible erosión aguas abajo de un vertedero, rápidas o compuertas deslizantes, debido a que reducen rápidamente la velocidad del flujo sobre un piso protegido hasta un punto donde el flujo pierde su capacidad de socavar el lecho del canal natural aguas abajo. El resalto hidráulico utilizado como disipador de energía a menudo se confina parcial o totalmente en un tramo del canal que se conoce como cuenco de disipación, cuyo fondo se recubre para resistir la socavación. El cuenco disipador rara vez se construye para confinar toda la longitud de un resalto hidráulico libre sobre la zona revestida, debido a que sería muy costoso. A menudo se instalan accesorios para controlar el resalto dentro del cuenco. El control tiene ventajas adicionales, debido a que mejora la función de disipación del cuenco, estabiliza la acción del resalto y, en algunos casos, incrementa el factor de seguridad [18].

2.6. *Pérdida o disipación de Energía (ΔE)*

La pérdida de energía en el resalto hidráulico es igual a la diferencia de las energías específicas antes y después del resalto. La pérdida se calcula a partir de la ecuación (6).

$$\Delta E = \left(y_1 + \frac{(v_1)^2}{2g}\right) - \left(y_2 + \frac{(v_2)^2}{2g}\right) \qquad (6)$$

Operando esta ecuación se tiene la ecuación (7).

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{(y_1 - y_2)^3}{4y_1 y_2} \qquad (7)$$

Para French [20], la relación $\Delta E/E_1$ representa generalmente la pérdida o disipación de energía relativa, así como E_2/E_1, define la eficiencia de disipación.

2.7. *Cuencos amortiguadores de resalto hidráulico*

La gran mayoría de las obras evacuadoras de crecidas, así como las presas derivadoras, utilizan este tipo de disipador de energía. La extensa experimentación desarrollada por USBR, entre 1952 y 1954, permitió entregar recomendaciones para diseñar estas obras con gran seguridad. Como se ha indicado, el número de Froude del torrente caracteriza el tipo de resalto en el tanque. Algunos diseños consultan bloques de impacto, para acortar la longitud del tanque, bloques dispersores del chorro en la entrada para dispersar mejor el torrente entrante, y umbrales de salida con bloques para asegurar la altura de aguas abajo y el control del resalto dentro del tanque [21].

2.8. *Descarga en vertederos de pared gruesa tipo cimacio*

La descarga en vertederos de pared gruesa como se muestra en la Figura 5, se puede determinar

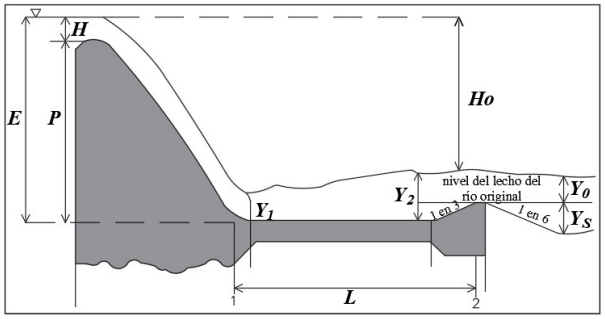


Figura 5: Esquema de rebosadero con cuenco de amortiguación de resalto hidráulico [22].

a partir de la ecuación (8), denominada ecuación general de vertederos.

$$q = C_d(H)^{(\frac{3}{2})} \tag{8}$$

Donde:

q: Caudal unitario (Q/B) [m^2/s].
B: Ancho del canal [m].
H: Carga hidráulica [m].
C_d: Coeficiente de descarga.

3. Desarrollo de la Investigación

La investigación consta de tres fases:

3.1. Concepción, diseño y construcción de estructuras de disipación

Las estructuras de disipación seleccionadas en la presente investigación fueron los cuencos tipo I, II, III y IV según la clasificación de la USBR, por la presencia común en la gran mayoría de estructuras hidráulicas importantes, que deben funcionar bajo condiciones de flujo diferentes.

Los cuencos amortiguadores tipo I, II, III y IV fueron dimensionados con la metodología del USBR, en el canal de pendiente variable con sección rectangular de 25 cm × 30 cm y 6 m de largo, limitados por la altura útil en el canal sobre el rebosadero, por lo que se trabajó con un rebosadero de doble curvatura (tipo Creager), de acrílico, con una altura $P = 15$ cm con radios de curvatura de 2,5 cm y 1 cm y una longitud de base total de 12 cm en la posición que se muestra en la Figura 6, dimensiones ideales para conseguir cargas hidráulicas H que generen en la sección

Figura 6: Rebosadero de doble curvatura y cuenco amortiguador por resalto hidráulico.

comprimida números de Froude (F_r) típicos de resaltos estables.

Se dimensionaron los cuencos amortiguadores para una misma condición de flujo con cargas hidráulicas sobre el rebosadero, limitadas por la altura del canal de pruebas en el rango de 0 a 10 cm, tomando por conveniencia como carga teórica de diseño $H = 5$ cm, que generaría en la descarga un caudal teórico de 0,00612 m^3/s, un tirante comprimido ($y_1 = 1,21$ cm), y un número de Froude de 5,9 que encaja dentro de la clasificación de resaltos estables ($4,5 < F_r < 9$). El diseño de los cuencos amortiguadores tipo I, II, III y IV, quedaron definidos con sus elementos (dientes, bloques y umbrales) indicados en cada una de las Figuras 7, 8, 9 y 10 respectivamente, con las dimensiones siguientes:

- Tipo I: con una longitud $L = 57,27$ cm y una altura de umbral $h = 1,51$ cm.
- Tipo II: con una longitud $L = 37,87$ cm, $w_1 = h_1 = e_1 = 1,21$ cm, $w_2 = 1{,}42$ cm, $h_2 = 1,89$ cm y $e_2 = 1,42$ cm.
- Tipo III: con una longitud $L = 23,00$ cm, $w_1 = 1,21$ cm, $h_1 = 2,42$ cm, $e_1 = 3,02$ cm, $w_3 = 1,45$ cm, $h_3 = 1,94$ cm, $e_3 = 1,45$ cm y $h_4 = 1,63$ cm.
- Tipo IV: con una longitud $L = 56,80$ cm, $w = 1,21$ cm, $h = 2,42$ cm, y $e = 3,02$ cm.

Para generar condiciones de flujo variable, se seleccionaron seis caudales de prueba para cada

tipo de cuenco, que fueron para cargas hidráulicas H próximas a 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 y 7,0 cm limitados por las ondas generadas por las fluctuaciones antes de conseguir el caudal de prueba, ya que la altura máxima disponible (sin generar desborde) en el canal de experimentación fue de 10 cm.

1. Cuenco amortiguador tipo I: la Figura 7 muestra el cuenco tipo I, donde la disipación de energía se da a través de un resalto hidráulico que ocurre en una superficie plana sin elementos de disipación adicionales.

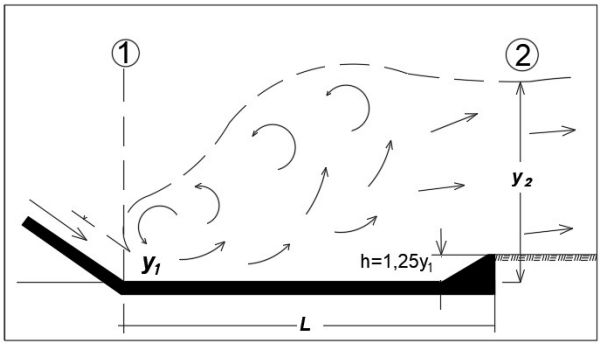


Figura 7: Cuenco de amortiguamiento tipo I [2].

2. Cuenco amortiguador tipo II: es mostrado en la Figura 8, compuesto por dados en la entrada del cuenco (aguas arriba) y un umbral dentado en la salida (aguas abajo).

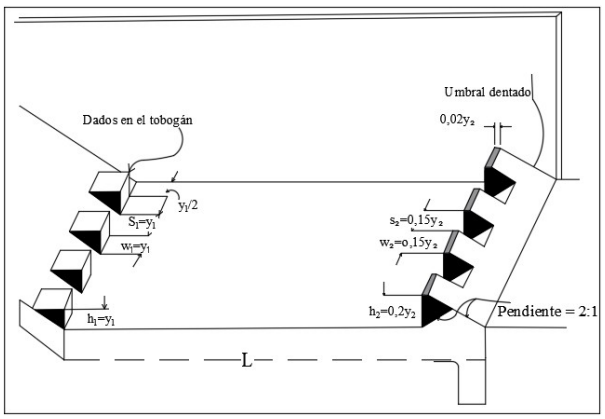


Figura 8: Dimensiones del cuenco tipo II [23].

3. Cuenco amortiguador tipo III: cuencos más cortos que los del tipo II, y poseen un umbral de salida y bloques de impacto aguas abajo de los dados de caída, cuya distribución se ilustra en la Figura 9.

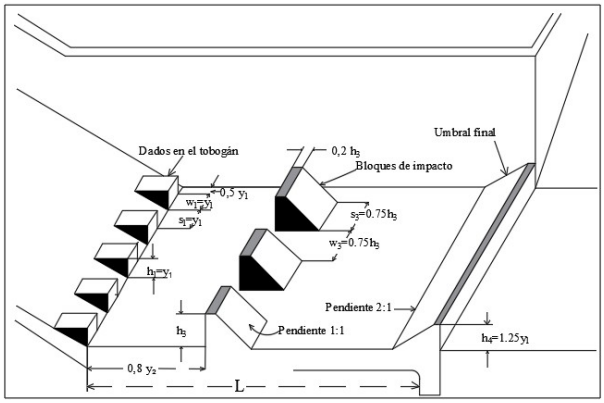


Figura 9: Dimensiones del cuenco tipo III [23].

4. Cuenco amortiguador tipo IV: como puede visualizarse en la Figura 10, este cuenco amortiguador utiliza grandes dados en la rápida. Algunas veces es necesario emplear amortiguadores de ondas para asegurar una corriente tranquila, aguas abajo.

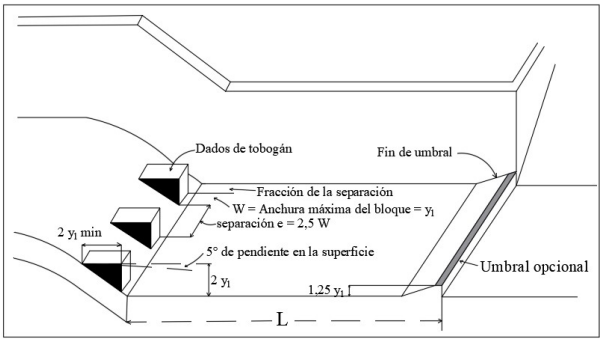


Figura 10: Dimensiones del cuenco tipo IV [23].

3.2. *Experimentación y recolección de datos*

Una vez construidos los cuencos amortiguadores, se puso en marcha el estudio experimental en cada una de las 4 estructuras de disipación así como en la condición sin cuenco amortiguador; pues cada una de ellas fueron ensayadas en laboratorio bajo las 6 condiciones de flujo, midiéndose en forma directa para cada uno de los 30 ensayos:

- La carga hidráulica H sobre el rebosadero, como se muestra en la Figura 11.

- Los tirantes conjugados mayor y_2, menor y_1 y la longitud del resalto L en cada cuenco amortiguador.

Para poder estimar con caudales en cada condición de flujo se calibró el rebosadero de doble curvatura tipo Creager, con el método volumétrico para siete caudales diferentes con un ajuste gráfico, relacionando la carga hidráulica H y el caudal unitario q.

Figura 11: Medición de tirantes en modelo de laboratorio.

3.3. Procesamiento de datos

Los datos experimentales obtenidos en los 30 ensayos de laboratorio fueron registrados mediante las fichas de observación permitiendo determinar a partir de ellos, las principales variables físicas, como:

- Caudales volumétricos Q, a partir del caudal unitario q obtenido por medio de la ecuación de ajuste experimental en función de la carga hidráulica H medida.
- Velocidades de flujo (V_1, V_2), calculadas con los caudales Q obtenidos en el ítem anterior y los tirantes y_1 y y_2 medidos en cada ensayo.
- Energías específicas (E_1, E_2), calculadas a partir de las variables medidas y calculadas, utilizando las ecuaciones (6) y ((7)).

En el proceso experimental se han identificado como variables independientes el caudal de flujo volumétrico Q y el tipo de cuenco amortiguador; mientras que como variables dependientes se tiene: la disipación de energía ($\Delta E = E_1 - E_2$) y la longitud del resalto hidráulico L_j. El procesamiento estadístico de datos es del tipo descriptivo y los resultados para su interpretación serán presentados en gráficos de barras y de dispersión, relacionando las variables independientes y dependientes en estudio.

4. Análisis y discusión de resultados

4.1. Ajuste experimental de la ecuación del caudal de descarga en rebosadero de doble curvatura.

En todo estudio experimental es importante la precisión, por lo que las descargas fueron obtenidas para cada cuenco amortiguador luego de un ajuste experimental para la ecuación (8), con un coeficiente de determinación $R^2 = 0,998$, resultando la ecuación (9):

$$q = 3{,}1587(H)^{1{,}6539} \tag{9}$$

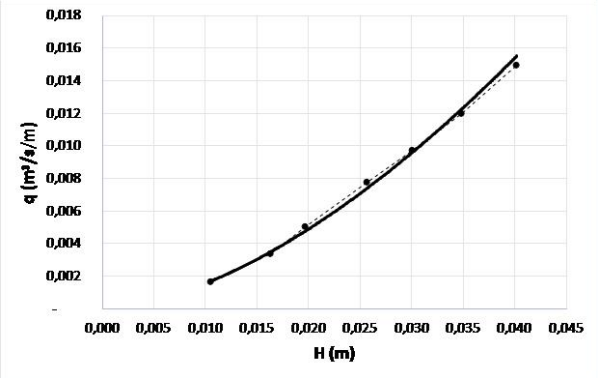


Figura 12: Ajuste experimental de la relación caudal unitario (q) contra la carga hidráulica (H).

En la Figura 12, se muestra la curva de ajuste que permitió encontrar los caudales de prueba para las seis condiciones de carga ensayadas para cada cuenco amortiguador.

4.2. Relación entre la disipación de energía (ΔE) y el caudal (Q)

El comportamiento de la disipación de energía en función de los caudales experimentales se muestra

en la Figura 13, pues en ella se puede observar que la mayor disipación se produjo para el caudal de 0,00562 m^3/s llegando a disipaciones de: 60, 09 %; 60, 10 %; 54, 86 %; 59, 93 % y 61, 70 % para el rebosadero sin cuenco de amortiguamiento, cuenco tipo I, II, III, y IV respectivamente.

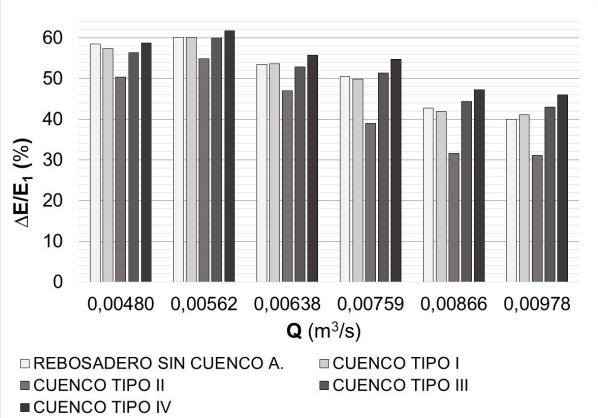


Figura 13: Relación de la disipación de energía relativa ($\Delta E/E_1$) contra el caudal (Q).

Para el caudal experimental menor a 0,00562 m^3/s el porcentaje de disipación disminuye al igual que para los caudales mayores a dicho valor; esto implica que las estructuras de amortiguamiento cumplen mejor su función de disipación bajo este caudal, valor obtenido con la carga hidráulica de ($H = 0,05$ m), poniendo en evidencia el mejor funcionamiento de las estructuras para valores cercanos al caudal teórico de diseño ($Q = 0,00612$ m^3/s). También se puede observar que, a medida que el caudal incremente, la disipación de energía disminuye, estableciéndose una relación inversa entre estas dos variables, lo que concuerda con lo encontrado por Ortega [10].

4.3. Relación entre la disipación de energía (ΔE) y el número de Froude (F_r)

En la Figura 14, se observa el comportamiento de la disipación de energía en función del número de Froude, notándose un aumento en la disipación a medida que el número de Froude va creciendo, generándose una relación directa entre estas dos variables.

Por otro lado, se puede apreciar que el número de Froude en el proceso experimental está comprendido en el intervalo (4,08; 5,99),

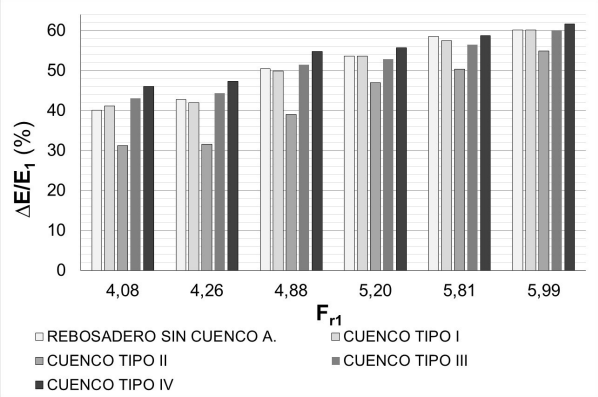


Figura 14: Relación de la disipación de energía relativa ($\Delta E/E_1$) contra el número de Froude (F_{r1}).

valores que entran en una clasificación de resalto estable. Teóricamente la disipación de energía por resalto hidráulico estable está entre 40 % y 50 %; experimentalmente se puede apreciar que los valores de la disipación de energía generados solo por resalto hidráulico (ensayo en rebosadero sin cuenco de amortiguamiento) están comprendidos entre 40,07 % y 60,09 %, porcentajes cercanos a los valores teóricos.

4.4. Relación entre la longitud del resalto hidráulico (L_j) y el caudal (Q)

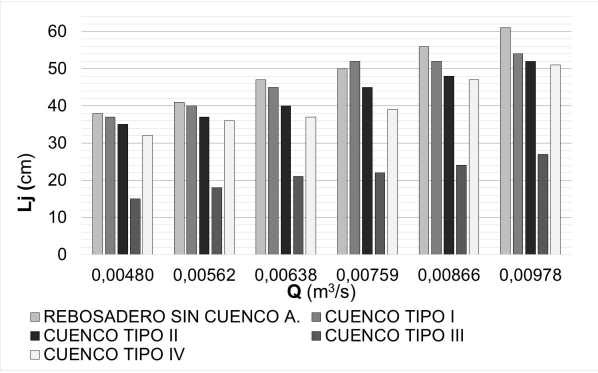


Figura 15: Relación de la longitud de resalto (L_j) contra el caudal (Q).

En la Figura 15 se puede observar que el máximo control sobre el resalto lo genera el cuenco tipo III, logrando una longitud de resalto mínima de 15,00 cm para un caudal de 0,00480 m^3/s y una longitud de resalto máximo de 27,00 cm para un caudal de 0,0978 m^3/s, esto en comparación

con los 38 cm y 62 cm de longitud mínima y máxima de resalto para el rebosadero sin cuenco de amortiguamiento bajo las mismas condiciones de flujo, evidencia un control mucho mayor del cuenco tipo III en comparación a las demás estructuras. Además, se puede notar que la longitud del resalto se incrementa a mayor caudal, evidenciando una relación directa entre estas dos variables.

4.5. *Relación entre la longitud del resalto hidráulico (L_j) y la disipación de energía (ΔE)*

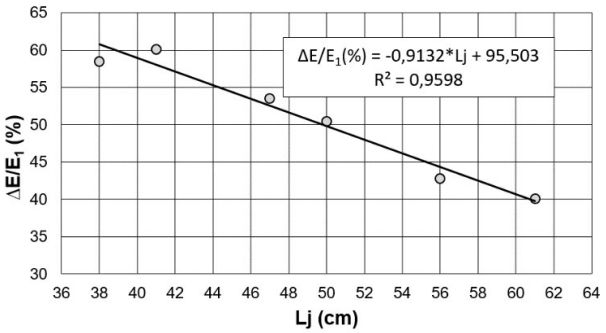


Figura 16: Relación de la longitud de resalto hidráulico (L_j) contra la disipación de energía relativa ($\Delta E/E_1$) en rebosadero sin cuenco amortiguador.

En la Figura 16 se observa una línea de tendencia con pendiente negativa, de la que se puede inferir que a medida que se aumenta la longitud del resalto, se reduce la disipación de energía considerando que el coeficiente de determinación es cercano a uno. Esto implica que la mejor disipación lograda por el cuenco corresponde a una longitud donde el resalto es claro, estable y contenido dentro del cuenco; además, a medida que el resalto va ganando distancia, la disipación disminuye, formando un resalto con ondulaciones muy marcadas que se desplazan a una gran distancia aguas abajo.

En la Figura 17 se observa una línea de tendencia con pendiente negativa, de la que se puede inferir que a medida que se aumenta la longitud se reduce la disipación de energía en virtud que el coeficiente de determinación es cercano a uno. Además, para este cuenco tipo I la longitud del resalto va desde 37 cm a 54 cm, manteniendo en todo momento el

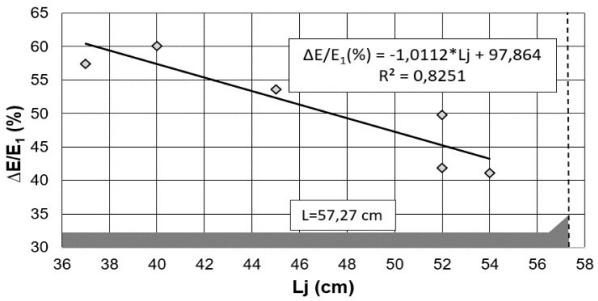


Figura 17: Relación de la longitud de resalto hidráulico (L_j) contra la disipación de energía relativa ($\Delta E/E_1$) en cuenco tipo I.

resalto dentro de su estructura, ya que la longitud de diseño del cuenco amortiguador es de 57,27 cm.

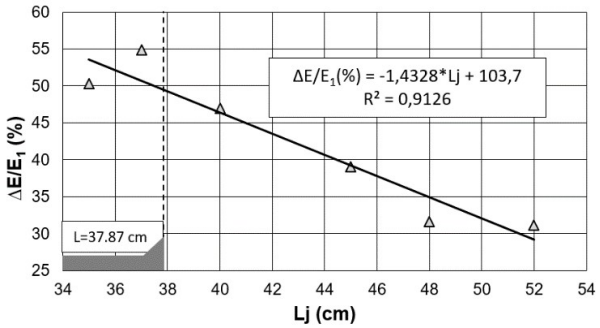


Figura 18: Relación de la longitud de resalto hidráulico (L_j) contra la disipación de energía relativa ($\Delta E/E_1$) en cuenco tipo II.

Para el cuenco tipo II de la Figura 18, la longitud de resalto va desde 35 cm hasta 52 cm disminuyendo la longitud en función del cuenco tipo I, sin embargo, para caudales mayores o iguales a 0,00638 m^3/s el resalto se genera fuera del cuenco (longitud de diseño de cuenco de 37,87 cm), lo que significa que el disipador ya no cumple su función de contener el resalto dentro de su estructura.

Para el cuenco tipo III, cuyos resultados se muestran en la Figura 19, se infiere que a medida que se aumenta la longitud del resalto se reduce la disipación de energía en virtud que el coeficiente de determinación para la línea de tendencia es cercano a uno. Además, se puede notar que es la estructura de mayor control sobre el resalto generando longitudes que van desde los 15 cm a los 27 cm, sin embargo, para caudales mayores o iguales a 0,00866 m^3/s, parte del resalto se genera

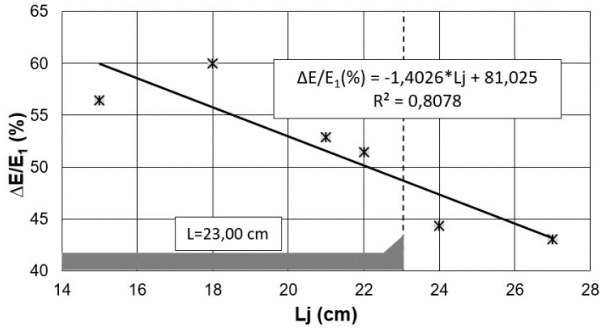


Figura 19: Relación de la longitud de resalto hidráulico (L_j) contra la disipación de energía relativa ($\Delta E/E_1$) en cuenco tipo III.

fuera del cuenco por lo que no cumple con su función de retener el resalto ya que la longitud de diseño del cuenco es de 23 cm.

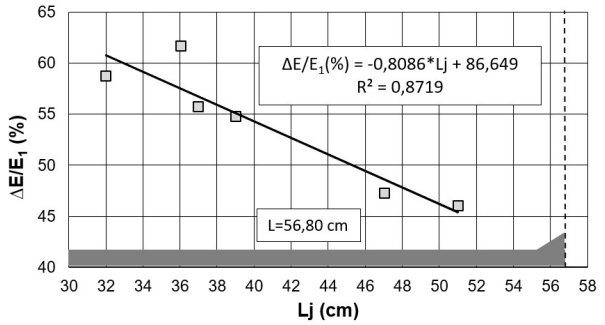


Figura 20: Relación de la longitud de resalto hidráulico (L_j) contra la disipación de energía relativa ($\Delta E/E_1$) en cuenco tipo IV.

Para el cuenco tipo IV (Figura 20), las longitudes del resalto que van desde 32 cm para el caudal menor hasta 51 cm para el caudal mayor, todos los resaltos se desarrollan dentro de la longitud de diseño del cuenco de 56,80 cm.

5. Conclusiones.

Para las condiciones de flujo ensayadas con números de Froude en el intervalo $(4,08;\ 5,99)$, el cuenco amortiguador tipo III es el que disipa mejor la energía con menor longitud de cuenco para caudales cercanos al de diseño con la desventaja que la longitud del resalto hidráulico para caudales alejados de éste supera la longitud del cuenco, mientras que para todos los caudales ensayados el cuenco amortiguador tipo IV presenta los mayores valores de disipación de energía con resaltos hidráulicos formados dentro del cuenco, restituyendo mejor el flujo, aguas abajo.

La disipación de energía y la longitud del resalto hidráulico claramente indican una fuerte tendencia decreciente, con coeficientes de determinación (R^2) que superan el 80 % para todas las condiciones de flujo ensayadas tanto para el rebosadero sin cuenco amortiguador como en los cuencos tipo I, II, III y IV (según la USBR).

6. Referencias

[1] J. Díez-Cascón y F. Bueno. *Ingeniería de presas: presas de fábricas*. Universidad de Cantabria, 2001.

[2] A. Peterka. Hydraulic design of stilling basins and energy dissipators. Engineering Monograph N° 25, United States Department of the Interior Bureau of Reclamation, United States, 1964.

[3] S. Ead and N. Rajaratnam. Hydraulic jumps on corrugated beds. *Journal of Hydraulic Engineering*, 128(7):656–663., 2002.

[4] H. Chanson. *Hidráulica del flujo en canales abiertos*. McGraw-Hill, 2002.

[5] A. Alikhani, R. Behrozi-Rad, and M. Fathi-Moghadam. Hydraulic jump in stilling basin with vertical end sill. *International journal of physical sciences*, 5(1):25–29, 2010.

[6] K. Nasiri, M. Kavianpour, and S. Haghighi. The baffle blocks effects of pressure characteristics on USBR III basin floor. In *Advances in Hydrology and Hydraulic Engineering*, volume 212-213 of *Applied Mechanics and Materials*, pages 821–825. Trans Tech Publications Ltd, 10 2012.

[7] M. Liu, N. Rajaratnam, and D. Zhu. Turbulence structure of hydraulic jumps of low froude numbers. *Journal of hydraulic engineering*, 130(6):511–520., 2004.

[8] C. Gualtieri and H. Chanson. Experimental analysis of froude number effect on air entrainment in the hydraulic jump. *Environmental Fluid Mechanics*, 7(3):217–238., 2007.

[9] V. Manrique. Comportamiento del resalto hidráulico en canales con pendiente y sección rectangular. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2013.

[10] B. Ortega. Análisis experimental para la optimización de la disipación de energía a la salida del túnel de desvío del proyecto hidroeléctrico sopladora. Trabajo Especial de Grado, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador, 2012.

[11] N. Hassanpour, A. Hosseinzadeh, D. Farsadizadeh, and C. Gualtieri. An experimental study of hydraulic jump

in a gradually expanding rectangular stilling basin with roughened bed. *Water*, 9(12), 2017.

[12] A. Abbas, H. Alwash, and A. Mahmood. Effect of baffle block configurations on characteristics of hydraulic jump in adverse stilling basins. In *MATEC Web of Conferences*, volume 162, 2018.

[13] I. Shahid. Investigation of hydraulic jump due to two phase air - water flow in a rectangular duct. *International Journal on Design & Manufacturing Technologies*, 9(2):12–18, 2015.

[14] M. Mortazavi, V. Le Chenadec, P. Moin, and A. Mani. Direct numerical simulation of a turbulent hydraulic jump: turbulence statistics and air entrainment. *Journal of Fluid Mechanics*, 797:60–94., 2016.

[15] S. Movahed, J. Mozaffari, D. Davoodmaghami, and M. Akbari. A semi-analytical equation to estimate hydraulic jump length. *Periodica Polytechnica Civil Engineering*, 62(4):1001–1006, 2018.

[16] M. Palermo and S. Pagliara. A review of hydraulic jump properties on both smooth and rough beds in sloping and adverse channels. *Acta Sci. Pol. Formatio Circumiectus*, 16(1):91–105, 2017.

[17] G. Sotelo. *Hidráulica de canales*. UNAM, México, 2002.

[18] V. Chow. *Hidráulica de canales abiertos*. McGraw Hill, Bogotá, Colombia, 1994.

[19] A. Coutinho y C. Robles. *Manual de Ingeniería Hidráulica*. Universidad Pública de Navarra, España, 1998.

[20] R. French. *Hidráulica de canales abiertos*. McGraw Hill, México, 1988.

[21] H. Mery. *Hidráulica aplicada al diseño de obras*. Ril Editores, Santiago de Chile, Chile, 2013.

[22] P. Novak, A. Moffat, C. Nalluri y R. Narayanan. *Estructuras hidráulicas*. McGraw Hill, Bogotá, Colombia, 2001.

[23] E. Martínez, P. Batanero, I. Martínez, E. Martínez y E. González. *Diseño de pequeñas presas*. Editorial Bellisco, Madrid, España, 2007.

Comparison of different methods with lysimeter measurements in estimation of rice evapotranspiration in Sari Region

Maryam Babaee[a], Ahmad Shokat-Naghadeh[b], Hedieh Ahmadpari[a], Mohammad Nabi-Jalali*[,c]

[a] *M.Sc. Graduate of Irrigation and Drainage, University of Tehran, Iran.*
[b] *M.Sc. Graduate of Irrigation and Drainage, University of Tarbiat Modarres, Iran.*
[c] *Young Researchers Club and elites, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.*

Abstract.- One of the important parts of the hydrological cycle is water requirement of plants. Evapotranspiration of plant is an important parameter in irrigation planning. Estimation of evapotranspiration for each vegetation is very necessary action. All of the empirical equations are not suitable for estimating potential evapotranspiration in a region, so the choice of the best method for estimating potential evapotranspiration in each region is necessary. Lysimetric measurements were conducted in 2015 year (during the rice cultivation season (May-September)) in the Khazar Abad area of Sari county. Using lysimetric data, evapotranspiration of rice plant (early maturity variety of *Tarom Hashemi*) was estimated in Sari county. The Ref-ET software was used to estimate potential evapotranspiration by Penman-Monteith, Penman, Hargreaves-Samani, Blaney–Criddle, Makkink and Turc methods. The actual evapotranspiration (rice evapotranspiration) represents potential evapotranspiration multiplied by crop coefficients (Kc) at different stages of growth. The efficiency of all methods was evaluated using Root Mean Square Error ($RMSE$), Mean Absolute Error (MAE) and Coefficient of Determination (R^2) statistic parameters. The results showed that the Blaney–Criddle method with $RMSE$ = 0,54 *mm*, MAE = 0,42 and R^2 = 0,728 has the most consistent with lysimetric data. so the Blaney–Criddle method is the most suitable method for estimating the evapotranspiration of the rice plant in Sari region.

Keywords: rice evapotranspiration; lysimeter measurements; estimation methods.

Comparación de diferentes métodos con mediciones lisimétricas en la estimación de la evapotranspiración del arroz en la región Sari

Resumen.- Una de las partes importantes del ciclo hidrológico es el requerimiento de agua de las plantas. En tal sentido, la evapotranspiración es un parámetro importante en la planificación del riego, cuya estimación para cada vegetación es una acción muy necesaria. Existen diversos modelos empíricos para estimar la evapotranspiración potencial, sin embargo no todos se adecuan a diferentes regiones, de allí la importancia de seleccionar el más idóneo. En el presente estudio, se estimó la evapotranspiración de la planta de arroz (variedad de maduración temprana de *Tarom Hashemi*) en el condado de Sari, específicamente en el área de Khazar Abad, a través de mediciones lisimétricas durante la temporada de cultivo (mayo-septiembre 2015). Se usó el software Ref-ET, para estimar la evapotranspiración potencial por medio de los métodos Penman-Monteith, Penman, Hargreaves-Samani, Blaney – Criddle, Makkink y Turc. A partir de cuyos valores se obtuvo la evapotranspiración real del arroz, multiplicando por los coeficientes de cultivo (Kc) en las diferentes etapas de crecimiento. La eficiencia de todos los métodos se evaluó utilizando los parámetros estadísticos de error cuadrático medio ($RMSE$), error absoluto medio (MAE) y coeficiente de determinación (R^2). Los resultados mostraron que el método Blaney – Criddle con $RMSE = 0,54$ mm, $MAE = 0,42$ y $R^2 = 0.728$ es el más consistente con los datos lisimétricos por lo tanto, y por ende es más adecuado para estimar la evapotranspiración de la planta de arroz en la región de Sari.

Palabras clave: evapotranspiración de arroz; mediciones lisimétricas; métodos de estimación.

Received: April 05, 2019.
Accepted: June 14, 2019.

1. Introduction

Demand for food due to high population growth and the share of agricultural sector in food production and water consumption, has increased the necessity of pay attention to management and

* Correspondence author:
*e-mail:*mohamad.jalali@srbiau.ac.ir (M. Nabi-Jalali)

increasing water productivity [1]. Rice in a large part of the Asian continent supplies more than 80 percent of the consumer calories for people [2]. Determining the amount of requirement water for evapotranspiration is one of the main factors in irrigation planning, and the exact estimation of this parameter is very difficult due to the environmental factors affecting it (such as air temperature, wind speed and solar radiation). Methods of evapotranspiration measurement are divided into three groups: direct methods, indirect methods (computational) and modern methods. In the past five decades, most studies by researchers have focused on developing methods for estimating evapotranspiration and improving the performance of existing methods. However, lysimeter is still the most accurate method for estimating the evapotranspiration of the reference plant [3], so that the accuracy of other methods is measured with it. A lysimeter is a measuring device which can be used to measure the actual evapotranspiration which is released by plants. By recording the amount of precipitation that an area receives and the amount lost through the soil, the amount of water lost to evapotranspiration can be calculated. Lysimeters are of two types: weighing and non-weighing [4]. There are different methods for estimating potential evapotranspiration (indirect methods),but the choice of the best methods for each region requires evaluating the performance of these methods using the lysimeter method [5].

Onnabi Milani and Neyshabouri [6] compared some empirical estimating methods of reference evapotranspiration in Tabriz plain using lysimeter and proposed a model for its determination from climatic data. Comparison between the measured and estimated ETo by various methods showed that the pan evaporation (class A) and Hargreaves methods had the highest and lowest correlation with lysimeteric data, respectively. Based on the statistical analysis, Penman-Monteith method had the closest estimates to lysimeteric measurement. In general, Penman-Monteith was introduced as a suitable method for estimating reference evapotranspiration in Tabriz plain. Zareabayneh *et al.* [7] compared Penman-Monteith FAO method and a class pan evaporation with lysimeter measurements for estimation of rice evapotranspiration in Amol region. Obtained results by lysimeter showed, rice evapotranspiration in the first and second year of 578,5 (Tarom variety) and 481,6 mm (Khazar variety), respectively. This is due to a higher being during growth of Tarom variety in the first year than Khazar variety in the second year. However, a Tarom variety is long-term with tall plants. Increased during growth, and tall plant height, is effective in the amount of water. The maximum amount of Kc in the third stage of rice plant growth, for both years was 1,2. The minimum in the fourth stage, for both first and second years was 0,9. In the present study for both farming year, the value of Kc in the initial stage of growth, was 1,09 and 1,13 respectively. Two-year results showed that FAO method overestimate calculated crop evapotranspiration values by 4-5% in comparison of lysimeter measurements. Results showed that Eshnaider method is suitable for ETo estimation of pan coefficient and evaporation pan estimated ETo well in the study region. Estimation of ETc on the basis of pan evaporation data, Eshnaider pan coefficient and FAO modified crop coefficient showed only on the average 1,5% underestimation in comparison with actual ET (ETc). Therefore, this method is suitable and practical in the study region. Overall, the results showed that using appropriate methods for estimating reference crop evapotranspiration and the crop coefficient, evapotranspiration of rice can be calculated with good accuracy.

Applications and is suitable for different regions. Pouryazdankhah *et al.* [8] determined crop coefficient of Binam and Khazar cultivars of rice by lysimeter and controlled basins in Rasht region. In this study, evapotranspiration data for grass and rice i.e. Binam and Khazar cultivars were collected in Rice Research Institute of Rash, by using drainable lysimeter at ten-day periods during three consecutive crop seasons. The reference evapotranspiration was calculated and compared with 16 empirical equations results included in Ref-ET software. Significant differences of them have been evaluated using SPSS software. Also, the crop coefficient values were calculated for

each variety of rice. In all three equations i.e. Hargreaves, Priestley-Taylor and Penman (FAO 24) have not shown any significant differences. Among three methods, Hargreaves equation is recommended for Rasht region because, this equation as compared with others is a temperature-based method and would consider global warming phenomenon. Also, the average of crop coefficient (Kc) for Khazar and Binam in three consecutive crop seasons were 1,10 and 1,09 respectively.

Pirmoradian *et al.* [9] extracted the crop coefficients of three rice varieties based on ETo estimation method in Rasht region. This study was conducted to derivate Kc for three rice varieties, Hashemi as a local cultivar, Khazar as an improved cultivar and Bahar as a Hybrid cultivar, in paddy fields of Rice Research Institute of Iran in 2009 and 2010. The values of crop evapotranspiration (ETc) were measured with installing three cylindrical mini-lysimeter for each cultivar. Derivation of Kc were done based on five ETo estimation methods including FAO Penman-Monteith, Radiation, Blaney-Criddle, Pan Evaporation and Hargreaves. As a result, water requirements for Khazar (526 mm) and Bahar (490 mm) varieties were 14,6 and 6,8 percent higher than Hashemi (459 mm) cultivar, respectively. The crop coefficients were varied between 0,76 to 1,09 for initial stage; 1,15 to 1,48 for mid-season and 0,91 to 1,21 for late-season based on ETo estimation method and rice cultivar. Difference between the gained Kc in this study with the recommended values by FAO shows that derivation of crop coefficient based on local conditions is necessary. The obtained Kc based on different ETo methods can increase estimation accuracy of water requirement in availability limitation to meteorological data. Jensen et al. [10] estimated the evapotranspiration and irrigation water requirements by 20 methods in different regions and compared them with the results of lysimeter. The results showed that Penman-Monteith method has the best estimate. Due to lack of rainfall and inappropriate temporal and spatial distribution of rainfall, Iran is in the category of dry and semi-arid countries of the world [11]. Iran is a very large country with different climates. Therefore, it is necessary to select the best indirect method for estimating evapotranspiration in each region according to meteorological data and to be used to formulate irrigation programs and apply them properly. Of course, proper studies have been conducted in some parts of Iran and specific methods have been proposed for those areas. But the number of studies have been conducted for estimate evapotranspiration in the paddy fields of Mazandaran province is very low. The purpose of this study was to investigate the best method for estimating rice evapotranspiration in situation the lack of lysimetric data in Khazar Abad area of Sari county.

2. Materials and methods

This research was conducted during a crop year in Mazandaran province, Sari county, in Hamid Abad village paddy fields. The research area is located in the northern part of Sari county (Khazar Abad region) with a longitude and latitude of 53° 6' and 36° 46', respectively. This area has a semi-mediterranean climate. Figure 1 shows the location of the paddy field. Table 1 presents the geographical and climatic characteristics of the study area. Physical and chemical characteristics of this field is presented in Tables 2 and 3.

Table 1: Geographical and climatic characteristics of the study area.

Characteristic	Unit	Value
Temperature	(°C)	17,9
Relative humidity	(%)	78
Pressure	(kPa)	101,4
Wind speed at 10 m height	$(m \cdot s^{-1})$	1,92
Altitude from the sea level	(m)	23

Rice was cultivated in a farm of one hectare (1ha) in 2015 year (May-September). Rice cultivar in this research was Tarom Hashemi which is the dominant cultivation of the region. The amount of evapotranspiration of rice plant was measured using lysimeter during this period. In this research, used from three lysimeter with dimensions of 50× 50×50cm. The depth of placement of the lysimeters

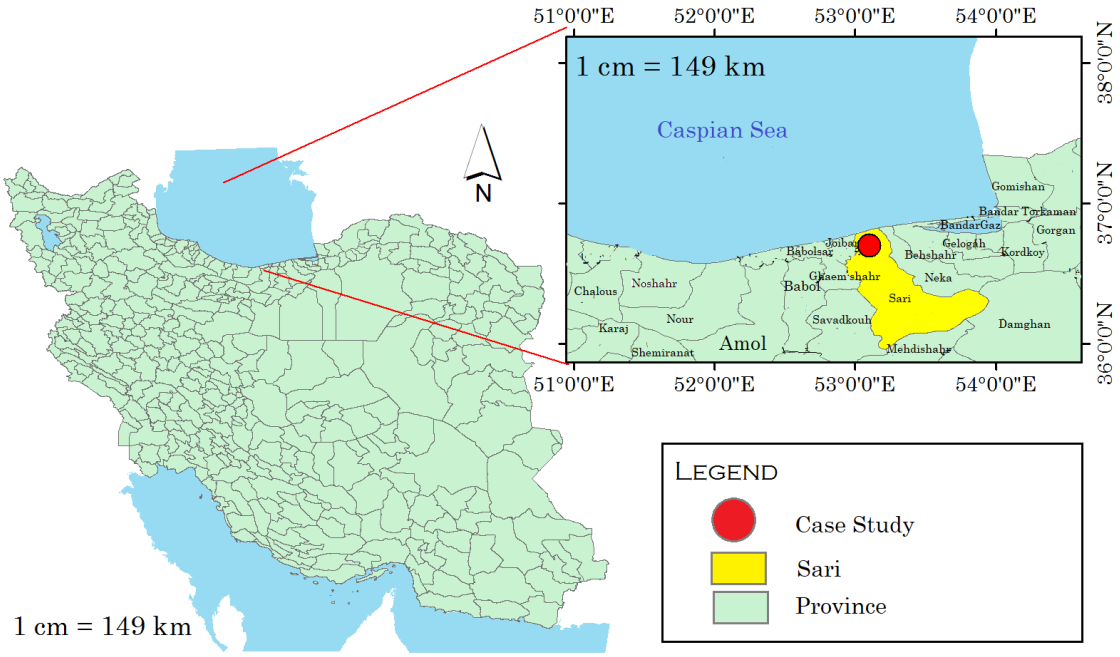


Figure 1: Location of the study area in Iran

Table 2: Physical characteristics of the studied farm soil

Characteristic	Value
Soil texture	Silt
Clay(%)	44
Silt(%)	39
Sand(%)	17
Bulk density($g \cdot cm^{-3}$)	1,32
Sampling depth	0-30

Table 3: Characteristics of studied farm soil fertility

Characteristic	Value
EC($ds \cdot m^{-1}$)	355
PH saturated soil paste($mg.l^{-1}$)	11,4
OC($mg.l^{-1}$)	0,17
Total N	2,07
P ($mg.l^{-1}$)	7,59
K($mg.l^{-1}$)	2,85

in the ground is 24 cm and height of the upper part of the lysimeters was 26 cm on the surface of the earth (according to the standard Japanese lysimeters). The first lysimeter used (Lysimeter A) was without the floor plate and has plant bushes inside it. This lysimeter estimates the amount of evapotranspiration and deep percolation. The second lysimeter used (Lysimeter B) was without the floor plate, and was in contact from the up with air and water and from the down with soil. There is no plant in this lysimeter. The deep percolation and evaporation from free water surface are measured by this lysimeter. The third lysimeter used (Lysimeter C) has a metal floor, and its connection with the soil under the metal floor is interrupted and there is no plant inside it. This lysimeter estimates the amount of evaporation from free water surface. Figure 2 shows the apparent characteristics of the A, B, and C lysimeters.

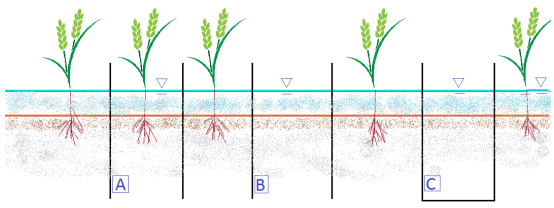


Figure 2: Apparent characteristics of the A, B, and C lysimeters.

Lysimetric data was measured at 7 o'clock in the morning every day. Meteorological data (daily)

was received from the nearest weather station (Dashte Naz) in the studied area in 2015 year (May-September) to estimate evapotranspiration of reference plant (ET0). The Ref-ET software was used to estimate potential evapotranspiration by Penman-Monteith, Penman, Hargreaves-Samani, Blaney–Criddle, Makkink and Turc methods. The crop coefficients (Kc) is a factor for considering the characteristics of the plant under study, such as leaf area, plant height, green cover percentage and plant canopy resistance. Table 4 shows the amount of crop coefficient at early stage, middle stage and final stage.

Table 4: Amount of crop coefficient at early stage, middle stage and final stage.

early stage	middle stage	final stage
1,05	1,20	1,05

The actual evapotranspiration (rice evapotranspiration) represents potential evapotranspiration multiplied by crop coefficients (Kc) at different stages of growth according to equation (1).

$$ETc = ET \cdot Kc \tag{1}$$

The efficiency of all methods was evaluated using Root Mean Square Error ($RMSE$), Mean Absolute Error (MAE) and Coefficient of Determination (R^2) statistic parameters. The statistical indices $RMSE$, MAE and R^2 are defined as equations (2), (3) and (4). The $RMSE$ value indicates how much the predictions have estimated the measurements more or less and the MAE value represents the accuracy of the method and the mean value of the error. Whatever the value of the indicators is closer to zero, the better (the difference between the predicted and measured values is lower) [12]. The well-known R^2 statistic, or the (multiple) coefficient of determination, pertains to the proportion of variance in the response variable explained by a fitted model relative to simply taking the mean of the response. In other words, it describes how well the model fits the data. An R^2 close to 1 implies an almost perfect relationship between the model and the data, whereas an R^2 close to 0 implies that just fitting the mean is equivalent to the model fitted [13].

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(s_i - o_i)^2}{n}} \tag{2}$$

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^{n}|s_i - o_i|}{n} \tag{3}$$

$$R^2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n}(o_i - \bar{o})(s_i - \bar{s})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(o_i - \bar{o})^2 \sum_{i=1}^{n}(s_i - \bar{s})^2}} \right)^2 \tag{4}$$

In the above relations, s is the predicted value, o the observed value and n is the number of data.

3. Results and discussion

Excessive consumption of water in various sectors, especially agriculture, has caused water scarcity to be a serious crisis that threatens human life worldwide. To solve this problem is necessary to manage water resources. One of the most important factors in water resources management is the accurate estimation of water balance to be based on there could be proper planning for water resources and various uses. One of the important parameters in water balance is evapotranspiration. The accurate estimation of evapotranspiration in a region and on an annual scale is very difficult and requires a lot of time and cost [14]. Therefore, in this study, we have tried to use the lysimetric method for estimation of rice evapotranspiration in the Khazar Abad region and then, using its results, we can select the best method for the Khazar Abad region. The Ref-ET software was used to estimate potential evapotranspiration by Penman-Monteith, Penman, Hargreaves-Samani, Blaney–Criddle, Makkink and Turc methods. The actual evapotranspiration (rice evapotranspiration) represents potential evapotranspiration multiplied by crop coefficients (Kc) at different stages of growth. Figure 3 shows the amount of rice evapotranspiration by different methods. The evapotranspiration estimates by all methods

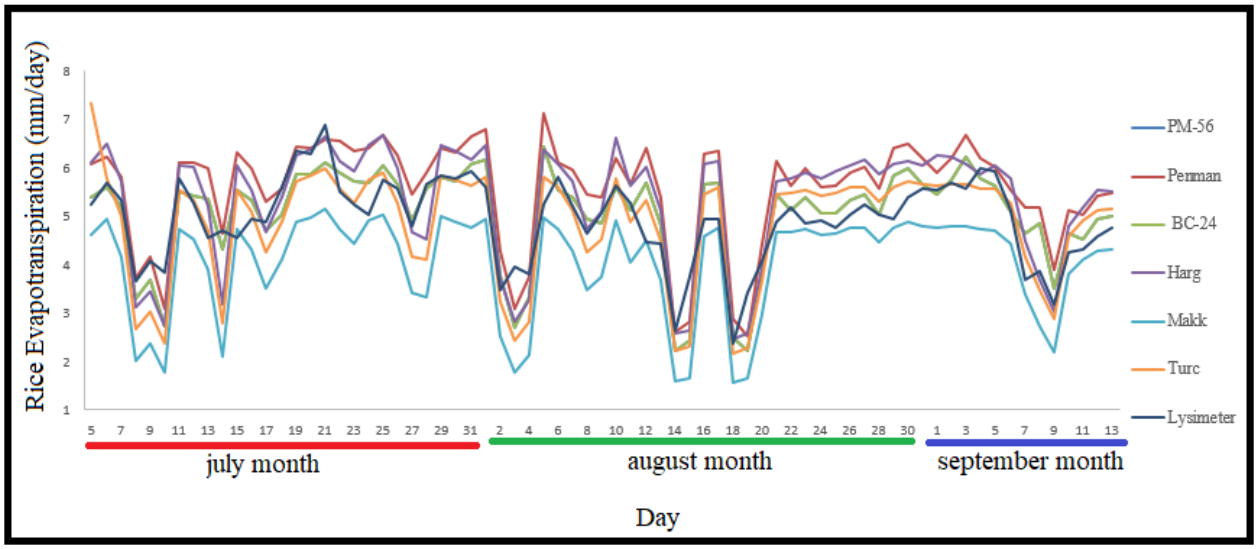


Figure 3: Comparison of rice evapotranspiration by different methods

shows the same trend throughout the crop year. Penman and Hargreaves-Samani methods give the highest estimation of evapotranspiration. The Makkink method give lowest estimation of evapotranspiration. The Makkink method estimate lower values of evapotranspiration with significant difference among different method. Makkink method is significantly different from lysimetric method. According to Figure 3, Blaney–Criddle method has the most conformity with the lysimetric method.

Figure 4 shows the amount of potential evapotranspiration by different methods. All methods were compared with lysimetric method.

According to Figure 4, the Penman-Monteith, Penman, Hargreaves-Samani, Blaney–Criddle, Makkink and Turc gave R^2 0,761; 0,701; 0,717; 0,728; 0,698 and 0,671 respectively. Comparisons of the selected methods against the lysimetric method showed that 4 methods have fairly good R^2. Methods Turc and Penman-Monteith have the lowest and highest R^2, respectively. Table 5 shows the values of statistical indices for different methods compared with lysimetric method. According to Table 5, the Blaney–Criddle method with $RMSE = 0,54$ mm, $MAE = 0,42$ and $R^2 = 0,728$ has the most consistent with lysimetric data. So the Blaney–Criddle method is the most suitable method for estimating the evapotranspiration of the rice plant in Sari region. This conclusion is contradictory with the results of many research studies.

Many studies have confirmed the Penman-Monteith method as the most appropriate method in comparison with the lysimetric method. Namdarian *et al.* [15] compared of the FAO Penman-Monteith method and class A evaporation pan with lysimeter data in estimating evapotranspiration *(Cicer arietinum L.)* in Khorramabad. The aim of this research was to determine the crop coefficients of chickpea in a research field in Lorestan agriculture faculty in 2013 to find *(Cicer arietinum L.)* water requirement and different crop coefficients. For that, 4 drainable lysimeter was selected in which diameter and height were 0,45 and 0,8 m, respectively. The crop density was 50 plant per m^2. The water requirement of chickpea was estimated equal to $438mm$. The potential evapotranspiration also was estimated equal to $554,2mm$. More ever, the best pan coefficient also was determined by comparing with lysimetric results. Different parameters such as $RESE$, MBE, MAE and R^2 were used to determine chickpea evapotranspiration. Finally, the results showed that the FAO model with error $RMSE$ 0,174 is an optimum model for this region and Snyder method was modified in the second accurately. The FAO Penman Monteith method

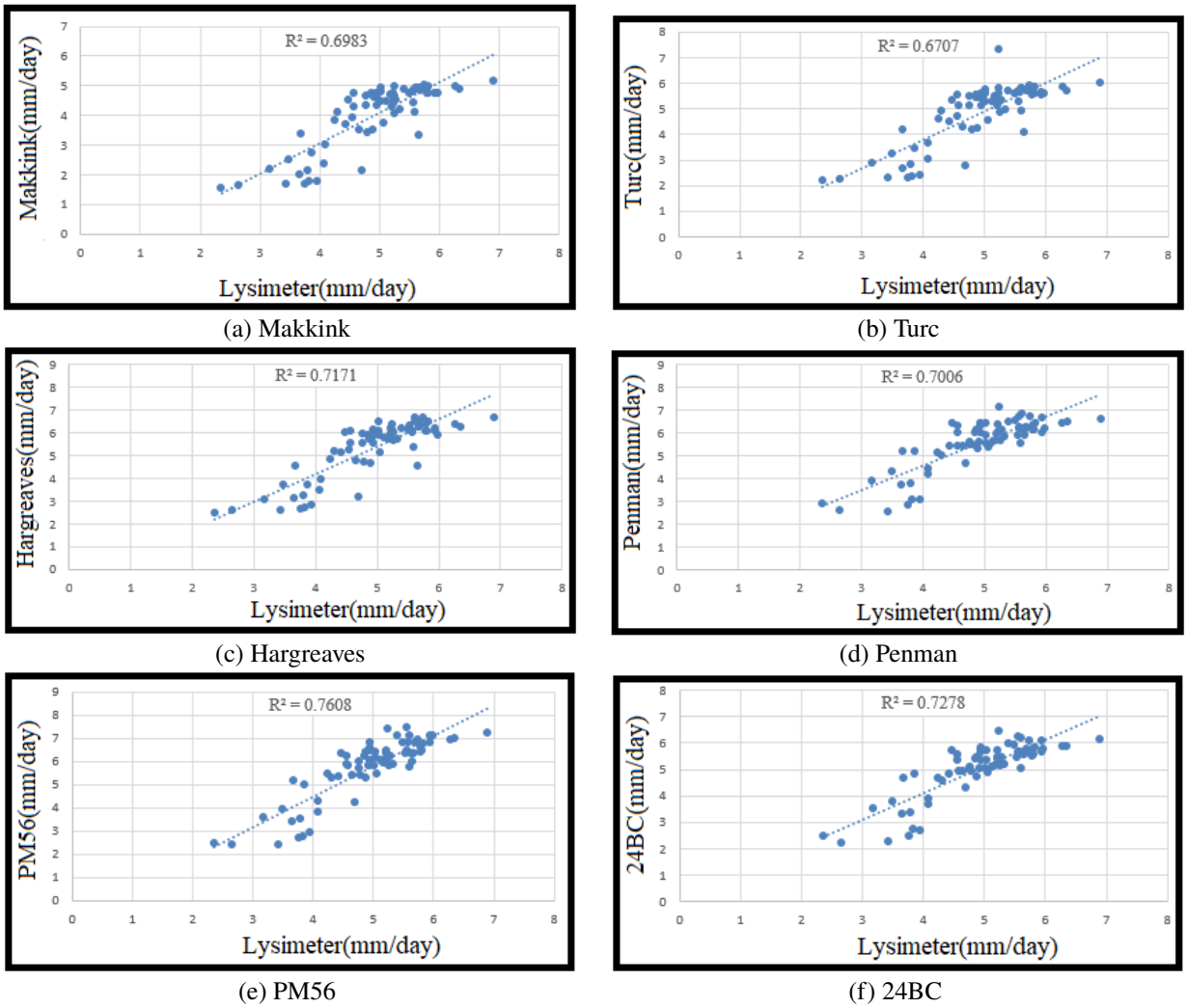


Figure 4: Estimation of potential evapotranspiration by different methods and comparison with lysimetric method

for calculating reference evapotranspiration in the region of 4,8 % less than the amount of the lysimeters. Raoof and Azizi Mobaser [16] evaluated of eighteen reference evapotranspiration models under the Ardabil climate condition. This study was conducted in Hangar research station of the University of Mohagheghe Ardabili, Ardabil. For this purpose, grass was planted in 3 lysimeters and around the lysimeters. Grass evapotranspiration measured by volumetric lysimeters based on water balance equation components (input and output water volume, save moisture and evapotranspiration), was estimated. To estimate reference evapotranspiration 18 models, including models such as temperature, radiation, and the combination was chosen. The meteorological synoptic station of Ardabil was used to prepare the information needed to model. Besides the results of lysimeters, evapotranspiration obtained by the FAO Penman-Monteith model also was used as a reference for comparing the performance model. Evapotranspiration estimation models using statistical indices, root mean square error ($RMSE$), mean absolute error (MAE), the estimated margin of error (PE), the ratio (MR) and spearman's rho coefficient is calculated as follows to cross they were evaluated. The results showed that for all models, high dispersion of points around the line one to one, or answer them consistent with the results of lysimeters answer is not good. Moreover, some of these models overestimated and underestimated some of them

to calculate evapotranspiration. Using statistical indicators may be compared with the results of lysimeters, at the most proper research models, respectively Blaney–Criddle, Ravazzani and the Rn and the weakest models respectively Irmak and Valiantzas. Overall fit the model results against the results of the FAO Penman-Monteith model compared to its results compared to the results of lysimeters, was more suitable. Also according to the statistical criteria in this study, the FAO Penman-Monteith model, the most appropriate models were Turk, Berti and the Trajkovic, and the weakest models, modified Hargreaves-Samani, Irmak and Scandal were determined. Conclusion of this research conformity with the results of many research studies. Many studies have confirmed the Blaney–Criddle method as the most appropriate method in comparison with the lysimetric method. Piri [17] evaluated of different methods potential evapotranspiration in Sistan plain. In this study compares the evapotranspiration calculated by the Blaney–Criddle, Jensen Hayes, reform Jensen Hayes and Hargreaves-Samani to FAO Penman-Monteith method and lysimeter in Sistan plain than the way has been identified to be most correlated with the FAO Penman-Monteith. The results shown that Blaney–Criddle has maximum correlation coefficient (0, 973 and 0, 971) and Hargreaves-Samani method has minimum correlation coefficient (0, 75 and 0, 69) than other methods of calculating evapotranspiration. Ebrahimipak and Ghalebi [18] determined of evapotranspiration and crop coefficient (kc) of sugar beet using lysimeter and compared it with experimental methods in Shahrekord. This study aimed at determining the evapotranspiration and crop coefficient (Kc) of sugar beet during the plant growth using drainage lysimeter by using water balance and experimental methods for three years in Shahrekord. After sugar beet planting and out of lysimeter, evapotranspiration was measured weekly and monthly by measuring the factors of the water- balance equation. Results showed that the total evapotranspiration of sugar beet was 1016,6 mm during the growing season and the rate of water drainage and the soil moisture content were 73,9 and 66,1 mm, respectively. The amount of evaporation from class A pan was 1364,5 mm. Evapotranspiration of the reference plant was measured by using drainage lysimeter and estimated by using the experimental methods. Results showed that the evapotranspiration rate of the reference plant was 1123,03 mm and among the experimental methods, the Blaney- Criddle FAO24 and Penman-Monteith FAO 56 method had more accuracy. Crop coefficient at early stage, development stage, middle stage, and final stage was 0,72; 0,81; 1,04; and 0,7 with an average of 0,89 for the whole growing period of sugar beet. The average pan evaporation coefficient (Kp) was 0,83; and the average water requirement coefficient ($Kc.p$) was 0,73 for the growing season of sugar beet. so the Blaney–Criddle method is the most suitable method for estimating the evapotranspiration of the rice plant in Sari region.

Table 5: The values of statistical indices for different methods compared with lysimetric method

Evapotranspiration equations	$RMSE$	MAE	R^2
Penman-Monteith	1,042	0,93	0,761
Penman	0,86	0,73	0,701
Blaney–Criddle	0,54	0,42	0,728
Hargreaves-Samani	0,76	0,60	0,717
Makkink	1,079	0,91	0,698
Turc	0,68	0,51	0,671

4. Conclusion

The Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture (Mazandaran province) seeks answers to the question of how freshwater resources can be developed and managed to feed the world's population and reduce poverty, while at the same time promoting environmental security. The Mazandaran province pays particular attention to rice as this crop is the most common staple food of the largest number of people on Earth (about 3 billion people). Climate change will affect rice water requirement through changes in rice physiology and phenology, soil water balance, evapotranspiration, and green water. Adapting with this major environmental challenge

is necessary to maintain or improve the current level of rice production in the future. The correct estimation of ET in the water balance equation allows for improved water management in rice cultivation. Evapotranspiration is a major factor affecting dry matter production, and hence, the agricultural production potential of a given region. Realistic evapotranspiration estimates are important to irrigation engineers, agronomists, and others involved in agricultural planning. Six evapotranspiration estimation methods (Penman-Monteith, Penman, Hargreaves-Samani, Blaney–Criddle, Makkink and Turc) were compared with lysimetric method, in the Khazar Abad region. The evapotranspiration estimates by all methods shows the same trend throughout the crop year. Penman and Hargreaves-Samani methods give the highest estimation of evapotranspiration. The Makkink method give lowest estimation of evapotranspiration. The Makkink method estimate lower values of evapotranspiration with significant difference among different method. Makkink method is significantly different from lysimetric method. The Penman-Monteith, Penman, Hargreaves-Samani, Blaney–Criddle, Makkink and Turc gave R^2 0,761; 0,701; 0,717; 0,728; 0,698 and 0,671 respectively. Comparisons of the selected methods against the lysimetric method showed that 4 methods have fairly good R^2. All other methods, which tend to overestimate evapotranspiration were not suitable. The Blaney–Criddle method with $RMSE = 0,54$ mm, $MAE = 0,42$ and $R^2 = 0,73$ has the most consistent with lysimetric data. The Blaney-Criddle is the best method to estimate evapotranspiration in the study area. The Blaney-Criddle method can be used to get somewhat reasonable estimates.

5. Bibliography

[1] C.M. Burt. The irrigation sector shift from construction to modernization: What is required for success? *Irrigation and drainage*, 62(3):247–254, 2013.

[2] P.S. Gunnell and R.K. Webster, editors. *Compendium of rice diseases*. APS Press, Saint Paul, Minnesota, USA, 1992.

[3] H. Ahmadpari, S.E. Hashemi-Garmdareh, and K. Ghalehkohneh. Comparison of different methods of estimating potential evapotranspiration by FAO Penman Monteith (Case Study: Sepidan Region). *Nivar*, 41:13–22, 2017.

[4] T. Davie. *Fundamentals of hydrology*. Routledge, 2008.

[5] H. Zare-Abayneh, M. Bayat-Varkeshi, A. Sabziparvar, S. Marofi, and A. Ghasemi. Evaluation of Different Reference Evapotranspiration Methods and their Zonings in Iran. *Physical Geography Research Quarterly*, 42(4):95–109, 2011.

[6] A. Onnabi-Milani and M. Neyshabouri. Comparison of Some Empirical Estimating Methods of Reference Evapotranspiration in Tabriz Plain Using Lysimeter and Proposing a Model for its Determination from Climatic Data. *Water and Soil Science*, 28(1):41–54, 2018.

[7] H. Zare-Abayneh, H. Noori, A. Liaghat, H. Noori, and V. Karimi. Comparison of Penman- Monteith FAO Method and a Class Pan Evaporation with Lysimeter Measurements in Estimation of Rice Evapotranspiration in Amol Region. *Physical Geography Research Quarterly*, 43(76):71–83, 2011.

[8] H. Pouryazdankhah, T. Razavipour, M.R. Khaledian, and M. Rezaei. Determining crop coefficient of Binam and Khazar cultivars of rice by lysimeter and controlled basins in Rasht region. *Agroecology*, 6(2):238–249, 2014.

[9] N. Pirmoradian, F. Zekri, M. Rezaei, and V. Abdollahi. Derivation of crop coefficients of three rice varieties based on ETo estimation method in Rasht region. *Cereal Research*, 3(2):95–106, 2013.

[10] M.E. Jensen, R.D. Burman, and R.G. Allen. Evapotranspiration and irrigation water requirements. Manual of Practice 70, American Society of Civil Engineers, New York, USA, 1990.

[11] P. Mahmoudi, T. Tavousi, and A. Shahozaei. Drought and Its Effects on Groundwater Resources Quality in Sistan and Baluchestan Province. *Journal of Water Research in Agriculture*, 29(1):21–35, 2015.

[12] H. Ahmadpari, E. Shokoohi, B. Falahpour-Sichani, E. Namdari-Gharghani, and B. Rigi-Ladez. Evaluation of the most appropriate statistical distribution for monthly rainfall prediction in the Zarrineh river watershed. *Specialty Journal of Biological Sciences*, 5(1):12–23, 2019.

[13] L.J. Saunders, R.A. Russell, and D.P. Crabb. The coefficient of determination: what determines a useful R2 statistic? *Investigative ophthalmology & visual science*, 53(11):6830–6832, 2012.

[14] H. Ahmadpari, E. Shokoohi, N. Mohammadi-Lalabadi, M. Safavi-Gerdini, and M. Ebrahimi. Assessment of potential evapotranspiration estimation methods in the Fasa region. *Specialty Journal of Agricultural Sciences*, 5(2):56–66, 2019.

[15] K. Namdarian, A. Naseri, Z. Izadpanah, and A. Maleki. Comparsion of the FAO Penman-Monteith method and class A evaporation pan with lysimeter data in estimating evapotranspiration (Cicer arietinum L.) in

Khorramabad. *Iranian Journal of Pulses Research*, 1394(1):92–99, 2015.

[16] M. Raoof and J. Azizi-Mobaser. Evaluation of Eighteen Reference Evapotranspiration Models under the Ardabil Climate Condition. *Journal of Water and Soil Conservation*, 24(6):227–241, 2018.

[17] H. Piri. Assessment and comparison of estimating potential evapotranspiration in Sistan plain. *Journal of Physical Geography*, 6(19):99–114, 2013.

[18] N.A. Ebrahimipak and S. Ghalebi. Determination of evapotranspiration and crop coefficient of sugar beet using lysimeter and its comparison with experimental methods in Shahrekord, Iran. *Journal of Sugar Beet*, 30(1):23–32, 2014.

Rolling friction of AISI 4140 steel in a ring on ring tribometer

J. E. Romero C.*,[a], E. Rondón[b]

[a]*Centro de Investigación en Materiales (CIM), Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*
[b]*Laboratorio de Predicciones de la Escuela de Mecánica, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*

Abstract.- This paper shows the work done for the characterization of the behavior against rolling friction by AISI 4140 steel. Tests were performed of friction on rolling contact with a lubricant (R&O mineral ISO46), into a tribometer type ring on ring, using an experimental design based on an arrangement of Taguchi. The selected parameters, were: normal load (50 and 100 N), speed ration (10-30 %) ratio and the time ($2{,}5 \times 10^5$ and $1{,}0 \times 10^6$ cycles). The result of the average friction coefficient is $\mu_{with\ lubricant}$ = 0,098536 for assessed conditions. Of the three evaluated parameters, speed ratio turned out to be the most influential parameter for lubricated rolling friction by AISI 4140 steel.

Keywords: rolling friction; AISI 4140 steel; Taguchi method; tribology.

Fricción por rodamiento del acero AISI 4140 en tribómetro anillo sobre anillo

Resumen.- En el presente artículo se muestra el trabajo realizado para la caracterización del comportamiento ante la fricción por rodamiento del acero AISI 4140. Se realizaron ensayos de fricción por contacto rodante con un lubricante (mineral R&O ISO46), en un tribómetro tipo anillo sobre anillo, empleando un diseño experimental basado en un arreglo de Taguchi. Los parámetros seleccionados, fueron: La carga normal (50 y 100 N), la relación de velocidades (10 y 30 %) y el tiempo ($2{,}5 \times 10^5$ y $1{,}0 \times 10^6$ ciclos). El resultado del coeficiente de fricción promedio es $\mu_{con\ lubricante}$ = 0,098536 para las condiciones evaluadas. De los tres parámetros evaluados, la relación de velocidades resultó ser el parámetro más influyente para la fricción por rodamiento con lubricante del acero AISI 4140.

Palabras clave: fricción por rodamiento; acero AISI 4140; método Taguchi; tribología.

Recibido: 01 de noviembre, 2018.
Aceptado: 16 de julio, de 2019.

1. Introducción

El acero AISI 4140, está entre los materiales empleados para el diseño de distintos elementos de máquinas como árboles de levas, engranajes y otros; pero la información de sus propiedades tribológicas es escasa y poco disponible.

Por este motivo se realizó un proyecto experimental [1], con el fin de obtener las características tribológicas, principalmente fricción y desgaste, del acero en cuestión y adicionalmente, incrementar el nivel de confianza de la base de datos que provee el tribómetro anillo sobre anillo diseñado y fabricado por Heredia y Ledo [2].

El comportamiento friccional es afectado por una amplia lista de factores [3], como por ejemplo, la cinemática de las superficies en contacto y la aplicación externa de carga o el desplazamiento, lo que indica que el coeficiente de fricción no es una propiedad del material. Para la comprensión del comportamiento friccional de los materiales se han planteado distintas teorías: el modelo de adhesión, el modelo de energía de superficie, modelo de deformación plástica, el modelo de rugosidad, el modelo combinado adhesión-surcado-rugosidad y el modelo deformación-surcado-adhesión [3]. Este último, demuestra una mejor correlación entre el coeficiente de fricción teórico y el experimental [4].

La fricción se considera como la fuerza de

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*joromer@uc.edu.ve (J. Romero)

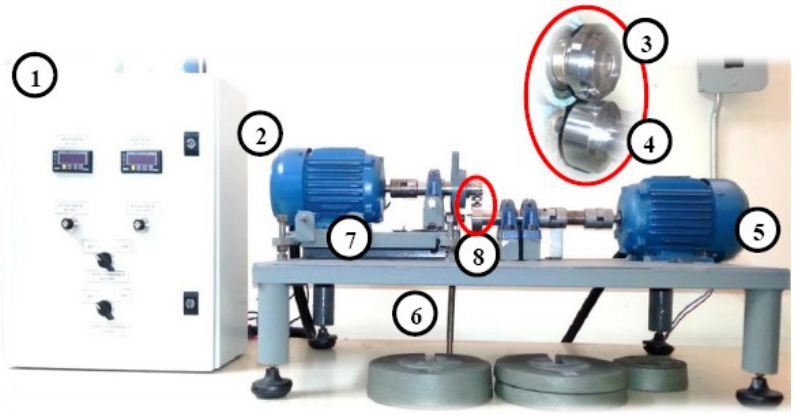


Figura 1: Arreglo general del tribómetro tipo anillo sobre anillo.

resistencia tangencial, en la frontera común entre dos cuerpos cuando, bajo la acción de una fuerza externa, un cuerpo se mueve o tiende a desplazarse con respecto a la superficie de la otra. Se distinguen principalmente dos clases de fricción, por deslizamiento y por rodamiento. La fricción por rodamiento implica a las superficies no concordantes, mientras que las superficies correspondientes al deslizamiento son concordantes. La razón entre la fuerza tangencial, F, y la carga normal aplicada, W, se conoce come el coeficiente de fricción (CoF) y es, $\mu = F/W$.

En el presente artículo se reportan los resultados de la caracterización realizada de la fricción por rodamiento en especímenes de acero AISI 4140 sin tratamiento térmico, con lubricación y a temperatura, presión y humedad normal de un laboratorio.

2. Metodología Experimental

En esta sección se describe el material de los especímenes de prueba, la configuración experimental y las técnicas utilizadas para medir las variables seleccionadas.

2.1. Especímenes de prueba

La fabricación de las probetas o especímenes de prueba se realizó mediante un mecanizado en torno, de acuerdo a la geometría y dimensiones especificadas por León y Pinto [5] en su investigación, a partir de un tocho de sección circular de 0,5715 m de diámetro y 0,5 m de longitud de acero al cromo molibdeno AISI 4140 adquirido de un distribuidor local. Se obtuvieron 10 probetas con 20 mm de espesor y 50,8 mm de diámetro. En cuanto a la preparación, las probetas fueron limpiadas en un baño ultrasónico con alcohol y acetona, con la finalidad de eliminar en lo posible todo residuo en la superficie debido al mecanización, se secaron con aire caliente y luego almacenadas para cada ensayo.

2.2. Ensayo de rugosidad y dureza

Se realizó una caracterización inicial del acero en estudio, al medir la rugosidad promedio, R_a, en sentido circunferencial, ya que éste corresponde al sentido del movimiento, donde se utilizó un rugosímetro de punta de diamante. Igualmente, se midió la dureza HRC en un durómetro tipo Rockwell. Ambas mediciones se realizaron en equipos disponibles en el Laboratorio de Materiales de la Escuela de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Carabobo.

2.3. Ensayo de fricción por rodamiento

Los ensayos de fricción por rodamiento se llevaron a cabo en un tribómetro tipo anillo sobre anillo (ring on ring or twin disc rig en inglés), ampliamente utilizado para evaluar las condiciones de contacto en engranajes [6, 7]. El tribómetro empleado es un desarrollo propio [2, 5] que se encuentra disponible en el Laboratorio de Predicciones de la Escuela de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Carabobo. El arreglo de tribómetro se muestra en la Figura 1 [2], el cual

consiste en dos ejes alineados, en planos paralelos, con un sistema de carga donde son colocadas las probetas.

La carga y la velocidad de rotación pueden ser variadas permitiendo ensayos flexibles. En este tribómetro, los discos son presionados uno contra otro para obtener la presión de contacto (Figura 1) y al energizar el aparato mediante su caja de control (1), se tiene el arranque del motor 1 (5) accionando el eje que contiene la probeta tipo B (4), mientras que el motor 2 (2) hace girar el eje de la probeta tipo A (3), siendo este último eje el que posee el sistema de la carga normal (6) aplicada sobre los especímenes y estando la probeta tipo B en contacto con el lubricante que se encuentra en el recipiente (8).

Los parámetros que se pueden controlar en el tribómetro descrito son la carga normal, velocidad de deslizamiento, la relación de velocidades y la duración (tiempo o ciclos) del ensayo. Los datos de la fricción se obtuvieron de manera indirecta, por medio de las variaciones de corriente (amperaje) en vacío y con carga del motor 1, mediante el equipo de variación de frecuencia, esto debido a que el equipo no dispone de un sensor para el torque axial, tal como sería un torquímetro de reacción (sensor del par de torsión dinámico) [2].

2.4. *Diseño experimental*

La matriz de ensayo se planificó en función de evaluar el comportamiento friccional en consideración de los tres parámetros antes mencionados: carga normal, relación de velocidad y tiempo, en dos niveles cada uno, para una aplicación en elementos de máquinas y tomando en cuenta las limitaciones del equipo de ensayo.

Los porcentajes de la relación de velocidades se ajustaron a situaciones promedio de deslizamiento que puedan estar sometidos elementos de máquinas tales como en dientes de engranajes rectos y helicoidales, considerando las velocidades de operación del tribómetro disponible. Para una relación de 10 % se empleó 2000 rpm para el motor 1 y 2200 rpm para el motor 2 y para una relación de 30 % se usó 2000 rpm y 2600 rpm, para el motor 1 y motor 2, respectivamente. La duración del ensayo escogida, hace referencia a la posibilidad de reproducir el fenómeno de la fatiga superficial que podría presentarse a partir de 10^5 y 10^6 ciclos, en superficies de aceros altamente pulidas [8], seleccionando los valores de $2{,}5 \times 10^5$ y $1{,}0 \times 10^6$.

Así mismo, tomando en cuenta limitaciones de valores operacionales permisibles por el tribómetro, se optó por dos niveles de estudio para la carga normal aplicada: 50 N y 100 N. Los parámetros y niveles seleccionados son mostrados en la Tabla 1. En cuanto a las pruebas, se realizaron en condiciones de lubricación con aceite mineral con protección contra la herrumbre y la oxidación (R&O) de viscosidad ISO46 (cifras típicas disponibles en www.incaoil.net) y a temperatura ambiente, presión y humedad normal en laboratorio.

Se desarrolló un diseño experimental basado en la metodología de arreglos ortogonales de Taguchi (DET), debido a la limitación en la cantidad de material. El DET permitió optimizar las probetas disponibles y además, del análisis de la relación señal a ruido (S/N) que permite estadísticamente determinar la influencia en los resultados de los parámetros seleccionados. El procedimiento general de la aplicación de la metodología DET se describe en Roy [9]. Al aplicar esta metodología tomando como base los parámetros de ensayo se obtuvo la matriz ortogonal L_4 la cual se presenta en la Tabla 2.

Tabla 1: Parámetros y niveles del ensayo de fricción por rodamiento.

	Niveles	
Parámetros	Bajo	Alto
Carga (N)	50	100
Relación de Velocidad (%)	10	30
Tiempo (Ciclos)	$2{,}5 \times 10^5$	$1{,}0 \times 10^6$

2.5. *Análisis de la relación señal a ruido (S/N)*

Una vez ejecutada las pruebas prevista en el diseño experimental y obtenido los resultados para cada ensayo realizado, éstos pueden ser utilizados para determinar el efecto de los parámetros y los

Tabla 2: Matriz de ensayos.

Experimento	Carga (N)	Relación de Velocidad (%)	Tiempo (Ciclos)
1	50	10	$2{,}5 \times 10^5$
2	50	30	$1{,}0 \times 10^6$
3	100	10	$1{,}0 \times 10^6$
4	100	30	$2{,}5 \times 10^5$

niveles en el comportamiento friccional del acero estudiado.

Para determinar la influencia de cada factor o parámetro en los resultados se cuenta con el análisis de la relación S/N [9]. La relación S/N combina tanto el nivel medio (señal) del carácter y su variación en torno a esta media (ruido). Tres funciones de pérdida de la relación S/N están disponibles dependiendo del tipo de característica, es decir, más pequeño es mejor, nominal es mejor y más grande es mejor [9]. De estas funciones, más pequeña es la mejor característica, es la más adecuada para describir la fricción mínima y por lo tanto seleccionada para identificar el parámetro más influyente que afecta el acero en estudio.

La relación S/N como más pequeño es mejor característica puede ser calculado como la transformación logarítmica de la función de pérdida que describe en la ecuación (1) [9].

$$S/N = -10 \log \frac{\sum y_i^2}{n} \qquad (1)$$

Donde:

n: es el número de observaciones

y_i: son los datos observados, es decir el coeficiente de fricción por rodamiento.

Una vez obtenido el valor de la relación *S/N* para cada parámetro y nivel, se calcula el valor de rango Δ ($S/N_{mayor} - S/N_{menor}$) del *S/N* de cada parámetro. A medida que este Δ sea mayor, mayor será la influencia del parámetro en el desempeño de la característica en evaluación [9].

Los cálculos de la relación S/N fueron logrados a través de una herramienta comercial dedicada al diseño de experimento y análisis de datos estadísticos.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización superficial de los especímenes estudiados

Una de las propiedades de superficie evaluadas del material en estudio fue la rugosidad, la cual se conoce que afecta la fuerza de fricción en su componente de rugosidad [3]. Los resultados de los ensayos de rugosidad reportaron un valor promedio, luego de cinco repeticiones, de R_a = 0,0878 μm con desviación estándar de 0,01801.

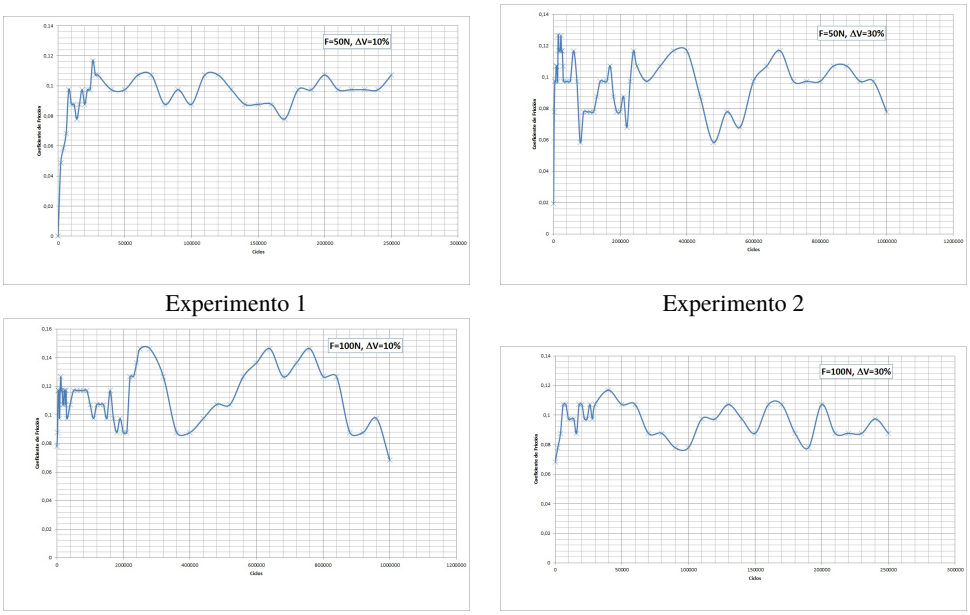
La otra propiedad de superficie evaluada fue la dureza del material en estudio, la cual se conoce que contribuye a la fricción en su componente de adhesión y surcado (plowing en inglés) [3]. El resultado del ensayo realizado en escala Rockwell C con una carga de 150 kg y cinco repeticiones, correspondió a un valor promedio de HRC 29,4 con desviación estándar de 1,41751.

3.2. Respuesta del material evaluado a la fricción por rodamiento

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del coeficiente de fricción, CoF, a partir del ensayo tribológico, siguiendo el procedimiento indicado en Heredia y Ledo [2] y León y Pinto [5].

Se ejecutó la matriz de experimentos en el acero AISI 4140 con la metodología descrita en la sección anterior. El tribómetro, proporcionó los datos necesarios para la determinación del CoF para las condiciones evaluadas en intervalos de tiempo aproximadamente regulares. En la Figura 2 se presentan una serie de curvas de los resultados del CoF en función de los ciclos ensayados.

Al observar los gráficos de la Figura 2, del comportamiento general de la CoF del acero AISI 4140, se apreciaron tres etapas, una de coeficiente máximo, una de transición y una etapa de estabilidad, similar a las reportadas por Suh y Sin [4]. En la primera etapa, se logra apreciar un periodo de resistencia al corte hasta alcanzar un punto máximo ($\mu_{máx}$ = 0,116859) a los 26000 ciclos para experimento 1 y a 40000 ciclos para experimento 4; atribuible a tener una superficie con material removido, incremento de las interacciones de las asperezas y posibles partículas de desgaste atrapadas, permitiendo de esta manera dicho



Experimento 1 Experimento 2

Experimento 3 Experimento 4

Figura 2: Resultados de CoF de cada experimento en función del tiempo.

incremento en el coeficiente de fricción en ambos casos.

Sin embargo, luego de este periodo, se presentan variaciones en el coeficiente de fricción para ambas probetas, por lo que no se logra obtener una etapa de estabilidad en las curvas para la duración del ensayo presente, pero se observan ciertos picos de altos y bajos, en forma constante, resultando ser parte de la etapa de transición con presencia de lubricación.

Las curvas de las probetas en experimento 2 y experimento 3, muestran en toda la duración del ensayo, cambios altos y bajos del coeficiente de fricción que se atribuyen a la influencia del contacto directo la probeta (B1) con el lubricante. En los 14000 y 20000 ciclos, la probeta del experimento 2 obtiene el coeficiente de fricción máximo ($\mu_{máx}$ = 0,126705); la probeta del experimento 3 tiene su mayor coeficiente de fricción ($\mu_{máx}$ = 0,146198) en $2{,}5 \times 10^5$, $2{,}8 \times 10^5$, $6{,}4 \times 10^5$ y $7{,}6 \times 10^5$ ciclos, pero se considera que están en una etapa de transición, atribuyendo ese aumento del coeficiente de fricción, a residuos de material que pudieron haber estado sobre los especímenes en el momento de su contacto metal-metal, haciendo esos cambios altos de dicho coeficiente.

En la Tabla 3 se muestran los resultados para cada experimento logrado, donde los valores del CoF promedio resultaron entre 0,092879 a 0,111814 para las condiciones evaluadas, lo cual se considera un comportamiento friccional leve.

Tabla 3: Resumen de resultados para CoF del AISI 4140.

Experimento	Promedio	Desviación
1	0,096318669	0,008357582
2	0,093133528	0,015178942
3	0,111814380	0,021031628
4	0,092878716	0,010405106

En la Figura 3, se muestra la respuesta de fricción por rodamiento para el acero AISI 4140 considerando la carga, la relación de velocidad o el tiempo como una constante. De la Figura 3, al analizar el efecto de la carga normal evaluada considerando la relación de velocidad y el tiempo como fija se observó, que el CoF de fricción promedio aumenta a medida que la carga aumenta. De los datos de la Tabla 3, se obtiene que los valores promedio del CoF para 50 N y 100 N fueron 0,094726 y 0,102347, respectivamente.

De igual manera, en la Figura 3, se reseña el comportamiento de la fricción respecto a la

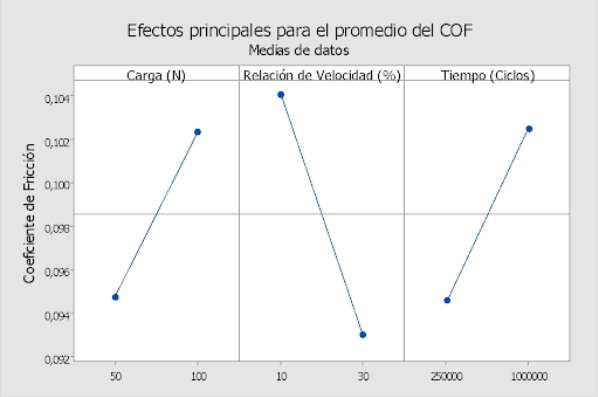


Figura 3: Respuesta de COF promedio en función de la carga normal, relación de velocidad y tiempo o ciclos.

relación de velocidad considerando la carga normal y el tiempo como fijos, se puede destacar que el CoF disminuye con el aumento de la relación de velocidad tangencial a razón de 11,83 %. De la Tabla 3, para la relación de velocidad de 10 % y 30 %, se tiene un CoF promedio de 0,104067 y 0,093006, respectivamente.

Respecto al comportamiento de la fricción con la variación del tiempo, al observar la Figura 3, se determina una tendencia a aumentar el coeficiente de fricción cuando aumenta el tiempo, obteniéndose un valor promedio del CoF de 0,094599 para $2{,}5 \times 10^5$ ciclos y de 0,102474 para 1×10^6 ciclos.

A manera de comparación se realizaron dos pruebas adicionales sin lubricante (fricción seca) donde se obtuvo un valor promedio de CoF de 0,373373, lo cual demuestra una disminución del CoF con el empleo de lubricante de alrededor de un 78 %. La temperatura del aceite lubricante en los ensayos lubricados fue en promedio aproximadamente 46,8 C.

3.3. Relación Señal a Ruido- S/N

Como se expuso en la sección anterior, la metodología Taguchi presenta un análisis que permite identificar aquellos parámetros que tienen mayor influencia en los resultados de fricción de manera más eficiente. Los valores S/N obtenidos con la aplicación Minitab®, para los factores y niveles evaluados se muestran en la Tabla 4 y en la Figura 4 (considerando el más pequeño es mejor).

De las gráficas de la Figura 4, se observa que los efectos la relación de velocidad y el tiempo son los que más afectan a la razón S/N; es decir, los parámetros, relación de velocidad y tiempo son los que más influyen sobre la variación del CoF del acero AISI 4140. Al observar el valor de posición, obtenido para cada parámetro (mostrado en la Tabla 4), se destaca que el CoF para el acero AISI 4140 fue más afectado por la relación de velocidad de deslizamiento, al mostrar una mayor proporción S/N (es la mayor diferencia en las relaciones de S/N), seguido por la duración del ensayo y menos influenciado por la carga normal, al ser este S/N el valor menor.

Ahora para optimizar con eficacia la respuesta a la fricción por deslizamiento, se seleccionan los niveles con el valor S/N mayor, logrando el CoF con la mínima variación. Así que, el conjunto de parámetros seleccionado entre los evaluados es: una carga normal de 29 N, una velocidad de deslizamiento de 2 m/s y una distancia de 1000 m.

Tabla 4: Análisis S/N para CoF del AISI 4140.

Nivel	Carga (N)	Relación Velocidad (%)	Tiempo (ciclos)
1	20,47	19,68	20,48
2	19,84	20,63	19,82
Δ	0,64	0,95	0,66
Posición	3	1	2

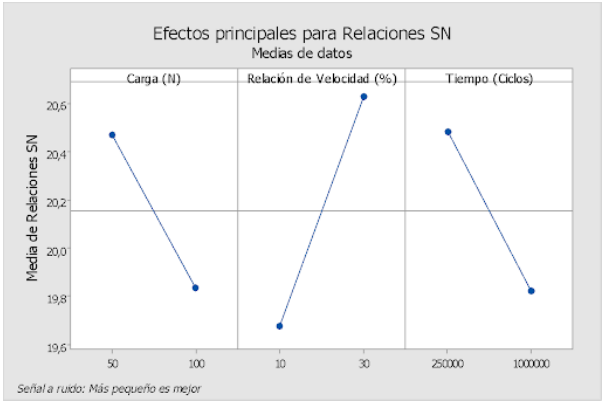


Figura 4: Gráficas de efectos para la relación señal a ruido (S/N) del CoF del ANSI 4140.

4. Conclusiones

El acero AISI 4140 obtuvo un coeficiente de fricción promedio de 0,098536 para las condiciones evaluadas.

El coeficiente de fricción disminuye al aumentar la relación de velocidad de deslizamiento en una proporción de 11,83 % en promedio.

El coeficiente de fricción disminuyó un 78 % respecto de la fricción seca con el empleo de un lubricante.

La relación de velocidad resultó ser el parámetro más influyente y la carga normal, el de menor influencia para el acero AISI 4140 en los niveles estudiados.

Agradecimiento

El autor desea expresar su especial agradecimiento a docentes, técnicos y auxiliares de investigación del Laboratorio de Materiales y del Laboratorio de Predicciones de la Escuela de Ingeniería Mecánica, UC, por su valiosa colaboración en la realización de las mediciones y ensayos. Al Centro de Investigación de Materiales de la Facultad de Ingeniería, UC, por el financiamiento parcial del proyecto y a la empresa INCAOIL por proveer el lubricante empleado en la investigación.

5. Referencias

[1] E. Rondón. Evaluación experimental de las propiedades tribológicas por contacto rodante del acero AISI 4140. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2014.

[2] L. Heredia y A. Ledo. Tribómetro para la simulación de la fricción y el desgaste bajo condición de contacto rodante. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2011.

[3] N. Suh. *Tribophysics*. Prentice-Hall, 1986.

[4] N. Suh and H. Sin. The genesis of friction. *Wear*, 69(1):91–114, 1981.

[5] J. León y M. Pinto. Elaboración de una metodología para detectar fallas subsuperficiales en condiciones de contacto rodante mediante el uso de ultrasonido. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2013.

[6] M. Tokuda, M. Nagafuchi, N. Tsushima, and H. Muro. Observations of the peeling mode of failure and surface-originated flaking from a ring-to-ring rolling contact fatigue test rig. In J. Hoo, editor, *Rolling Contact Fatigue Testing of Bearing Steels*. ASTM International, 1982.

[7] T. Ahlroos, H. Ronkainen, A. Helle, R. Parikka, J. Virta, and S. Varjus. Twin disc micropitting tests. *Tribology International*, 42(10):1460–1466, 2009.

[8] R. Norton. *Diseño de Máquinas: Un enfoque integrado*. Pearson Educación, 4^{ta} edition, 2011.

[9] R. Roy. *A primer on the Taguchi method*. Society of Manufacturing Engineers, 2^{da} edition, 2010.

Identification and quantification of (+) - Catechins and Procyanidins in Cocoa from Ocumare de la Costa, Venezuela

Eduardo Lujano[a], Lisbeth Manganiello[*,b,c], Ana Contento[d], Ángel Ríos[d]

[a]*Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*
[b]*Centro de Investigaciones Químicas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*
[c]*Gerencia de Proyectos de Investigación, Desarrollo e Innovación, Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Venezuela.*
[d]*Departamento de Química Analítica y Tecnología de Alimentos, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla la Mancha, Ciudad Real, España.*

Abstract.- Cocoa has a high polyphenol content, distinguishing the group of flavonoids, within this classification are the flavanols, formed by monomeric species as is the case of the (+)- catechin and its oligomeric forms such as the procyanidin B2 dimer. Due to their antioxidant activity, these substances have therapeutic properties for the treatment of cardiovascular diseases, cancer and other conditions associated with the action of free radicals. The concentration of these compounds can vary depending on their geographical origin and the post-harvest processes. For its identification and quantification, the study analytes of cocoa almonds from Ocumare de la Costa - Venezuela, previously submitted to the roasting process, were extracted. Two extraction cycles were carried out with agitation in different mixtures of organic solvents with acidified water. The extract obtained was evaluated by High Performance Liquid Chromatography (HPLC), the calibration range of the method used was [0.10 – 1.00] mg/L from pure standards. The real samples showed maximum values of (11.44 ± 1.74) mg/g of procyanidin B2 and (1.75 ± 0.16) mg/g of (+)- catechin, the results obtained are in agreement with the values reported in the literature.

Keywords: cocoa; (+)- catechin; procyanidin B2; antioxidant activity; HPLC

Identificación y cuantificación de (+) - Catequinas y Procianidinas en cacao procedente de Ocumare de la Costa, Venezuela

Resumen.- El cacao presenta un alto contenido polifenoles, distinguiéndose el grupo de los flavonoides, dentro de esta clasificación se encuentran los flavanoles, formado por especies monoméricas como es el caso de la (+)- catequina y sus formas oligoméricas como es el caso del dímero Procianidina B2. Debido a su actividad antioxidante, estas sustancias presentan propiedades terapéuticas para el tratamiento de enfermedades cardiovasculares, cáncer y otras afecciones asociadas a la acción de radicales libres. La concentración de estos compuestos puede variar dependiendo de su origen geográfico y de los procesos de poscosecha. Para su identificación y cuantificación se procedió a extraer los analitos de estudio de almendras de cacao procedentes de Ocumare de la Costa – Venezuela, sometidas previamente al proceso de tostado. Se realizaron dos ciclos de extracción con agitación en diferentes mezclas de solventes orgánicos con agua acidificada. El extracto obtenido se evaluó mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), el rango de calibración del método empleado fue de [0,10 – 1,00] mg/L a partir de patrones puros. Las muestras reales arrojaron valores máximos de (11,44 ± 1,74) mg/g de procianidina B2 y (1,75 ± 0,16) mg/g de (+)- catequina, los resultados obtenidos guardan concordancia con los valores reportados en la literatura.

Palabras clave: cacao; (+)- catequina; procianidina B2; actividad antioxidante, HPLC.

Recibido: 01 de abril, 2019.
Aceptado: 19 de julio, 2019.

1. Introducción

El cacao se viene utilizando con una finalidad curativa desde hace más de dos mil años, desde las antiguas civilizaciones maya y azteca y tras su introducción en Europa en la edad media, se han registrado más de 100 usos medicinales del cacao y el chocolate, entre los que se

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*lisbethmanganiello@gmail.com (L. Manganiello)

encuentran tratamientos para el cansancio, la delgadez extrema, la fiebre, la angina y los problemas cardíacos, la anemia, la falta de aliento y los problemas renales e intestinales, entre otros. Gran parte de las propiedades terapéuticas pueden atribuirse a unos compuestos, denominados flavonoides, presentes en grandes cantidades en los granos de cacao.

Los flavonoides constituyen una de las subfamilias de polifenoles naturales a las que la comunidad científica ha dedicado más atención en los últimos años. Sus múltiples propiedades biológicas observadas experimentalmente y su abundancia en la dieta, junto con su presencia en numerosos remedios de la medicina tradicional, los convierten en posibles candidatos a explicar la asociación encontrada entre el consumo de determinados productos de origen vegetal y la disminución del riesgo de presentar determinadas enfermedades crónicas. La búsqueda de principios activos dentro de los flavonoides tiene, desde el punto de vista farmacológico, algunas ventajas respecto a otros grupos de compuestos naturales. Quizá la más importante es la uniformidad de la configuración química de toda la familia, de modo que las relaciones entre estructura y actividad son más fáciles de establecer. Por otro lado, la disponibilidad de las moléculas flavónicas y la relativa facilidad de su obtención favorecen la evaluación de sus propiedades. A pesar de esto, la mayor parte de la investigación biomédica acerca de los flavonoides se ha venido realizando de forma poco coordinada por laboratorios de distintas áreas de todo el mundo [1].

Álvarez y Orallo [1] indicaron que los resultados experimentales sugieren la posible actividad anticancerígena de diversos compuestos naturales, unido a la estimación de que más del 70 % de los cánceres pueden deberse a la dieta, este hecho ha generado un creciente interés en los estudios epidemiológicos que examinan la relación entre los alimentos y la incidencia del cáncer.

Willett [2] resalta que su etiología es multifactorial y se ha descrito que algunos elementos de la alimentación, pueden influir en la probabilidad de su ocurrencia. En este sentido, los antioxidantes han ganado importancia por su posibilidad de disminuir el riesgo de aparición de la patología. Al respecto, D'Archivio, et al. [3] indican que la ingesta de los polifenoles mediante la dieta han llamado la atención debido a su capacidad para actuar como agentes quimiopreventivos y quimioterapéuticos altamente efectivos. De hecho, se sugiere que son capaces de afectar el proceso general de carcinogénesis, ya sea por limitación de la sobreexpresión de enzimas prooxidantes, por inhibición de genes objetivo implicados en la proliferación celular o por inducir apoptosis. Resulta oportuno acotar que diversos estudios han mostrado que después del consumo de chocolate, tanto el contenido de flavanoles en plasma como la capacidad antioxidante total, aumentan.

Quiñones y colaboradores [4] en su investigación encontraron que los efectos de los polifenoles son fundamentalmente consecuencia de sus propiedades antioxidantes. Estos compuestos presentaron efectos vasodilatadores, son capaces además de mejorar el perfil lipídico y atenúan la oxidación de las lipoproteínas de baja densidad (LDL), presentando claros efectos antiinflamatorios, además son capaces de modular los procesos de apoptosis en el endotelio vascular.

En su investigación Maskarinec [5] destacó que aunque las procianidinas han sido evaluadas en sistemas experimentales, para una variedad potencial de efectos anticancerígenos que incluyen inhibición de proliferación de células de cáncer de mama, actividad antioxidante local en el tracto gastrointestinal, regulación de las vías de transducción de señales, supresión de oncogenes, inducción de apoptosis, modulación de actividad de enzimas relacionadas con detoxificación, estimulación del sistema inmune, angiogénesis y regulación del metabolismo hormonal, la mayoría de estos mecanismos no han sido investigados en estudios con humanos.

Osakabe en su trabajo indicó que los polifenoles del cacao, catequinas y procianidinas han despertado el interés por su posible efecto sobre la salud cardiovascular [6]. Las catequinas del cacao muestran una alta biodisponibilidad, y aproximadamente el 25-30 % de catequinas ingeridas son detectables en la orina. Por otro lado, la ingestión de productos de cacao aumentó el

nivel de HDL. La regulación de HDL mostró un efecto antioxidante. Por lo tanto, los polifenoles del cacao pueden reducir el riesgo de enfermedad cardiovascular.

Gil [7] estandarizó una metodología analítica HPLC en fase reserva para la determinación simultánea de catequina, epicatequina, cafeína y teobromina en granos de cacaos colombianos provenientes de la región santandereana. Durante la etapa de validación, la metodología demostró ser precisa, lineal, reproducible y selectiva frente a los metabolitos primarios presentes en los granos de cacao, especialmente frente a las grasas. Estas características la hacen adecuada y confiable para el objetivo propuesto, permitiendo la cuantificación simultánea de los analitos catequinas, epicatequinas, cafeína y teobromina, solos o en mezcla, en muestras proveniente de todos los estadios de los procesos de preindustrialización del cacao.

Cartaya y Reynaldo [8] mostraron las principales características estructurales de los flavonoides y sus métodos de separación e identificación como la cromatografía líquida de alta resolución. Esta técnica (HPLC) puede ser usada para la separación, determinación cuantitativa e identificación de flavonoides, la cual muestra niveles de resolución y sensibilidad mucho mayor que la cromatografía de papel o de capa fina, por lo que es usada para chequear la homogeneidad de las muestras aisladas por otras técnicas.

Gutiérrez [9] destacó que el chocolate y los productos derivados del cacao se han reconocido como fuentes de compuestos fitoquímicos con potenciales efectos favorables a la salud. El chocolate está entre los alimentos concentrados en polifenoles, particularmente en flavonoides como procianidinas, catequinas y epicatequinas. Un grupo creciente de evidencias sugirió que el consumo regular de los productos del cacao o el uso de sus principios activos como agentes terapéuticos podrían influir favorablemente en la lucha contra las enfermedades cardiovasculares e incluso en otras patologías como el cáncer.

Además cabe destacar que en la última década, el chocolate ha sido objeto de numerosas investigaciones científicas que han aportado evidencia para afirmar que, por el tipo de grasa y los antioxidantes que contiene, puede ser incluido en una alimentación balanceada sin representar un riesgo para la salud e incluso, puede tener efectos benéficos en los procesos asociados con el estrés oxidativo [10]. Dentro de esta perspectiva, Arlorio *et al*. [11] exponen que en el grupo de polifenoles, se ha identificado a los flavonoides como los principales antioxidantes del cacao y el chocolate oscuro o amargo. El principal grupo de flavonoides presente en el chocolate es el de los flavanoles, el cual comprende estructuras monoméricas como (-)-epicatequina y (+)-catequina, además de sus formas diméricas, oligoméricas y poliméricas, entre las que destacan las procianidinas. Los flavonoides han sido identificados por su capacidad antioxidante y sus posibles implicaciones benéficas en la salud humana. A la luz de los antecedentes descritos, se destaca la importancia de la identificación y cuantificación de las +(-)catequinas y procianidinas B2 en almendras de cacao provenientes de la región central costera del país, después de haber sido sometidas al proceso de tostado, etapa determinante en la producción del chocolate, mediante la técnica de HPLC, dada su precisión. Esta investigación contribuye en la verificación de la calidad del cacao procedente de esa zona, corroborando la presencia de +(-) catequinas y procianidinas B2, incrementando de esta manera el valor agregado de este importante rubro de exportación.

2. Materiales y métodos

2.1. Reactivos y equipos

Reactivos

Procianidina B2, grado de pureza 90 %, Sigma Aldrich (USA), (+)-Catequina hidratada, grado de pureza 98 %, Sigma Aldrich (USA), Acetonitrilo, grado LC–MS, Fisher Scientific (Leicester, Reino Unido), Metanol, grado LC–MS, Fisher Scientific (Leicester, Reino Unido), Agua desionizada – sistema MilliQ®, Waters, Acetona, grado analítico, AppliChem PanReac, (Ilinois, USA), Ácido Fórmico al 98 %, LabKem, (Barcelona, España).

Equipo

Cromatógrafo Líquido modelo Agilent serie 1200, equipado con, Desgasificador modelo G1379B, Bomba cuaternaria modelo G1376A que cuenta con dos pistones conectados a los canales "A" y "B" para los disolventes acuosos y orgánicos respectivamente y un rango de presión de trabajo (0–400) bar, un Micro WPS modelo G1377A con un rango de trabajo de (0-40) μL equipada con dos bandejas para una capacidad de 54 viales cada una, un horno modelo G1316A y un detector DAD modelo G1315. Para las separación de los analitos se utilizo la Columna analítica: Agilent 5 TC–C18® de dimensiones (250 mm × 4,6 mm) con relleno de un tamaño de partícula de 5μm.

2.2. Muestra

Procedencia

Materia prima cacao criollo (almendras), provenientes de la comunidad de Cumboto productores de cacao Cumbe, genotipos del tipo 60 y 61. Previamente sometida a los procesos de fermentación y secado en el Central de Beneficio de Ocumare de La Costa.

Obtención del extracto polifenólico

Se tomaron como muestras de estudio almendras de cacao tostada tratadas a diferentes condiciones de temperatura, tiempo de tostado y la posición del horno en la que fueron sometidas al proceso de tostado en la Escuela de Chocolatería. Se tomó como referencia la optimización del método de extracción de Calderón *et al.* [12], el cual se llevó a cabo de la siguiente manera, las almendras fueron molidas con un mortero de manera uniforme para obtener un mejor contacto con los solventes de extracción, se pesaron (0,5000 ± 0,0001) g. La muestra una vez molida fue homogenizada a temperatura ambiente con (5,0 ± 0,5) mL de una mezcla (50; 50; 0,2) metanol–agua–ácido fórmico. Se agitó la mezcla durante 2 horas a temperatura ambiente y a una velocidad de agitación moderada, luego la mezcla se centrifugó durante 15 minutos a 4500 rpm a fin de retener la mayor cantidad de sólido posible, posteriormente se separó por gravedad el sobrenadante del sólido.

Los sobrenadantes se añadieron en balones de 50 mL y sobre los residuos se añadieron (5,0 ± 0,5) mL de una mezcla de acetona–agua–ácido acético (70; 30; 0,2) en un vaso de precipitado donde por una hora constante se agitó y se procedió con la centrifugación y separación por gravedad de la misma manera, obteniéndose un segundo sobrenadante que se combinó con el anterior en balones aforados de 50 mL, se llevaron hasta el aforo con una mezcla 50:50 de las dos soluciones extractivas (metanol–agua) y (acetona–agua). Luego de la preparación del extracto, fueron almacenados en una nevera para su posterior análisis cromatográfico, el procedimiento se repitió para cada una de las 5 muestras de cacao analizadas.

3. Discusión de resultados

3.1. Optimización de variables experimentales

Composición de la fase móvil

La fase móvil empleada para la separación de la mezcla de los analitos estudiados se obtuvo a través de un gradiente de concentración aumentando la composición del disolvente orgánico.

La programación del gradiente utilizado se inicia con una composición de fase móvil de 100 % (H_2O: 0,2 % acido fórmico) durante los dos primeros minutos, a partir de allí comienza a variar la composición de la fase móvil en el tiempo, a razón de 4,44 % Acetontrilo/min hasta alcanzar una composición final de la fase móvil (80 % acetonitrilo: 20 % agua) para un tiempo total de análisis de 20 minutos.

- *pH de la fase móvil*. La acidificación de la fase móvil, utilizando ácidos como acético, fórmico, y fosfórico, es una estrategia común con el fin de suprimir la ionización de los grupos hidroxilos para favorecer la forma no iónica de los flavonoles. Esto se realiza debido a que la forma molecular, se retiene más favorablemente en fase reversa mejorando la resolución y reproducibilidad de las características de retención [13, 14].
- *Elección del gradiente*. La elección del gradiente se basó en la polaridad que presentan

los compuestos estudiados. La (+)- catequina y procianidina B2 se caracterizan por la presencia de grupos 0H en su estructura molecular lo cual les otorga una naturaleza altamente polar, por ese motivo se hace necesario variar la composición de la fase móvil en el tiempo a fin de facilitar la separación de los analitos basándonos en sus distintas afinidades entre la fase móvil y el soporte cromatográfico.

Longitud de onda de trabajo (λ)

El equipo HPLC modelo Agilent 1200, posee un detector DAD (arreglo de diodos), con el cual se registró el espectro de cada soluto conforme eluye en la columna [15], se seleccionó una longitud de onda de trabajo con la cual se pudiera observar la aparición del espectro para la identificación de los compuestos con una alta sensibilidad a concentraciones bajas, preparadas a partir de los patrones madre de 100 mg/L, siendo así 280 nm la longitud de onda empleada en el estudio con una alta sensibilidad. Otras investigaciones realizadas para la separación de las especies de estudio, demuestran que la longitud de onda empleada en esta investigación es la más conveniente [16, 17, 18].

Flujo de la fase móvil

La velocidad de flujo es un parámetro que influye en la forma de los picos debido a que es inversamente proporcional a la cantidad de tiempo que el analito queda retenido en la columna analítica, es decir, que al tener un flujo alto, se tiene un tiempo de retención rápido y con un flujo bajo el tiempo de retención es más lento. En el caso de la separación de la mezcla de compuestos (+)- catequina y procianidina B2 se obtuvo con una fase móvil mayormente acuosa con gradiente de elución, lo cual generó una mayor presión en el sistema. Este hecho obliga a trabajar a flujos bajos para contrarrestar la sobre presión, dado que el sistema cromatográfico empleado está diseñado para operar a presiones por debajo de 400 bares, el flujo de trabajo seleccionado fue 0,5 mL/min. Klein [17] en su investigación coincide con el mismo flujo de fase móvil para la separación de la mezcla de los analitos en estudio.

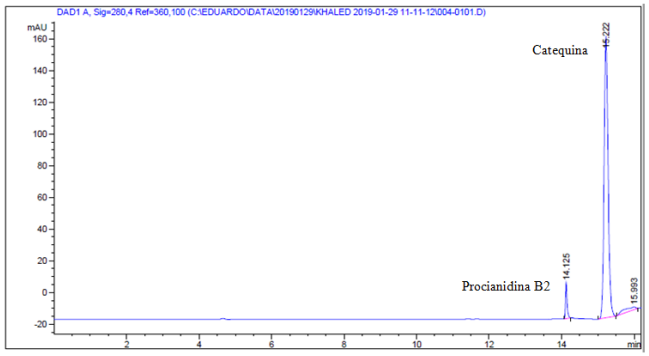


Figura 1: Cromatograma correspondiente a la separación de (+)- catequina y procianidina B2. Fase móvil (100 % H_2O + 0,2 % ácido fórmico) con gradiente de elución hasta un 80 % de acetonitrilo a razón de 4,44 % de acetonitrilo/min, columna Zorbax Agilent 5 TC, C18, 250×4.6 mm, 5μm, flujo 0,5 mL/min, longitud de onda de trabajo 280 nm, volumen de inyección 20μL y concentración 0,3 mg/L del patrón mezcla de ambos compuestos

Volumen de inyección

Se tomó como volumen de trabajo 20 μL como punto medio del rango de trabajo para este procedimiento experimental. La elección se basó en investigaciones previas que emplearon un sistema de separación similar [16, 18, 15]. La Tabla 1 recoge las condiciones instrumentales optimizadas y el cromatograma obtenido para la separación de (+)- catequina y procianidina B2 se muestra en la Figura 1.

3.2. Parámetros de calidad para la validación del método empleado para la separación de (+)- catequina y procianidina B2

A partir de las condiciones de operación establecidas en la Tabla 1, se procedió a la construcción de las curvas de calibración para (+)-catequina y procianidina B2, para ello se prepararon mezclas patrones de las dos especies estudiadas en concentraciones de 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 mg/L (ppm) diluidos en agua con 0,2 % de

Tabla 1: Parámetros instrumentales para la separación de la mezcla de (+)- catequina y procianidina B2

Parámetros	Valores
Flujo de trabajo	0,5 mL/min
Volumen de inyección	20 μL
Longitud de onda	280 nm
Columna cromatográfica	Zorbax Agilent 5 TC, C18, 250×4.6 mm, 5μm
Solventes para la fase móvil	A: 100 % H_2O + 0,2 ácido fórmico; B: 100 % acetonitrilo
Fase móvil (gradiente)	t (min): 0, 2, 20, 30; % B (adim): 0, 0, 80, 0

Tabla 2: Validación del método propuesto en la determinación de procianidina B2 y (+)- catequina utilizando soluciones patrones

Parámetros globales	Procianidina B2	(+)- Catequina
Ecuación	$y = 27{,}99x + 72{,}84$	$y = 2608{,}13x + 414{,}86$
R^2	0,9926	0,9849
Rango de trabajo (mg/L)	0,100 – 1,00	0,100 – 1,00
Desviación de la pendiente (S_m)	1,39	186,42
Desviación del intercepto (S_L)	0,84	113,09
Error típico ($S_{y,x}$)	0,97	130,23
Límite de detección (mg/L)	0,09	0,13
Límite de cuantificación (mg/L)	0,30	0,43

ácido fórmico. La señal del blanco fue determinada de forma gráfica tomando el intercepto de la ecuación de la recta, teniendo en cuenta que se filtraron cada uno de los patrones de la misma forma que se realizó en el acondicionamiento de las muestras reales, empleando membranas de disco Nylon (0,45 μm tamaño de poro, 47 mm de diámetro, Sigma Aldrich). Se inyectaron cada una de las concentraciones de los patrones mencionados anteriormente por duplicado a fin de ahorrar tiempo de análisis y solvente orgánico. Las áreas de pico obtenidas fueron similares para cada concentración de patrón inyectado.

El valor de determinación (R^2) y la ecuación para cada una de las especies estudiadas, muestran una buena correlación entre las concentraciones de patrones y áreas encontradas para ambos compuestos estudiados. Se procedió con el cálculo de la incertidumbre para, la pendiente e intercepto de la ecuación de la recta, el error típico y los limites de detección y cuantificación para cada uno de los compuestos, siguiendo el Procedimiento de Laboratorio de Servicio de Análisis e Investigación de Alimentos (LSAIA), para la validación del método del Manual de Calidad interno del laboratorio de la Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Ciudad Real, España. La Tabla 2 reporta los parámetros de validación del método correspondientes a cada compuesto.

Basados en los resultados de los parámetros globales que se obtuvieron, se puede resaltar lo siguiente, la ecuación de la recta en el caso de la (+)- catequina, la pendiente fue mayor que la de la procianidina B2, teniendo una mayor sensibilidad a los cambios de concentración que ésta última, con un buen ajuste al modelo de una línea recta con R^2 mayores a 0,98. Además, fue importante

obtener unos límites de detección bajo en el caso de cada compuesto, para obtener la curva a partir de concentraciones bajas de patrón, haciendo así que la cantidad de reactivo que se utilizada sea menor.

3.3. Determinación de (+)- catequina y procianidina B2 en muestras reales de cacao tostado

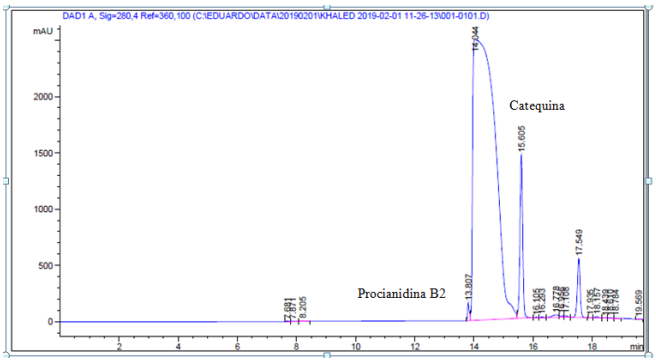


Figura 2: Cromatograma correspondiente al extracto 1 de almendra de cacao tostada a las condiciones: Fase móvil (100 % H_2O+0,2 % ácido fórmico) con gradiente de elución hasta un 80 % de acetonitrilo a razón de 4,44 % de acetonitrilo/min, columna Zorbax Agilent 5 TC, C18, 250×4.6 mm, 5μm, flujo 0,5mL/min, longitud de onda de trabajo 280 nm, volumen de inyección 20 μL

Para un total de cinco extractos preparados de muestras de almendras de cacao tostadas cada una tratada a diferentes condiciones de, temperatura, tiempo de tostado y posición de bandeja de horno, con los cromatogramas y las curvas de calibración de cada compuesto, se realizó el cálculo de las concentraciones de (+)- catequina y procianidina B2 en mg/g. La Tabla 3 presenta los resultados, además La Figura 2 muestra el cromatograma obtenido para una muestra real.

Los polifenoles (+)- catequinas y su dímero procianidina B2 se encuentran contenidos en la almendra de cacao tostada proveniente de Ocumare de la Costa, lo cual indica que aunque el cacao esté en condiciones: fresco, seco e incluso después de una etapa de tostado, los analitos determinados por la técnica instrumental propuesta pudieron ser identificados y cuantificados.

3.4. Comparación de los resultados obtenidos de (+)- catequina y procianidina B2 respecto a las condiciones del cacao

Las almendras de cacao son ricas en polifenoles (aproximadamente 15 % de peso seco) y alcaloides (hasta 4 %) y éstos contribuyen con el sabor y aroma del cacao. Los polifenoles confieren sensación de amargor y astringencia y contribuyen a los olores a verde y afrutado de las almendras, mientras que los alcaloides confieren amargor y están involucrados en la palatabilidad de los alimentos que los contienen [19].

Además cabe mencionar que Portillo, *et al*. [20] indican que un amplio número de moléculas agrupadas en familias, de las que sobresalen los esteres, alcoholes y ácidos que habrán de modificarse o aumentar su contenido con los tratamientos posteriores (Tabla 4), pero que desde esta etapa disminuyen la astringencia (disminución de polifenoles totales) y la tonalidad púrpura de las almendras (transformación y degradación de antocianinas), amargor (disminución de alcaloides) de las almendras, desarrollo de coloración marrón (presencia de quinonas). Incluso, algunos parámetros que se emplean a nivel industrial para evaluar el grado de fermentación son los contenidos de antocianinas y el color marrón.

Este efecto se le atribuye a que después de someter la almendra de cacao al tostado se producen compuestos derivados de las reacciones entre azúcares reductores y aminoácidos, conocidas comúnmente como las reacciones de Maillard o pardeamiento no enzimático [21]. En otros estudios se evidencia que el tostado es la etapa que tiene mayor influencia sobre el contenido de polifenoles totales de almendras de cacao [11].

Al comparar los resultados en el contenido de catequina mostrados en Tabla 3 con los reportados en la Tabla 5 se puede resaltar el efecto de la temperatura y de la condiciones de tostado debido a que en los clones de cacao: CCN51 e ICS 1 aumentó el contenido de catequina con respecto a las muestra que estaba sin tratar, lo cual se asemeja a los resultados de la Tabla 3, en donde la cantidad de catequina en los extractos: E1 y E5 que fueron sometidos a un proceso de tostado en un horno a: 110°C y 120 °C respectivamente,

Tabla 3: Concentraciones de (+)- catequina y procianidina B2 en almendras de cacao tostadas provenientes de Ocumare de la Costa

Extracto	Condiciones de la muestra			Concentración (mg/g)	
	Temperatura(°C)	Tiempo(min)	Posición	Procianidina B2	Catequina
E1	110	150	arriba	9,27 ± 1,54	1,75 ± 0,16
E2	100	120	medio	9,66 ± 0,29	1,52 ± 0,19
E3	120	150	abajo	11,44 ± 1,74	1,63 ± 0,06
E4	100	90	abajo	9,82 ± 1,29	1,59 ± 0,05
E5	120	150	arriba	9,42 ± 0,23	1,66 ± 0,05

Tabla 4: Distribución de las familias de moléculas y número de compuestos volátiles identificados en una muestra típica de cacao

Familias	Cacao fresco	Cacao seco	Cacao tostado
Aldehídos	8	12	11
Alcoholes	15	13	13
Ácidos	14	14	12
Cetonas	9	13	13
Ésteres	22	27	26
Hidrocarburos	3	7	3
Pirazinas	3	7	15
Misceláneos	3	5	3
Pirroles	1	4	4
Furanos	6	7	7
Azufres	1	1	2
Terpenos	3	4	3
Fenoles	**4**	**6**	**6**
Oxazoles	0	1	1
Totales	92	121	119

Fuente: Portillo *et al*.[20]

en una posición superior en la cual según Calderón y colaboradores [12] era aquella donde las almendras de cacao eran mayormente tostadas, durante un tiempo de 150 minutos, presentaron la mayor cantidad en el contenido de catequina con (1,66 y 1,75) mg/g respectivamente. En este caso donde todas las muestras fueron tratadas por un proceso de tostado, con la diferencia en posición de bandeja de horno, tiempo de tostado y temperatura de tostado se puede apreciar una diferencia poco significativa en la cantidad de catequina entre un extracto y otro.

Con respecto a las cantidades de catequina obtenidas en la investigación y reportada en la Tabla 3 se presenta un rango de concentración de (1,52–1,75) mg/g, las cuales son mayores a la cantidad de catequina que se encuentran en los clones de cacao tostado ICS 1, ICS 60, ICS 95, TSH 565 reportados en la Tabla 5, donde solamente el CCN 51 contiene mayor cantidad de catequina que los reportados en este estudio.

4. Conclusiones

La metodología analítica instrumental propuesta permitió la determinación de los polifenoles del tipo flavan-3-ol (+)- catequina y procianidina B2 utilizando la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Resolución, empleando un detector de arreglo de diodos. El método analítico para la extracción de los polifenoles, necesita de dos ciclos de extracción con mezclas de solventes acuoso-orgánico en medio ácido para asegurar la cuantificación de los compuestos estudiados en las almendras de cacao provenientes de Ocumare de la Costa, sometidas al proceso de tostado. Los límites de detección y cuantificación del método analítico son de 0,13 mg/L y 0,43 mg/L para (+)- catequina, respectivamente y 0,09 mg/L y 0,30 mg/L para procianidina B2, respectivamente.

Las concentraciones de procianidina B2 y (+)- catequina de las muestras reales analizadas, se encuentran en el rango de (9,27 ± 1,54 – 11,44 ± 1,74) mg/g y (1,52 ± 0,19 – 1,75 ± 0,16) mg/g en muestras reales de almendras de cacao sometidas al proceso de tostado, respectivamente. Las concentraciones de (+)- catequina y procianidina B2 en la almendra de cacao tostado utilizadas en esta investigación son altas con respecto a las concentraciones reportadas en la literatura a nivel

Tabla 5: Contenido de metabolitos fenólicos de cinco genotipos de cacao sometidos al proceso de tostado

Clon		Fenoles totales	Taninos condensados	Antocianidinas totales	Catequina	Epicatequina
CCN 51	Sin tratamiento	21,69 ± 0,51	32,61 ± 0,65	0,99 ± 0,01	1,25 ± 0,02	3,31 ± 0,17
	Tostado	20,60 ± 0,32	22,78 ± 0,86	0,82 ± 0,01	3,35 ± 0,05	3,12 ± 0,01
ICS 1	Sin tratamiento	35,36 ± 0,18	6,10 ± 0,66	1,26 ± 0,05	0,22 ± 0,03	10,20 ± 0,47
	Tostado	25,83 ± 0,99	35,76 ± 0,50	0,18 ± 0,01	1,35 ± 0,02	1,04 ± 0,09
ICS 60	Sin tratamiento	37,31 ± 1,79	46,92 ± 1,08	1,01 ± 0,02	0,22 ± 0,02	8,26 ± 0,02
	Tostado	42,79 ± 0,66	56,40 ± 0,89	0,99 ± 0,01	0,02 ± 0,00	2,14 ± 0,02
ICS 90	Sin tratamiento	22,80 ± 0,20	32,09 ± 1,02	0,59 ± 0,02	2,25 ± 0,10	7,26 ± 0,08
	Tostado	21,74 ± 0,18	20,79 ± 0,61	0,17 ± 0,00	0,25 ± 0,01	0,01 ± 0,00
TSH	Sin tratamiento	38,64 ± 1,92	77,24 ± 1,19	1,60 ± 0,02	0,53 ± 0,08	3,14 ± 0,05
	Tostado	41,77 ± 0,83	58,31 ± 1,16	0,40 ± 0,02	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00

internacional. Los compuestos (+)- catequina y procianidina B2 determinados en las almendras de cacao sometidas al proceso de tostado, presentan propiedades terapéuticas debido a su actividad antioxidante siendo así importantes en la prevención de enfermedades cardiovasculares y cáncer de acuerdo con la literatura revisada.

Reconocimiento

La presente Investigación fue reconocida por la Escuela de Ingeniería Química, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, Venezuela, con Mención Honorífica por sus aportes en la identificación y cuantificación de compuestos de valioso interés terapéutico como son la (+) -catequinas y Procianidinas B2, presentes en el Cacao Venezolano proveniente de la localidad de Ocumare de la Costa, estado Aragua, Venezuela, confiriéndole a este rubro de exportación alto valor agregado.

Agradecimientos

E. Lujano y L. Manganiello, agradecen al Departamento de Química Analítica y Tecnología de Alimentos de la Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas de la Universidad de Castilla la Mancha, Ciudad Real, España, por todo el apoyo brindado para la realización del presente trabajo, tanto en proveer los patrones puros para la identificación y cuantificación de los compuestos estudiados así como también brindar sus instalaciones y apoyo profesoral para la culminación del mismo.

5. Referencias

[1] E. Álvarez y F. Orallo. Actividad biológica de los flavonoides (I). acción frente al cáncer. *Revista Ámbito Farmacéutico*, 22(10):130–140, 2003.

[2] W. Willett. *Nutrición en salud y enfermedad*, chapter Dieta, Nutrición y prevención del cáncer, pages 1441–1452. Interamericana MGH, 2002.

[3] M. D'Archivio, C. Santangelo, B. Scazzocchio, R. Vari, C. Filesi, R. Masella, and C. Giovannini. Modulatory effects of polyphenols on apoptosis induction: relevance for cancer prevention. *Int. J. Mol. Sci.*, 9:213–228, 2008.

[4] M. Quiñones, M. Miguel, y A. Aleixandre. Los polifenoles, compuestos de origen natural con efectos saludables sobre el sistema cardiovascular. *Revista Nutrición Hospitalaria*, 27(1):76–89, 2012.

[5] G. Maskarinec. Cancer protective properties of cocoa: a review of the epidemiologic evidence. *Nutr. Cancer*, 61(5):573–579, 2009.

[6] N. Osakabe. Cacao polyphenols and aterosclerosis. *J. Clin. Biochen*, 37(3):67–72, 2005.

[7] J. Gil. Estabilidad y actividad antioxidante de catequinas presentes en cacaos colombianos durante los procesos de pre e industrialización. Trabajo de grado en MSc farmacéutica, Escuela de Farmacia, Universidad de Antioquia, Colombia, 2012.

[8] O. Cartaya y I. Reynaldo. Flavonoides: Características químicas y aplicaciones. *Cultivos Tropicales*, 22(2):5–14, 2001.

[9] B. Gutiérrez. Chocolate, polifenoles y protección a la salud. *Acta Farm. Bonaerense*, 21(2):149–152, 2002.

[10] M. Posada, V. Pineda, y A. Correal. El chocolate y la salud cardiovascular. *Revista Perspectivas en nutrición humana*, 4:99–111, 2001.

[11] M. Arlorio, M. Locatelli, F. Travaglia, J.D. Coïsson, E.D. Grosso, A. Minassi, G. Appendino, and A. Martelli. Roasting impact on the contents of clovamide (N-caffeoyl-L-DOPA) and the antioxidant activity of cocoa beans (Theobroma cacao L.). *Food Chemistry*, 106:967–975, 2008.

[12] R. Calderon, Y. Chauran, N. Mendoza, C. Vega,

J. Rojas, and L. Manganiello. Operating parameters more appropriate in the process of roasted cocoa almonas. *Revista Ingeniería UC*, 23(1):67–80, 2016.

[13] R. Watson. *Polyphenols in Plants: Isolation, Purification and Extract Preparation*. Elsevier Inc, 2014.

[14] F. Durán. Desarrollo y validación de una metodología analítica para la cuantificación de compuestos flavonoides y organozufrados en aros de cebolla, mediante DLLME–HPLC–UV. Trabajo de grado, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina, 2016.

[15] J. Yépez. Caracterización del contenido de polifenoles: catequina, epicatequina y procianidinas B1, B2 y C1; en cacao CC–51 de las principales zonas productoras del Ecuador. Trabajo de grado, Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador, 2017.

[16] C. Da-Silva, G. Aquino, M. Alves, G. Pereira, D. de Oliveira, M. Bordignon, and M. dos Santos. Rapid determination of flavonoids and phenolic acids in grape juices and wines by RP–HPLC/DAD: Method Validation and characterization of commercial products of the new Brazilian varieties of grape. *Food Chemistry*, 228:106–115, 2017.

[17] T. Klein, R. Longhini, and J. Palazzo. Development of an analytical method using reversed-phase HPLC-PDA for a semipurified extract of Paullinia cupana var. sorbilis (guaraná). *Talanta*, 88:502–506, 2012.

[18] Y. Cai, Y. Yu, G. Duan, and Y. Li. Study on infrared-assisted extraction coupled with high performance liquid chromatography (HPLC) for determination of catechin, epicatechin, and procyanidin B2 in grape seeds. *Food Chemistry*, 127:1872–1877, 2011.

[19] A. Aprotosoaie, S. Luca, and A. Miron. Flavor chemistry of cocoa and cocoa products–an overview. *Food Science and Food Safety*, 15:73–91, 2016.

[20] E. Portillo, M. Labarca, L. Grazziani, E. Cros, S. Assemat, F. Davrieux, R. Boulanger, y M.Marcano. Formación del aroma del cacao criollo (theobroma cacao l.) en función del tratamiento poscosecha en venezuela. *UDO Agrícola*, 9(2):458–468, 2009.

[21] T. Oliviero, E. Capuano, B. Cammerer, and V. Fogliano. Influence of roasting on the antioxidant activity and HMF formation of a cocoa bean model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(1):147–152, 2009.

[22] S. Zapata, A. Tamayo, y B. Rojano. Efecto del tostado sobre los metabolitos secundarios y la actividad antioxidante de clones de cacao colombiano. *Revista de la Facultad Nacional de Agronomía – Medellín*, 68(1):7497–7507, 2015.

Studies of the mechanical properties of concrete reinforced with sugar cane bagasse fibers

Belén María Paricaguán Morales*,[a], José Luis Muñoz Cuevas[b]

[a]*Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Naguanagua, Venezuela*
[b]*Centro de Investigaciones Montana, Valencia, Estado Carabobo, Venezuela*

Abstract.- The use of organic waste materials for the production of concrete mixtures reduces the amount of solid waste and decreases the amount of raw materials to be extracted, thus preserving non-renewable resources. With the possibility of using alternative materials to reinforce and improve physical and mechanical properties of concrete, the effect on the resistance to compression and bending of concrete mixtures was analyzed by the use of sugar cane bagasse fibers as Partial substitute of fine aggregate at a proportion of 2,5 % in volume, for this purpose, a group of these were used in their natural state while another group underwent treatment with polymethylmethacrylate (PMMA). A water/cement ratio of 0,48 was used; mixtures with untreated fibers were prepared at two average lengths (3-4 cm short size; 5-6 cm long size) whereas with the fibers treated with PMMA an average length of random size ≤ 4 cm was used. The results obtained showed a notable improvement in the compression resistance in terms of the use of long-sized fibers with a tendency very similar to a non-fiber concrete, whereas with respect to the modulus of rupture in beams was lower than that of concrete traditional, however, the fibers in the concrete showed an efficiency of reinforcement in ductile failure and bridges in the formation of cracks, with a capacity of resistance when a load of final fault was reached.

Keywords: sugarcane bagasse; reinforced concrete; polymethylmethacrylate; polyheed 1026; acetylation.

Estudio de las propiedades mecánicas del concreto reforzado con fibras de bagazo de caña de azúcar

Resumen.- La utilización de materiales de desechos orgánicos para la elaboración de mezclas de concreto permite reducir la cantidad de residuos sólidos, y disminuye la cantidad de materias primas a extraer, preservando así los recursos no renovables. Con la posibilidad de utilizar materiales alternativos para reforzar y mejorar propiedades físicas y mecánicas del concreto se analizó el efecto sobre la resistencia a compresión y flexión de mezclas de concreto mediante el uso de fibras de bagazo de caña de azúcar como sustituto parcial del agregado fino a una proporción de 2,5 % en volumen, para tal fin, un grupo de estas se utilizaron en su estado natural mientras que otro grupo fue sometido a tratamiento con polimetilmetacrilato (PMMA). Se usó una relación agua/cemento de 0,48; se prepararon las mezclas con fibras sin tratar a dos longitudes promedios (3-4 cm tamaño corto; 5-6 cm tamaño largo) mientras que con las fibras tratadas con PMMA se usó una longitud promedio de tamaño aleatorio ≤ 4 cm. Los resultados obtenidos evidencian una mejoría notable en la resistencia a compresión en cuanto al uso de las fibras de tamaño largo con tendencia muy similar a un concreto sin fibras, mientras que con respecto al módulo de ruptura en vigas fue menor a las del concreto tradicional, sin embargo, las fibras en el concreto mostraron una eficiencia de refuerzo en falla dúctil y puentes en la formación de grietas, con una capacidad de resistencia cuando se alcanzó una carga de falla final.

Palabras clave: bagazo de caña de azúcar; concreto reforzado; polimetilmetacrilato; polyheed 1026; acetilación.

Recibido: 22 de enero, 2019.
Aceptado: 26 de julio de 2019.

1. Introducción

A nivel mundial el concreto elaborado a base de cemento Pórtland es uno de los compuestos más versátiles en la construcción, pero existe la necesidad de modificar sus propiedades, tales como la resistencia a la tracción, dureza, ductilidad y durabilidad para aplicaciones más específicas. La

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*belenparicaguan@gmail.com (B.M. Paricaguán)

utilización de materiales reciclados obtenidos de la naturaleza (material orgánico) para la elaboración de mezclas de concreto permite reducir la cantidad de residuos, y a la vez disminuye la cantidad de materias primas a extraer, preservando así los recursos no renovables. Por este motivo y debido al acelerado crecimiento industrial, resulta de gran importancia e interés conocer los estudios realizados sobre este tipo de materiales, y 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 respectos a otros.

En este orden de ideas, Osorio *et al*. [1], estudiaron la influencia del tamaño y de la adición de fibras expresadas en porcentaje del peso total, en la resistencia a compresión y en la densidad del material en la elaboración de concreto. Prepararon concreto (muestras patrón) y un compuesto concreto y de fibras de bagazo de caña de tamaño aleatorio, retenidas por un tamiz N° 6 entre el 0,5 y 2,5 % de fibras en relación al peso total del agregado grueso. Los resultados obtenidos de los ensayos arrojaron que el compuesto con bagazo presentó una resistencia a compresión a los 14 días de fraguado entre 8,6 y 16,88 MPa, y una reducción de la densidad entre 141 y 336 kg/m^3, comparado con la de un concreto patrón de densidad promedia de 2400 kg/m^3, aspecto importante para la consideración de cargas muertas por peso propio en estructuras.

Por otro lado, Sheikh y colaboradores [2] determinaron las fuerzas de compresión y de tensión entre una mezcla control de concreto y mezclas de concreto reforzadas con fibras de caña de azúcar. Además, el porcentaje en volumen de fibras de caña de azúcar utilizada fue de 0,5 %, 1,0 % y 1,5 %. La resistencia a compresión se determinó a los 7 y 28 días después de realizar la prueba de curado, mientras que la prueba de tracción de las mezclas de concreto con las relaciones de fibra de caña de azúcar utilizadas se analizó a los 28 días de curado. El resultado de la prueba mostró que el valor óptimo de aditivos de caña de azúcar es de 0,5 %, ya que para este porcentaje se obtuvo el valor de la resistencia a la compresión más cercano a la mezcla control del concreto, mientras que el valor de la resistencia a la tracción es más alto que el obtenido para la mezcla control, observando además que la sincronización del concreto al agrietamiento se vuelve más lenta. Por lo tanto, el uso de fibra de caña de azúcar adecuada para la adición no supera a 0,5 % de la mezcla de concreto.

Las fibras naturales pueden constituir una posibilidad de uso para modificar las propiedades del hormigón en los países en desarrollo, ya que están disponibles en grandes cantidades y representan una fuente renovable continua. No obstante, estas fibras son afectadas principalmente por la alcalinidad de la matriz cementante del concreto, haciendo que su durabilidad dependa de la protección que tengan las fibras. Asimismo, dependiendo del grado de polimerización de los componentes de las fibras existirá un mayor o menor grado de solubilidad en el medio acuoso o alcalino lo cual puede provocar pérdida de la resistencia mecánica por descomposición cuando son empleadas como refuerzo [3, 4]. La región central de las fibras es responsable de la gran incidencia de los poros permeables en las fibras, ya que absorben una elevada cantidad de agua [3].

Vijay y Arivalagan [5] estudiaron las fibras de sisal, el subproducto de residuos de material industrial se ha incorporado en el concreto estructural porque contribuye a reducir el uso de los recursos naturales. Estos estudios de investigación mostraron un aumento en la resistencia a flexión del concreto reforzado con fibras de sisal con una ganancia hasta un 2 % y también mostró efectos de interacción sinérgica debido a las combinaciones de cenizas de bagazo de caña de azúcar (SBCA), en comparación con el concreto convencional (sin SBCA y fibra de sisal). La presencia de fibras de sisal en el concreto se mostró en falla dúctil con múltiples divisiones y puentes en la formación de grietas, cuando se alcanzó una carga de falla final.

Sudhakar y Babu [6]. Enfatizan que existe un aumento del 2,3 % en la resistencia a la compresión del concreto reforzado con fibra de sisal cuando se compara con el concreto de mezcla normal. Asimismo, en la resistencia a la flexión del concreto

se obtiene un valor de 9,18 % en la adición de fibra de sisal en la mezcla de concreto.

Esta investigación va de la mano con el desarrollo sostenible y la posibilidad de utilizar materiales alternativos de construcción, que permitan reducir la extracción y el uso de materiales convencionales, asimismo, estudia las propiedades mecánicas del concreto (cilindros y vigas) reforzados con fibras de bagazo de caña de azúcar mediante ensayos destructivos y no destructivos y se inicia la búsqueda de posibles sustitutos que le proporcionen al concreto las mismas propiedades tan favorables que le otorgan los materiales convencionales.

2. Materiales y métodos

2.1. Material

Las fibras de bagazo de Caña de azúcar, son procedentes del *Central Azucarero el Palmar* San Mateo, Edo Aragua, Venezuela, las muestras se depositaron en bolsas plásticas a 5 °C para evitar la proliferación de microorganismos que degradasen el material.

Las fibras de bagazo de caña de azúcar sin tratar se cortaron en dos tamaños, corto (c), con un tamaño entre 3 y 4 cm y largo (l) con un tamaño entre 5 y 6 cm, y las fibras que fueron tratadas químicamente con el proceso de acetilación y luego impregnadas con polimetilmetacrilato presentaron una vez cortadas, un tamaño cuyas dimensiones son cortas con una longitud menor o igual a cuatro centímetros.

2.2. Acetilación de las fibras caña de azúcar y tratamiento con polimetilmetacrilato (PMMA)

Las fibras de bagazo de caña de azúcar son producto de reciclaje, tienen carácter polar, absorben grandes cantidades de agua, contienen impurezas, polvo, microorganismos y estuvieron expuestas a procesos mecánicos. En aras de minimizar su deterioro dentro de la matriz cementante se recurrió a un tratamiento que consistió en limpieza, acetilación y polimerización con PMMA, [7, 8], además, la concentración de la solución de NaOH, el tiempo de tratamiento y la temperatura son parámetros esenciales para evitar disminuir la resistencia de las fibras.

Es necesario resaltar que este procedimiento inicialmente se realizó en las fibras de coco contemplado en las investigaciones “contribución al estudio del comportamiento mecánico y fisicoquímico del concreto reforzado con fibras naturales de coco y bagazo de caña de azúcar para su uso en construcción” [9] y “efecto de las fibras de coco sobre la resistencia a la flexión de mezclas de hormigón” [10]. Por lo tanto, al obtener extraordinarios resultados en las fibras de coco, fue aplicada la misma metodología para las fibras de bagazo de caña de azúcar.

2.3. Dosificación de las fibras

Para la dosificación de las fibras se prepararon mezclas tomando en consideración (0 y 2,5) % de fibras respectivamente con adición de fibras como reemplazo en parte del agregado fino. El porcentaje y tamaño de las fibras fueron definidos así, ya que fueronlos que mejores resultados han dado en estudios con otras fibras [1, 3, 4, 5, 6]. Se elaboraron mezclas donde permanecieron constantes la cantidad de cemento, grava y la relación agua/cemento (a/c=0,48), variando únicamente la cantidad de agregado fino representado por las fibras de bagazo tal como se observa en la Tabla 1. Se caracterizaron las mezclas en estado fresco y endurecido, todas las muestras se ensayaron a los 7, 14, 28, 60 y 128 días, excepto las vigas que fueron ensayadas a 28 días de curado.

Tabla 1: Componentes de la mezcla patrón y la mezcla reforzada con fibras de bagazo con y sin tratamiento para todas las distribuciones de tamaño corto, largo y aleatorio [10].

Componentes	Mezcla	
	Patrón	2,5 %
Cemento (kg)	60	60
Agua (L)	27	27
Grava (kg)	135	135
Arena (kg)	135	134
Fibra de bagazo (kg)	0	1,5
Polyheed 1026 (L)	0,33	0,33

2.4. *Caracterización de las mezclas en estado fresco y endurecido*

Debido a que en estado fresco la mezcla se hizo menos trabajable al incorporar las fibras de bagazo de caña de azúcar, fue necesario añadir un aditivo químico llamado polyheed 1026, aumentando notablemente la manejabilidad de la mezcla.

Los cilindros fueron elaborados de acuerdo a lo establecido en la Norma Venezolana Covenin 344:2002 [11], la caracterización de la mezcla de concreto en estado fresco se realizó determinando la fluidez y/o la trabajabilidad, a través, del ensayo del *Cono de Abrams* según lo estipulado en la Norma Venezolana Covenin 339:2003 [12], mientras que el proceso de curado de las probetas cilíndricas, se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en las Normas Venezolanas Covenin 338:2002 [13] y Covenin 340:2004 [14].

Por otro lado, la elaboración de vigas se realizó siguiendo el procedimiento de la Norma Venezolana Covenin 342:1979 [15]. Asimismo, con el fin de que no ocurrieran cambios en la metodología de mezclado, se prepararon en conjunto la mezcla "Patrón" con cada una de las mezclas que contienen fibras de bagazo de caña de azúcar.

2.5. *Ensayos*

Los estudios mecánicos realizados a los cilindros consistieron en ensayos de compresión para determinar la resistencia, para lo cual se evaluaron a las edades de 7, 14, 28, 60 y 128 días.

El equipo que se utilizó para los ensayos fue una Prensa Hidráulica con indicador de carga, Marca *Baldwin*, Modelo *Universal* con una capacidad máxima de 200 toneladas. Los ensayos por compresión se realizaron de acuerdo al procedimiento descrito en la Norma Venezolana Covenin 338:2002 [13].

El equipo que se utilizó para los ensayos para determinación de la resistencia a tracción por flexión en las vigas fue una Prensa Hidráulica con indicador de carga, marca *Baldwin*, Modelo *Universal* con una capacidad máxima de 30 toneladas. Para las vigas fabricadas con cada mezcla se determinó la resistencia a la flexión, según la Norma Venezolana Covenin 342:1979 [15]. Se ensayaron por triplicado cilindros y vigas tanto para la mezcla patrón como para las mezclas reforzadas con fibra de bagazo de caña de azúcar con y sin tratamiento, para las proporciones volumétricas estudiadas y las distribuciones de tamaño corto, largo y tamaño aleatorio.

2.6. *Análisis estadístico*

Los datos obtenidos fueron sometidos a un análisis de varianza ANOVA, para determinar el efecto de las dosis o concentraciones de las fibras incluida. Para el análisis se empleó el software libre R-Plus.

3. Resultados y discusión

3.1. *Resistencia a compresión para cilindros de concreto reforzado con fibras de bagazo de caña de azúcar, tamaño corto, a una concentración 2,5 % en volumen*

En la Figura 1 se observa que para los cilindros reforzados con fibras de bagazo de caña de azúcar para un tamaño corto, sin tratamiento y a una concentración en volumen de 2,5 % como sustitución en parte del agregado fino, ensayados a los 7 días de curado, la resistencia se redujo a 8,72 MPa con respecto a los cilindros elaborados sin fibras mezcla patrón que proporcionaron una resistencia de 34,32 MPa y se aprecia en la Tabla 2, estando por encima la resistencia de los cilindro sin adición de fibras. Sin embargo, esta resistencia menor, es debido a que el exceso de agua absorbida genera un sustancial incremento de volumen en las fibras, asimismo, la degradación que sufren las fibras natural debida al ataque químico que le produce los elementos alcalinos contenidos en el cemento y las irregularidad del tamaño de las fibras. Al endurecer el concreto y secarse las fibras, éstas se contraen con la consiguiente pérdida de adherencia entre la fibra y la matriz, originando que la resistencia a flexión y tensión del concreto se vean afectadas.

Asimismo, en la Figura 2 se observa que en el caso de las fibras no tratadas con un agente protector debido a que presentan porosidad y por ser higroscópicas, el medio alcalino propio

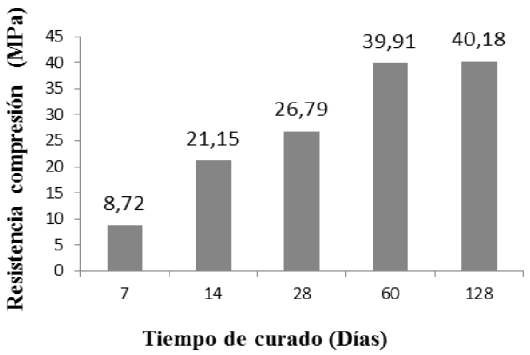


Figura 1: Ensayos resistencia a la compresión de cilindros reforzados con fibras de caña de azúcar con un porcentaje en volumen 2,5 % tamaño corto.

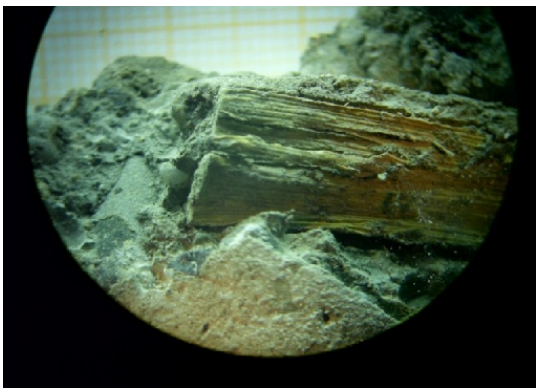


Figura 2: Mezclas de concreto reforzado con fibras de bagazo de caña de tamaño corto presentando mala adherencia.

Tabla 2: Resultados de ensayos de la resistencia a la compresión de mezcla de concreto patrón [10].

	Tiempo de curado (días)				
	7	14	28	60	128
Resistencia a la compresión (MPa)	34,32	37,09	40,08	41,27	43,35

de la matriz de concreto afectó su función, comprometiendo su resistencia y durabilidad. Esto concuerda con lo acotado por Ramakrishna y Sundararajan [16] las fibras sin tratamiento químico, la alcalinidad del agua en los poros del concreto disuelve a la lignina y hemicelulosa y rompe los enlaces entre las microceldas por lo que las fibras se fragmentan perdiendo la capacidad de reforzar al concreto.

Así también, las microceldas se llenan de hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$ y las fibras pierden su flexibilidad. De igual manera ya estas fibras fueron sometidas a un proceso mecánico previo para extraer el azúcar por lo que la durabilidad de la misma se ve comprometida sin un agente protector. No obstante, las fibras evitan el colapso del material en comparación al material sin refuerzo que falla de forma frágil al alcanzar la carga de ruptura.

Sin embargo, a partir de los 28 días la resistencia comenzó a elevarse observándose una tendencia similar a la mezcla patrón tal como se observa en la Tabla 2 a los 128 días de curado. Cabe considerar, por otra parte, que los valores de resistencia a compresión obtenidos cumplen con los valores estándares o comerciales para concretos de moderadas resistencias según lo expresado por Porrero *et al*. [17] los cuales se encuentran en un rango de 21 y 30 MPa para un tiempo de curado de 28 días.

Asimismo, Bilba *et al*. [18] enfatizan que el efecto de mezclar el bagazo entero crudo con el cemento comercial retrasa los tiempos de fraguado y disminuye la temperatura máxima de hidratación. Esto puede tener un gran interés por los materiales de construcción al ofrecer una buena temperatura, ya que el nuevo material se vuelve menos expansivo en la masa. Los principales compuestos botánicos que tienen un impacto negativo en el entorno son los azúcares solubles en agua, la hemicelulosa y la lignina.

3.2. Resistencia a compresión para cilindros de concreto reforzado con fibras de bagazo de caña de azúcar tamaño largo a una concentración 2,5 % en volumen

Se observa en la Figura 3 que los cilindros reforzados con fibras de bagazo de caña de azúcar para un tamaño largo sin tratamiento y una concentración en volumen de 2,5 % como sustitución en parte del agregado fino, ensayados a los 7 días de curado, arrojaron un valor de resistencia de 21,03 MPa, lo que se considera un resultado satisfactorio en comparación con la mezcla con adición de fibras tamaño corto sin tratamiento.

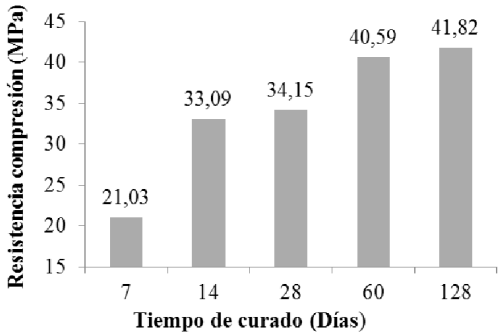


Figura 3: Ensayos resistencia a la compresión de cilindros reforzados con fibras de caña de azúcar con un porcentaje en volumen 2,5 % tamaño largo.

De igual manera a los 28 días de curado la resistencia aumentó, sin embargo, a los 128 días la resistencia comenzó a mostrar variaciones poco significativas con una tendencia similar a la mezcla patrón, mientras que la adherencia mejoró por tratarse de fibras largas lo que genera el incremento de la resistencia, en la Figura 4 se observa una mejor unión entre las fibras y la matriz cementicia si se compara con las fibras mostradas en la Figura 2 que son de tamaño corto y sin tratamiento.

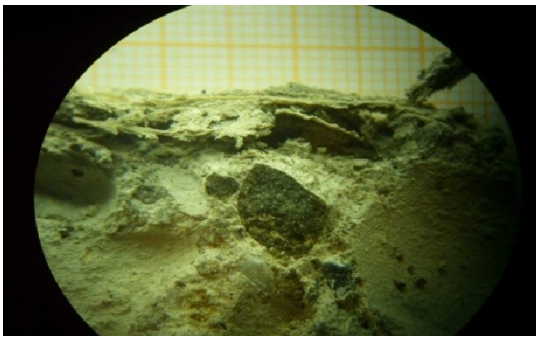


Figura 4: Mezclas de concreto reforzado con fibras de bagazo de caña tamaño largo sin tratamiento presentando mejor adherencia.

3.3. Resistencia a compresión para cilindros de concreto reforzado con fibras tratadas tamaño aleatorio de bagazo de caña de azúcar a una concentración 2,5 % en volumen

En la Figura 5 se observa que para las mezclas reforzadas con fibras de bagazo de caña de azúcar tratada con Polimetilmetacrilato (PMMA) a una concentración de 2,5 % en volumen, como sustitución en parte del agregado fino, la resistencia obtenida a los 7 días fue de 22,44 MPa siendo ligeramente superior sí se compara con la obtenida para las mezclas reforzadas con fibras de tamaño largo sin tratamiento 21,03 MPa, esto es debido a que las fibras estaban recubiertas con PMMA que repele al agua protegiéndolas de la alcalinidad propia de la matriz cementante, además de incrementar la rugosidad de la superficie de la fibra que provoca un aumento en el anclaje mecánico.

Estos resultados concuerdan con Brown *et al*. [19] indicando que luego del tratamiento los microporos en la superficie de las fibras llegan a ser visibles y esto puede ocurrir debido a la lixiviación de la capa cerosa fuera de la cutícula, lo que aumenta la aspereza de la fibra, y facilita la unión mecánica en la interfase matriz concreto.

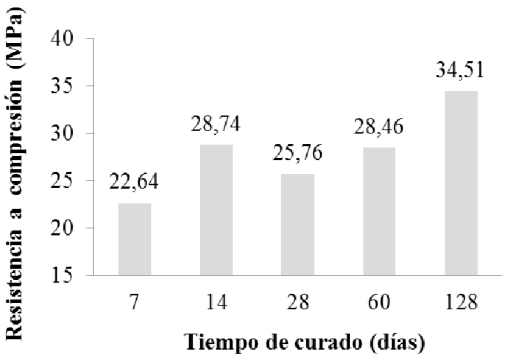


Figura 5: Ensayos resistencia a la compresión de cilindros reforzados con fibras de caña de azúcar con un porcentaje en volumen 2,5 % de fibra tratada y distribución aleatoria para un tamaño corto.

Sin embargo, a partir de los 28 días la resistencia es inferior si se compara con las mezclas reforzadas con fibras de bagazo de caña de azúcar tamaño largo, ya que la resistencia obtenida para los 28, 60 y 128 días fue de 34,51; 40,59; 41,82 MPa, respectivamente, mientras que para las mezclas de concreto con fibras tratadas fue de 29.76; 34.51; 40,1 MPa, para las mismas edades de ensayo, esto se debió a que los materiales compuestos con fibras tratadas contienen vacíos ya que la impregnación incompleta de las fibras con el PMMA, produjo puntos débiles en el material, lo cual no es favorable a alta concentración de esfuerzos que favorecen la

propagación de grietas originando la disminución de la resistencia tal como se aprecia en la Figura 6.

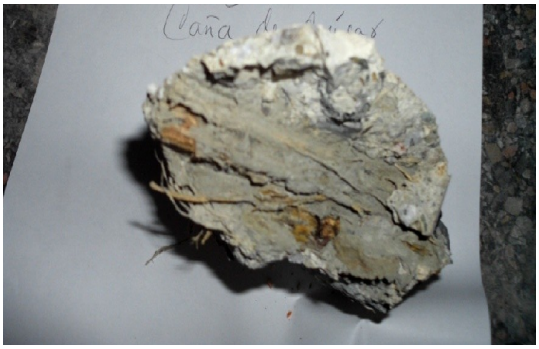


Figura 6: Impregnación incompleta de las fibras de bagazo de caña de azúcar con el PMMA.

Los resultados obtenidos en esta investigación concuerdan con Osorio et al. [1]. Se observó además, que la adherencia de las fibras a la matriz del concreto era aceptable en aquellos perímetros, donde las fibras son uniformes, sin embargo, se presentan esparcimiento entre la fibra y la matriz de concreto, debido a la ausencia de áridos finos, a la irregularidad de la longitud y posiblemente a la degradación que sufre la fibra natural, debido al ataque químico que le producen los elementos alcalinos contenidos en el cemento pese al tratamiento realizado; lo anterior puede generar una menor resistencia en el concreto fibroreforzado, debido a que estos espacio disminuyen la compacidad en el concreto.

3.4. Resistencia a compresión para todos los cilindros reforzados con fibras de bagazo de caña de azúcar tamaño corto, largo y aleatorio con y sin tratamiento a una concentración 2,5 % en volumen

Los resultados obtenidos al ensayar los cilindros reforzados con fibras de bagazo de caña de azúcar como sustitución parcial del agregado fino, para todas las edades y su relación con el tamaño, con y sin tratamiento, son mostrados en la Figura 7 en la cual se observa una disminución de la resistencia para todos los tamaños cortos y largos para fibras sin tratamiento y tamaño aleatorio para fibras tratadas, al compararse con la mezcla patrón sin fibras.

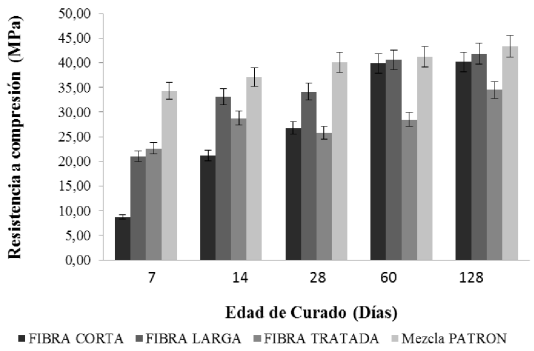


Figura 7: Ensayos resistencia a la compresión de cilindros reforzados con fibras de caña de azúcar con un porcentaje en volumen 2,5 % de fibras con y sin tratamiento de distinto tamaño.

Sin embargo, al cabo de los 128 días de curado los resultados muestran una resistencia similar por lo que, las mezclas con fibras de bagazo de caña de azúcar pueden ser recomendadas para su uso en construcción. No obstante, a edades tempranas la resistencia se ve comprometida.

Nótese que a los 60 días de curado la resistencia obtenida para la mezcla sin fibra denominada mezcla patrón iguala la resistencia a compresión de la mezcla con fibra corta (40,11 MPa.)

Estos resultados concuerdan con Osorio *et al*. [1] al señalar que las fibras de bagazo de caña utilizada en la elaboración del concreto reforzado para ser evaluadas a compresión, le imparten propiedades mecánicas importantes al compuesto, principalmente las probetas con adiciones de fibras entre el 0,5 y 2,5 % en relación al peso total del agregado grueso, y cuyas fibras tengan longitudes entre 15 y 25 mm retenidas en el tamiz N°6, las cuales alcanzan valores de resistencia a compresión a los 14 días de fraguado entre 8,6 y 16,88 MPa., estando por encima de los cilindros sin adición de fibras, es decir, la mezcla patrón.

De igual forma Olutoge *et al*. [20], en su investigación afirman que los resultados muestran que el concreto simple (0 % en volumen de fibra) tenía la mayor resistencia a la compresión de 22,32 MPa a los 7 días, 26,82 MPa a los 14 días, 31,12 a los 21 días y 36,20 a los 28 días. Esto implica que las resistencias a la compresión del hormigón aumentan a medida que aumenta el número de

días. Además, cuanto más aumenta el volumen de fibra en el hormigón, menor es la resistencia a la compresión del hormigón. Hubo una gran reducción en la resistencia a la compresión del concreto cuando el volumen de fibra de bagazo de la caña de azúcar aumentó de 0 % a 0,5 % y también una resistencia considerable en el concreto al aumentar el volumen de fibra a 0,75 %; 1,0 % y 1,25 %. Esto sugiere que el aumento en el volumen de las fibras de bagazo de caña de azúcar en el concreto tiene poco efecto sobre la resistencia a la compresión del concreto.

El uso de fibras orgánicas provenientes de bagazo de caña de azúcar, podría satisfacer la necesidad de encontrar y aplicar materiales de construcción con tecnologías sustentables. Es cierto que con el uso de estas fibras la resistencia disminuye un poco cuando se compara con la mezcla control o patrón sin fibras, pero todo dependerá de las exigencias del material a preparar. El uso de ellas permitirá construir materiales más flexibles disminuyendo la presencia de microfisuras y macrofisuras y desde el punto de vista ambientalista se le brinda un valor agregado a un desecho.

3.5. Peso de los cilindros saturados con superficie seca

En la Figura 8 se observa que la pérdida de peso de los cilindros de concreto reforzado con fibras de bagazo de caña de azúcar fue máxima en aquellas que estuvieron tratadas y secadas en horno a 100 °C, debido a que con el secado se elimina mayor cantidad de agua y con el tratamiento alcalino se diluyó parte de los componentes de las fibras, lo cual fue observado cuando fueron sometidas al proceso de acetilación en donde el agua de lavado tomó una coloración bastante marrón eliminando ceras e impurezas naturales y artificiales.

También, se observa que el peso de los cilindros con fibras tratadas es menor en comparación con las fibras no tratadas, debido a que se incrementa el área superficial eficaz disponible y disminuye el peso de las fibras.

La tenacidad es la energía total absorbida para romper un espécimen de concreto a la flexión. Esta propiedad se ha visto incrementada con la adición de fibras ya que en las zonas de microgrietas al

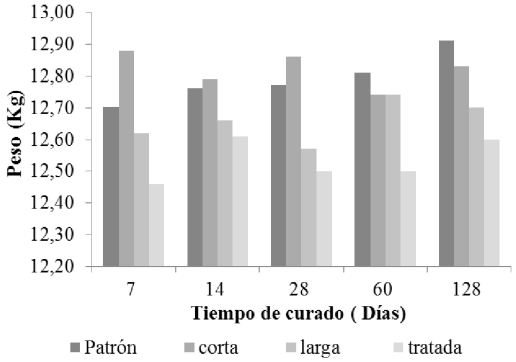


Figura 8: Peso de los cilindros reforzados con bagazo de caña de azúcar.

momento de aplicar una carga las fibras evitan que se rompa o disgregue el material. Las fibras de bagazo de caña de azúcar lograron mantener unidos los cilindros y vigas, por lo que le aportaron durabilidad a las mezclas de concreto provocando ventajosamente la disminución de las fisuras tanto en estado fresco como endurecido. En la Figura 9 se observan cilindros ensayados a los cuales se les determinó la resistencia a compresión mostrando comportamiento similar a los que experimentó la mezcla patrón, soportando la carga sin llegar a la fractura.

Figura 9: Concreto reforzado con fibras experimentando buena tenacidad.

3.6. Análisis estadístico para cilindros reforzados con fibras de bagazo de caña de azúcar

Para las fibras de caña de azúcar se consideró solo la concentración en volumen 2,5 % como sustitución en parte del agregado fino, se analizó el efecto del tamaño de la fibra respecto a la

mezcla patrón que no contiene fibras. En este caso se observó que las fibras de bagazo de caña de azúcar no se adhieren fácilmente a la mezcla requiriendo más tiempo para que ocurra este proceso, de acuerdo al análisis de varianza se obtuvo que a partir de los 28 días de curado es que se obtiene una mezcla parecida a la mezcla patrón, encontrándose que a una concentración en volumen de 2,5 % tamaño largo produce una alta resistencia, sin embargo, al transcurrir los días de curado las mismas comienzan a perder resistencia y dejan de comportarse como la mezcla patrón.

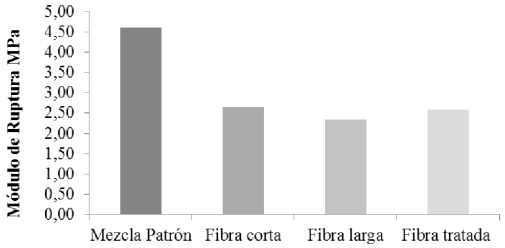


Figura 10: Resistencia de vigas reforzadas con las fibras de bagazo de caña de azúcar medida a los 28 días de curado.

3.7. Estudio de las Vigas reforzadas con las fibras de bagazo de caña de azúcar a una concentración en volumen 2,5 %

El concreto es un material frágil y de baja resistencia a flexo tracción, debido a su falta de capacidad para soportar deformaciones, en este sentido se analizó la resistencia a la flexión de las vigas cuando son preparadas con mezclas reforzadas con fibras de bagazo de caña de azúcar como sustitución en parte del agregado fino.

En cuanto a los valores de la resistencia de vigas reforzadas y su relación con el tamaño, con y sin tratamiento realizado a las fibras, son mostrados en la Figura 10 donde se observó una disminución en el módulo de ruptura para todo los tamaños corto, largo y aleatorio de fibras con y sin tratamiento al compararse con la mezcla patrón. La resistencia más baja obtenida fue 2,38 MPa para las mezclas reforzadas con fibras tamaño largo sin tratamiento al compararse con la mezcla patrón, cuya resistencia fue 4,63 MPa, esto se debió a que las vigas reforzadas presentaron falta de capacidad para soportar deformaciones.

Esto implica que hubo una deficiente adherencia en algunos sitios de la viga existiendo puntos débiles entre las fibras y la matriz cementante, además, como no estaban tratadas químicamente mediante el proceso de acetilación y recubierta con PMMA, es posible que la absorción de humedad de las fibras haya perjudicado los valores tan bajos de resistencia a flexión. Estos resultados concuerdan con Águila y Sosa, [21] quienes usaron cenizas de caña de azúcar y las muestras contentivas de ceniza de bagazo de caña no mostraron posibilidades de ser empleadas como material puzolánico, sin embargo, en el análisis de su composición química se pudo apreciar que se presentaron en el material altos contenidos de humedad con un 10,72 % lo que pudo afectar la resistencia.

A pesar de que no se obtuvieron buenos resultados en el módulo de ruptura al comparase con la mezcla patrón, y las propiedades mecánicas se vieron comprometidas, en la inspección visual se logró ver que la adición de fibras al concreto disminuyó el agrietamiento del concreto en su estado endurecido y cuando el especimen fue ensayado éste permanecio unido, no hubo desprendimiento ni disgregación, debido a que las fibras sirvieron como unión entre las partes y le proporcionó a la viga mayor flexibilidad.

Es de mucha importancia acotar que las fibras contenidas en las vigas, controlan las microfisuras que se pueden originar durante las primeras 24 horas y detienen su desarrollo a macrofisuras, evitando, que la estructura donde es usada este tipo de mezcla colapse, permitiendo además que la mezcla de concreto desarrolle su mejor forma en cuanto a sus características.

Si se compara con las mezclas reforzadas con fibras de coco [9] estas presentaron una menor velocidad de evaporación de agua lo que reduce aún más la posibilidad de fisuramiento. Tanto en estado fresco como en estado endurecido, el concreto es susceptible a fisurarse; es por ello que si llegase a presentarse un patrón de fisuración dado, se espera que la estructura continúe funcionando y que el ancho de la fisura sea controlado y que no crezca, es decir, las fibras limitan el crecimiento del ancho

de la fisura.

En contraste con Olutoge *et al*. [20], muestran en su investigación que el concreto simple 0 % volumen de fibras de bagazo de caña de azúcar tiene las resistencias a la flexión más altas de 2,24 MPa a los 7 días, 2,48 MPa a los 14 días, 3,14 a los 21 días y 3,15 a los 28 días. Esto implica que las resistencias a la flexión del concreto aumentan a medida que aumenta el número de días, la resistencia a la flexión disminuye con el volumen de fibras en el concreto. Es decir, cuanto mayor sea el volumen de fibras en el concreto, menor será la resistencia a la flexión del concreto.

3.8. Análisis estadístico de las vigas reforzadas con fibras de bagazo de caña de azúcar

Se verificó el cumplimiento de los supuestos del ANOVA, y se pudo determinar el efecto de las fibras sobre las vigas tomando como referencia una mezcla denominada blanco, encontrándose que la mayoría de las mezclas a las cuales se adicionó fibras de caña se alejaron de la mezcla patrón

4. Conclusiones

Los concretos reforzados con fibras naturales con bagazo de caña de azúcar tienen el potencial para ser usados como materiales de construcción económicos, ya que su tendencia a medida que transcurre el tiempo de curado es similar a las mezclas elaboradas de manera tradicional. Las fibras naturales son materiales que actúan como un alternativa tecnológica para un amplio rango de aplicaciones donde sea requerida la detección y el monitoreo de fisuramiento. El concreto fibroreforzado le permite a la estructura, después de la fisuración, continuar "absorbiendo" carga sin colapsar y continuar funcionando. De allí la importancia de reforzar los concretos con fibras aportándole características específicas y ventajosas para los distintos ramos de la construcción.

La selección de una u otra fibra natural como material de refuerzo va a depender de las propiedades finales de diseño seleccionadas. En función de la dosificación, de las longitudes de fibras y de las propiedades de las mismas se confiere al concreto propiedades distintas, de esta manera se acentúan más unas propiedades sobre otras en función de los distintos usos y aplicaciones del concreto reforzado con fibras.

El proceso de impregnación de las fibras de bagazo de caña de azúcar con PMMA no fue un método eficaz, por lo tanto falló la unión entre fibras, polímero y matriz cementante. Estas no se recubrieron en su totalidad dejando puntos sin protección y expuestas a la absorción de humedad y del ataque alcalino propio de las mezclas de concreto, lo que permitió obtener propiedades mecánicas muy bajas a edades temprana de curado en comparación con fibras sin tratamiento. Para futuras investigaciones es recomendable el uso de un agente acoplante para mejorar la interfase entre las fibras y el polímero y mejorar resistencia del concreto fibroreforzado.

5. Referencias

[1] J. Osorio, F. Varón y J. Herrera. Comportamiento mecánico del concreto reforzado con fibras de bagazo de caña de azúcar. *DYNA*, 74(153), 2007.

[2] F. Sheikh, H. Herman, and N. Azmi. Properties of sugarcane fiber on the strength of the normal and lightweight concrete. In *MATEC Web of Conferences*, volume 103. EDP Sciences, 2017.

[3] S. Quintero y L. González. Uso de fibra de estopa de coco para mejorar las propiedades mecánicas del concreto. *Revista Científica Ingeniería y Desarrollo*, 20:134–150, 2011.

[4] A. Silva. Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose. Título de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2002.

[5] A. Vijay and S. Arivalagan. Engineering properties on the sugar cane bagasse with sisal fibre reinforced concrete. *International Journal of Applied Engineering Research*, 12(24):15142–15146, 2017.

[6] A. Sudhakar and A. Babu Investigation of effect on various fibres on the mechanical properties of bagasse ash blended with high performance concrete. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4(6):1756–1759, 2017.

[7] C. Juárez, P. Rodríguez, R. Rivera y M. Rechy. Uso de las fibras naturales de lechuguilla como refuerzo en el concreto. *Ciencia UANL*, 6(4):465–476, 2003.

[8] Y. Cao, S. Shibata, and I. Fukumoto. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. *Composites part A: Applied science and Manufacturing*, 37(3):423–429, 2006.

[9] B. Paricaguán. *Contribución al estudio del comportamiento mecánico y fisicoquímico del concreto reforzado con fibras naturales de coco y bagazo de caña de azúcar para su uso en construccion*. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Carabobo, Venezuela, 2015.

[10] B. Paricaguán, C. Albano, R. Torres, N. Camacho, J. Infante, and J. Muñoz. Effect of the coconut fibers on the flexural strength of concrete mixtures. *DYNA*, 88(4):424–432, 2013.

[11] COVENIN. COVENIN 344:2002, Concreto fresco. Toma de muestras. (1^{ra} Revisión). COVENIN, 2002.

[12] COVENIN. COVENIN 339:2003, Concreto. Método para la medición del asentamiento con el cono de Abrams. (2^{da} revisión). COVENIN, 2003.

[13] COVENIN. COVENIN 338:2002, Concreto. Método para la elaboración, curado y ensayo a compresión de cilindros de concreto. (2^{da} revisión). COVENIN, 2002.

[14] COVENIN. COVENIN 340:2004, Concreto. Elaboración y curado de probetas en el laboratorio para ensayos a flexión. COVENIN, 2004.

[15] COVENIN. COVENIN 342:1979, Método de ensayo para determinar la resistencia a la tracción por flexión del concreto en vigas simplemente apoyadas con cargas a los tercios del tramo. COVENIN, 1979.

[16] G. Ramakrishna and T. Sundararajan. Studies on the durability of natural fibres and the effect of corroded fibres on the strength of mortar. *Cement and Concrete Composites*, 27(5):575 – 582, 2005.

[17] J. Porrero, C. Ramos, J. Grases y Velazco G. *Manual del Concreto Estructural*. SIDETUR, Caracas, Venezuela, 2008.

[18] K. Bilba, M. Arsène, and A. Ouensanga. Sugar cane bagasse fibre reinforced cement composites. Part I. Influence of the botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite. *Cement and Concrete Composites*, 25(1):91–96, 2003.

[19] A. Brown, L. Matellanes, A. Delgado, E. Momeñe, J. Txarroalde, M. Serantes, J. Leal y A. Renté. Disminución del empleo de materiales plásticos a partir de la revalorización del bagazo cubano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8(4):287–299, 2007.

[20] F. Olutoge, O. Ofuyatan, A. Rachael y E. Opaluwa. Strength characteristics of concrete reinforced with sugarcane bagasse fiber. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 12(3):68–71, 2015.

[21] I. Águila y M. Sosa. Evaluación físico químico de cenizas de cascarilla de arroz, bagazo de caña y hoja de maíz y su influencia en mezclas de mortero, como materiales puzolánicos. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 23(4):55–66, 2008.

World trend in the elaboration of cocoa derived products

Rosangel Gómez–Molina, Samuel Villanueva*, Magaly Henríquez

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

Abstract.- In Venezuela, cocoa has been characterized by having the stamp of exquisite tones of aromas and flavors, valid properties to categorize it worldwide as one of the best. This research propose a review on cocoa products elaboration, with an impact on food, pharmaceutical and cosmetic market; easily prepared and with low investment cost. A systematic exploration based on patents was performed. Finding a range of products both in the food industry (instant drink, cheese with chocolate cover, alcoholic beverage), as well as in pharmaceutical and cosmetic products (extraction of polyphenols, soaps). According to the analysis in the last twenty (20) years, obtaining new products has been led by Japan, followed by the United States, China and Russia, reflecting the interest of non-producing countries in product development and innovation. The growth has been progressive, suggesting strategic approaches to patenting, dominated by European and Asian companies. This study has allowed discovering data of great interest necessary to understand global trends, which will allow the development of scientific-technological capabilities linked to the generation of new products aimed at entrepreneurs, industries and food services.

Keywords: cocoa; derived products; food market, pharmaceutical market; cosmetic market.

Tendencia mundial en la elaboración de productos derivados del cacao

Resumen.- En Venezuela, el cacao se ha caracterizado por tener el sello de exquisitas tonalidades de aromas y sabores, propiedades válidas para categorizarlo a nivel mundial como uno de los mejores. Esta investigación propone una revisión sobre la elaboración de productos derivados del cacao, con impacto en el mercado alimentario, farmacéutico y cosmético; de fácil preparación y con bajo costo de inversión. Se realizó una exploración sistemática en base a patentes. Encontrándose una gama de productos tanto en la industria alimentaria (bebida instantánea, queso con cubierta de chocolate, bebida con grado alcohólico), como en la farmacéutica y cosmética (extracción de polifenoles, jabones). Según el análisis en los últimos veinte (20) años, la obtención de nuevos productos ha estado liderada por Japón, seguido de Estados Unidos, China y Rusia, reflejando el interés de los países no productores en el desarrollo e innovación de productos. El crecimiento ha sido progresivo, lo que sugiere enfoques estratégicos para patentar, dominado por empresas europeas y asiáticas. Este estudio ha permitido descubrir datos de gran interés necesarios para comprender las tendencias mundiales, lo que permitirá desarrollar capacidades científico-tecnológicas vinculadas con la generación de nuevos productos orientados a emprendedores, industrias y a servicios de alimentación.

Palabras clave: cacao; productos derivados; mercado alimentario; mercado farmacéutico; mercado cosmético.

Recibido: 21 de enero, 2019.
Aceptado: 26 de julio, 2019.

1. Introducción

El cacao venezolano, gracias a su privilegiada geografía y biodiversidad, es considerado uno de los mejores del mundo. Es un producto que a través de los años ha mostrado un gran dinamismo para las exportaciones en nuestro país, identificado como el primer bien agrícola exportable, debido al interés de mercados internacionales, específicamente el mercado europeo [1].

Los países productores de cacao liderizados por Costa de Marfil y Ghana son los que ocupan el 76 % del mercado de las exportaciones, y el 17 % por países pertenecientes a América Latina, por su parte los principales compradores de cacao en grano son los países desarrollados que no lo producen, quienes dirigen sus esfuerzos a la formulación de productos en base a cacao

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*publicacionesgpidi.cntq@gmail.com (S. Villanueva)

especialmente el chocolate que ha representado por mucho tiempo una fuerte tradición a nivel mundial [2]. Es por ello que se hace difícil entender que el cacao pueda limitarse a un solo uso, ya que se ha demostrando que contiene sustancias con alto potencial nutricional y farmacológico, al poseer polifenoles y ácidos grasos tales como ácido esteárico, palmítico y oleico. Este contenido graso brinda propiedades humectantes y/o emolientes [3].

El grano de cacao resulta eficaz para obtener productos semiprocesados que muestran capacidad para incrementar su participación tanto en la gastronomía mundial como en la economía. Parte de éste interés en la industria alimentaria está fundamentado en la diversidad de productos derivados del cacao; pasta, polvo, manteca y licor de cacao son subproductos claves para la elaboración de chocolates, bebidas y otras combinaciones que terminan deleitando al consumidor. De igual manera, el cacao tiene aplicaciones en la industria farmacéutica, en la fabricación de medicamentos, cosméticos y jabones.

El enfoque del presente trabajo está orientado a utilizar conocimientos y creatividad, que propongan nuevas aplicaciones y brinden una gran oportunidad al sector, ante la perspectiva de propiciar líneas de productos con valor agregado que representen una fuente de ingreso para emprendedores, industrias y servicios de alimentación, abriendo las puertas a nuevos nichos de mercado nacional e internacional. Por lo antes expuesto, y como parte de la diversificación del mercado de productos terminados, se propone la elaboración de productos derivados del cacao, con impacto en el mercado alimentario y farmacéutico, de fácil preparación y con bajo costo de inversión. A lo largo de esta investigación se han descubierto datos de gran interés que han sido necesarios para comprender las tendencias mundiales referentes al uso y cuáles son los países que dominan el análisis bibliométrico y patentométrico.

2. Metodología

El procedimiento consistió en una revisión sistemática de la información mediante el uso de ecuaciones de búsqueda empleando meta-búscadores con la aplicación de operadores booleanos en textos, publicaciones y patentes. Mediante los operadores booleanos se orienta la obtención de resultados deseados, utilizando la plataforma PatentInspiration® (PI), los datos de patentes proporcionan indicadores de las actividades inventivas. Se incluyeron filtros para obtener la información deseada tales como aparición en el título y resumen con la finalidad de que aquellas patentes que incluyan los términos de la ecuación sean analizadas. De igual manera, se utilizó una sola patente por familia para eliminar las tecnologías repetidas, sin vacíos en el título y resumen con el propósito de excluir los estudios que no estuviesen relacionados directamente con el tema de interés. Posteriormente, se realizó la selección de códigos pertenecientes a la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o International Patent Classification (IPC) y por último se estableció un período de tiempo de veinte (20) años desde 01/01/1997 hasta 31/12/2017.

La información obtenida a partir de la ecuación de búsqueda alcanzando un total de diez mil setecientos seis (10.726) patentes, con la aplicación de los filtros se descartaron ocho mil doscientos treinta y cinco (8.235) dando como resultado final dos mil quinientos noventa y dos (2.592) patentes. La selección de los códigos permitió obtener estudios de interés, los cuales respondieron al objetivo general planteado. Los resultados obtenidos fueron analizados e interpretados así como el levantamiento de información estadística a través de indicadores que resultó pertinente para el desarrollo de la temática seleccionada.

3. Resultados y discusión

3.1. Cantidad de patentes por país aplicante y su representación porcentual

Las patentes por países aplicantes está dominada por Japón con un 20,85 %, seguida con un 13,13 % Estados Unidos, China con un 12,01 % y Rusia con un 9,48 %. Continuando el orden de liderazgo entraría en el 5to lugar Corea, seguido por Suiza, Alemania, Francia, Reino Unido, España, Países bajos, Bélgica, entre otros y el continente

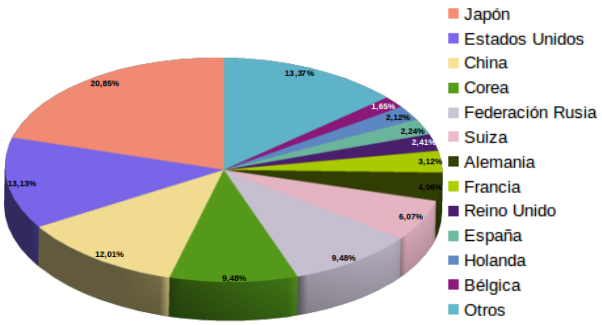


Figura 1: Cantidad de Patentes (%) por país aplicante, período (1997–2018)

latinoamericano representado por Brasil, seguido de Colombia, México, Ecuador y Perú (Figura 1).

Esto se debe a que el mercado japonés es uno de los más grandes y desarrollados en el mundo, orientado al consumo, con una sociedad de alto poder adquisitivo y estándares de calidad que le permiten desarrollar nuevos productos, lo que ofrece oportunidades para diversificar los destinos de exportación y ser un país influyente en el desarrollo económico y tecnológico del continente Asiático. Es por ello que en los últimos tiempos se ha convertido en uno de los primeros países a nivel mundial en adquirir el grano de cacao, tomando en cuenta criterios de selección para la compra del mismo como el precio, sabor, inocuidad y confiabilidad. El Ministerio de Agricultura, Silvicultura e Industrias Pesqueras de Japón o The Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries (MAFF) y el Ministerio de Salud, Trabajo y Bienestar Social o The Ministry of Health Work and Social Welfare (MHLW), coordinan sus esfuerzos para mantener altos niveles de regulación sobre la seguridad alimentaria y la calidad de las importaciones [4].

En este sentido, el cacao con certificación de comercio justo (Fair Trade) es cada vez más demandado, así como los derivados que provengan de este tipo de cacao. Japón en aras de incentivar el desarrollo de productos innovadores, promover una nueva forma de ingreso y aportar al crecimiento comercial del país, fomenta un mercado incipiente para los exportadores a través de la Organización Japonesa de Comercio Exterior o Japanese External Trade Organization (JETRO).

La JETRO elabora perfiles comerciales mercado–producto; por lo que estableció la Ley del Arancel de Aduanas, que propone tasas aduaneras inferiores a las propuestas en la Organización Mundial del Comercio (OMC), en determinados productos. Así definen que, la tarifa arancelaria aplicada a la pasta de cacao con Tasa Preferencial para países desarrollados tiene un 5 % de tarifa aplicada, y ad valorem de 3,50 %, mientras que el cacao en grano, crudo o tostado tiene la Tarifa de la Nación más favorecida con 0,00 % de aranceles [5].

Lo cual incentiva a los emprendedores y empresas del país a la importación del rubro y posterior transformación en productos capitalizables [4].

Por otra parte los gustos y preferencias de los consumidores en el mercado japonés de los chocolates están en continua transformación. Según la Asociación del cacao y chocolate de Japón, el consumo per cápita aun es bastante bajo, para el año 2014, establecieron un consumo de dos (2 kg) per cápita de chocolate en el año mientras que los países europeos como Alemania y Suiza consumieron doce (12 kg) y diez (10 kg) respectivamente [4]. Recientemente, la preferencia es mayor por productos seguros y certificados; por lo que se abren oportunidades para productos que ofrecen trazabilidad y beneficios para la salud [6].

3.2. *Cantidad de patentes y molienda de cacao por continente*

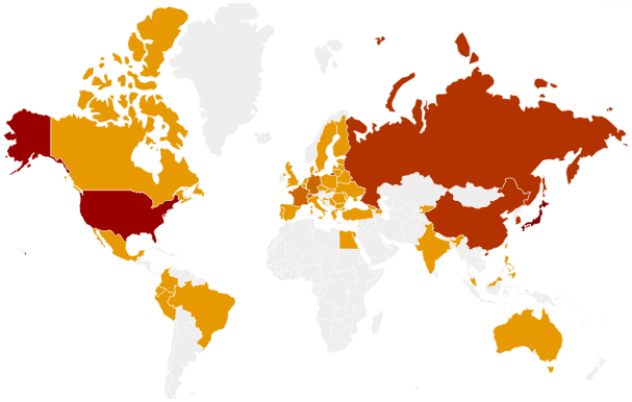


Figura 2: Patentes por país aplicante, período (1997–2018)

La cantidad de patentes por continente fue analizada; la lideraliza el continente Asiático con un 44,39 % de estudios dirigidos a la obtención de nuevos productos en el ámbito alimentario y farmacéutico, seguido del continente Europeo con 38,84 %, posteriormente América del Norte tiene el tercer lugar con un 13,72 %, luego América del Sur con 2,09 % y por último Oceanía y África con 0,89 % y 0,06 % respectivamente (Figura 2).

A pesar de que la mayor producción mundial de cacao está encabezada por el continente africano, seguida de los países de América y por último Asia y Oceanía, la demanda mundial de cacao en grano como consumo primario está dominada por países de mayor desarrollo industrial que no son productores, reflejando el nuevo enfoque de las tendencias mundiales en la búsqueda de ampliar las aplicaciones del cacao en los sectores alimentarios y farmacéuticos, sin embargo Europa sigue siendo el principal importador de cacao en grano con 63 % destacando la participación de los países como Suiza, Alemania, Francia, Reino Unido, España y Holanda, los cuales son los mayores consumidores de chocolate y sus derivados, le siguen América con 19,3 % liderada por Estados Unidos, seguido a distancia por Brasil, Asia y Oceanía con 21,7 % y África con 0,6 % [2].

La Organización Internacional del Cacao o The International Cocoa Organization (ICCO) establece que el volumen de cacao que es procesado para elaborar subproductos, tales como pasta o licor, manteca y polvo de cacao es denominado molienda o "grinding" [1], en el cual se observa que Europa es quien predomina, destinando una parte de la molienda a la fabricación de chocolate, dirigiendo su consumo final a Europa oriental y Rusia. En segundo lugar, se encuentran los países de África como Costa de Marfil y Ghana que tienen como objetivo principal la exportación de subproductos del cacao, adicionando valor agregado a la materia prima, para su posterior consumo intermedio en otras regiones del mundo, así como instalaciones en dichos territorios de plantas procesadoras filiales de corporaciones transnacionales, permitiendo el desarrollo de cadenas globales de valor con casa matriz en los Estados Unidos y Europa, que realizan significativas inversiones en investigación de mercados y tecnología, así como publicidad y marketing de sus productos, dando lugar a un amplio posicionamiento de los mismos a escala mundial [7].

3.3. Empresas y principales innovadores a nivel mundial que se dedican a elaborar productos derivados del cacao dirigidos al mercado alimentario y farmacéutico

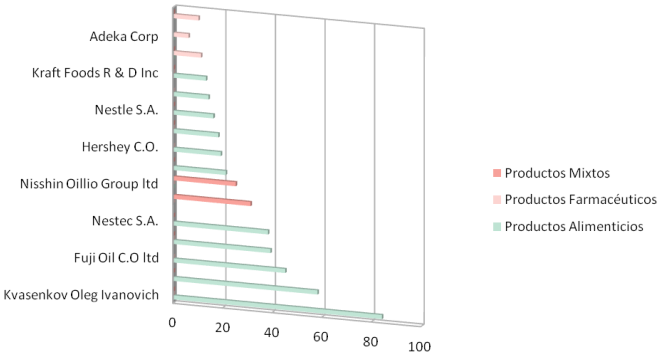


Figura 3: Número de patentes por institución aplicante en los países líderes en el sector alimentario y farmacéutico, período (1997–2018)

El cacao al poseer sabores y aromas únicos de cada región se ha convertido en una de las materias primas agrícolas que generan divisas a los países productores. Los verdaderos protagonistas del mercado son tanto las sociedades comerciales internacionales (traders) que compran el cacao en grano, como las industrias confiteras que lo transforman y hacen llegar al consumidor todo tipo de productos a base de cacao [8] (Figura 3).

Al identificar y analizar las principales empresas que dirigen sus esfuerzos a la producción de derivados del cacao de interés en el mercado alimentario está encabezada por el ruso Kvasenkov Oleg Ivanovich, seguido de compañías japonesas como Morinaga & Co y Fuji Oil Co Ltd las cuales proporcionan dulces y otras confiterías, por su parte empresas multinacionales americanas dominan el mercado de la manufactura y venta de productos de chocolate, confitería, alimentos y bebidas tales como Mars Inc, Hershey Co., Kraft Foods R & D Inc, sin dejar a un lado corporaciones suizas

que presta servicios de investigación científica y desarrollo tecnológico como lo son Nestec, Barry Callebaut quien ocupa un papel importante en la formulación de productos al ser el mayor proveedor de chocolate para la industria procesadora y Nestlé S.A controlando alrededor del 50 % del mercado [7].

Por su parte, se evidenció en menor proporción, las empresas aplicantes en el área alimentaria y farmacéutica como Meiji Seika Kaisha, Nisshin Oillio Group Ltd de origen japonés, las cuales ofrecen productos de alta calidad para satisfacer las necesidades de los consumidores, mientras que Natraceutical S.A conocida actualmente como Laboratorio Reig Jofre SA. es una corporación multinacional española, con referencia en la investigación y desarrollo de ingredientes funcionales naturales, elementos activos y suplementos nutricionales para la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética y Amorepacific Corporation que es un empresa de origen coreano que opera treinta tres (33) marcas de productos de salud, belleza y cuidado personal [7].

Tabla 1: Los veinte primeros innovadores y su número de patentes, período (1997–2018)

Innovador	N° patentes	País origen
Kvasenkov Oleg Ivanovich	85	Rusia
Tvorogova Antonina Anatol Evna	23	Rusia
Belozerov Georgij Avtonomovich	23	Rusia
Kamei Masanori	20	Japón
Bernaert Herwig	18	Estados Unidos
Romanczyk Leo J Jr	17	Estados Unidos
Schmitz Harold H	14	Estados Unidos
Lee Ki Won	13	Corea
Hashizume Shuichi	12	Suiza
Hansen Carl Erik	12	Suiza
Eom Ji Hye	12	Corea
Wen Hongrui	11	China
Zhou Changming	11	China
Zhang Xudong	11	China
Park Yong Min	11	Corea
Kochhar Sunil	10	Suiza
Tsutsumi Haruhiko	10	Japón
Lee Sang Jun	10	Corea
Song Won Jong	10	Corea
Kim Tae Keun	10	Corea

Los mercados potenciales no pertenecen solo a aquellas compañías que venden tabletas, dulces y confitería sino a las compañías que están ubicadas a lo largo de producción. El aumento de las invenciones que sugiere enfoques estratégicos para patentar productos del sector alimentario y farmacéuticos pertenecen a empresas asiáticas principalmente las japonesas y empresas europeas. En el caso de los innovadores o investigadores, la distribución de las tecnologías es bastante variable, sin embargo mantiene el patrón de los países de orígenes tal como Rusia, Japón, China, Corea, Suiza y Estados Unidos como muestra la Tabla 1.

3.4. *Clasificación Internacional de Patentes (CIP)*

Se procedió a utilizar los códigos IPC (Figura 4), evidenciando que el 30 % de los estudios están dirigidos a elaboración de productos en base a cacao, postres, confitería y helados y un 20 % representado por el desarrollo de productos en el mercado farmacéutico, lo que puede dar lugar a que los granos de cacao no solo poseen sustancias con potencial nutricional sino también farmacológico importante.

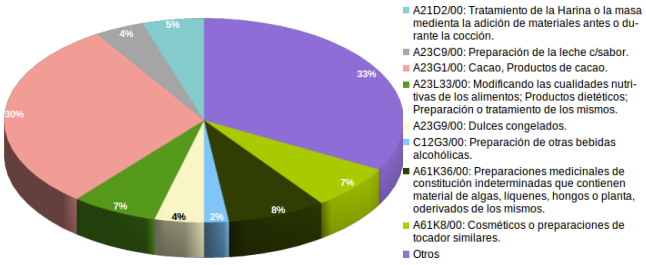


Figura 4: Patentes en cacao por Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o International Patent Classification (IPC), período (1997–2018)

El éxito de estos productos deben estar sincronizados con ser innovadores, utilizar materia prima de calidad y ajustados a las preferencias de los consumidores que conllevarán a la posibilidad de crecimiento sostenible para el cacao. Alianzas comerciales han permitido que el cacao orgánico y de comercio justo ya haya dado sus primeras incursiones en este mercado.

3.5. *Crecimiento mundial en la elaboración de productos alternativos de cacao*

El chocolate y bombones son las formas más comunes de consumir el cacao. A su vez, la

manteca y el licor de cacao (pasta de cacao obtenida luego del prensado de los granos) son empleados principalmente como ingredientes en la elaboración de chocolate, para conferirle propiedades sensoriales y físicas. Por otro lado, a partir del cacao se puede obtener un licor (bebida con alcohol, que debe distinguirse del subproducto que lleva el mismo nombre), así como diversas preparaciones culinarias en las que participa el chocolate.

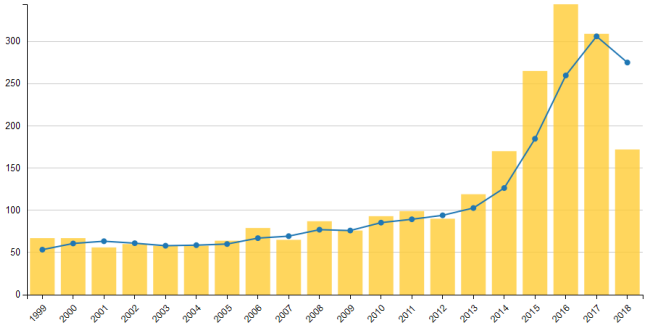


Figura 5: Número de patentes por año a nivel mundial, período (1997–2018)

Sin embargo, la Figura 5 muestra un crecimiento progresivo en el número de patentes relacionadas con el desarrollo de tecnologías para la obtención de productos derivados del cacao dirigidos al mercado alimentario y farmacéutico, reflejando el interés de los países no productores en el desarrollo e innovación de productos distintos a una tradicional barra de chocolate, orientados a alimentos saludables en virtud de los cambios en los hábitos alimentarios de la población, con la intención de mantener y atraer a nuevos consumidores. Se observa la mayor alza para el año 2016 debido a que existió una sobreproducción en los mayores productores a nivel mundial como lo son Costa de Marfil y Ghana mencionados anteriormente, debido a las excelentes condiciones climatológicas [9].

La tasa de crecimiento se evaluó en un periodo de cada cinco (5) años desde 1997 hasta 2017 (Figura 6), evidenciando un aumento considerable en el año 2010 hasta la actualidad. Otro rasgo relevante en el incremento del número de patentes es el auge de las cadenas globales de valor,

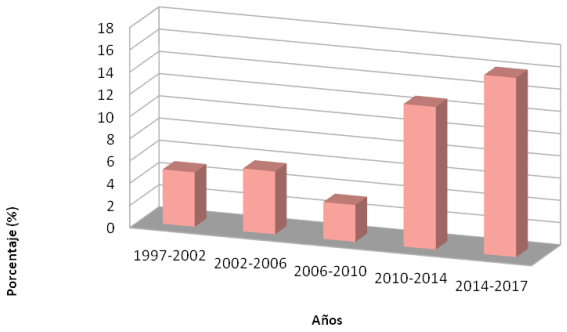


Figura 6: Tasa de crecimiento del número de patentes a nivel mundial, período (1997–2017)

potenciando así la expansión de esta actividad económica.

3.6. Formulación de productos en base a cacao con sustitución de ingredientes importados por materia prima local

Una vez evaluados los parámetros estadísticos relacionados con la actividad patentométrica, se procedió a realizar una evaluación de las distintas propuestas de productos derivados del cacao dirigidos al mercado alimentario y farmacéutico. Se presentan a continuación los productos de fácil invención y con bajo costo de inversión.

Productos derivados del cacao dirigidos al mercado alimentario

En el 2017, Pengfei, D. y colaboradores [10] plantearon una bebida instantánea en polvo a base de cacao, enriquecida con Maca. Entre los ingredientes mencionan el uso de 30 a 35 % de cacao en polvo, 20–25 % de manteca de cacao, 20–25 % de maca en polvo, 10–15 % de leche desnatada en polvo, 5–8 % de un agente edulcorante sin azúcar, 1,5–2 % de un agente emulsionante y 0,3 % de vainilla. Su preparación consiste en calentar agua a una temperatura entre 80 a 90 °C (la cantidad dependerá del peso total del producto), una vez que el agua haya alcanzado la temperatura, agregar todos los ingredientes y agitar uniformemente. Luego deshidratar la mezcla anterior hasta obtener un polvo y finalmente resulta la bebida de maca con chocolate.

Maca es una raíz proveniente del Perú, rica en aminoácidos esenciales como la arginina y lisina, así como en ácidos grasos insaturados tales como el ácido linoleico y linolénico, los cuales promueven la disminución de padecer de enfermedades cardíacas. Aunado a esto, Maca contiene ingredientes activos como el zinc, potasio, hierro, calcio, oligoelementos, entre otros. La moringa o amaranto puede funcionar muy bien como sustituto de la Maca.

El producto terminado posee un alto contenido nutricional, de fácil absorción, al agregarle polvo de cacao su sabor es agradable. Durante el proceso se menciona el uso de un deshidratador por lo que se sugiere incursionarse en la elaboración artesanal del equipo como primera propuesta. En cuanto al envase se debe tomar en cuenta el costo y que sean biodegradables para el cuidado del medio ambiente, atributo que le proporciona valor agregado al producto.

Para el año 2015 el investigador ruso Pakocn [11] presenta un queso tipo yogur de consistencia espesa con microbiota viva y cubierto con chocolate negro, en forma de barra. Los ingredientes protagonistas son los microorganismos *Streptococcus thermophilus sp.* y *Lactobacillus bulgaricus sp.* (*Lactobacillus delbrueckii bulgaricus sp.*) utilizados tradicionalmente para la fermentación del yogur sin embargo en esta caso son usados para conferirle al queso el sabor ácido y producir la formación de cuajo. La invención propone de 8–15 % de azúcar u otros edulcorantes, 0–15 % de mantequilla y/o grasa sólida vegetal que no contenga grasas trans, 0–5 % de leche descremada o completa en polvo o líquida, 0–15 % de mermelada, jalea de frutas tropicales, 0–0,1 % de fragancia de limón o vainilla, fragancia de su preferencia, 1–2 % en peso de material aditivo del producto acabado que contribuya a un aumento de la viscosidad, con propiedades antimicrobianas y antioxidantes. El proceso de elaboración consiste en fermentar la leche a una temperatura de 42 °C, hasta que alcance un pH entre 4,4 a 4,6 durante un (1) día aproximadamente. Una vez que se haya formado el cuajo, cortar en cubos y calentarlo a una temperatura menor a 55 °C hasta obtener la densidad deseada, posteriormente dejar enfriar a una temperatura de 4 °C, obteniendo el queso fresco, el cual se procede a mezclar con la mantequilla, azúcar, fragancia y el aditivo. Envasar en moldes, recubiertos con chocolate negro mayor al 70 % cacao y dejar enfriar. Antes de servir, rellenar con la mermelada o jale de frutas utilizando una manga. Es un producto diseñado para una merienda o como pasaboca en eventos y reuniones. Resulta ser un producto con un sabor agradable y aromático, de fácil preparación ya que no requieren maquinaria sofisticada para su elaboración y es alimento con alto valor nutritivo al poseer probióticos encargados de inhibir bacterias patógenas, estimulan el sistema inmune, antioxidantes y disminuyen el colesterol y triglicéridos. Es importante determinar el costo de inversión y las condiciones de almacenamiento del producto.

Reyes [12] diseñó la invención de un licor destilado de un 100 % de mucílago de cacao con sabor a chocolate (sabor y olor afrutado). El mucílago es necesario para la fermentación del grano de cacao, provee el sustrato para varios microorganismos que son esenciales para el desarrollo de los precursores del sabor del chocolate [13], es por ello que la etapa de fermentación post–cosecha influye sobre la calidad del producto final. En la industria alimentaria, el mucílago hidrolizado es conocido como exudado, el cual tiene la característica de poder ser reutilizado, ya que al ser sometido a un adecuado manejo post–cosecha pueden convertirse en fuente de ingreso para los productores de esta planta. De 800 kg de semillas se obtiene aproximadamente 40 litros de pulpa o mucílago de cacao.

El mucílago de cacao y levaduras son los ingredientes propuestos [14]. La preparación consta en cortar la mazorca de cacao, cuando está madura, es decir, haya cambiado de color de verde a amarilla. Se parte la mazorca y se extrae el mucílago del cacao, de forma mecánica o manual manteniendo las Buenas Prácticas de Manufactura (BPM) y sin causar daño al grano, está recolección debe hacerse el mismo día que se corta la mazorca. El exudado de mucílago recolectado se coloca en un tanque madera o de acero inoxidable con grado alimenticio, se le

adiciona levaduras y se deja reposar por seis (6) días aproximadamente, posteriormente utilizar un destilador para la obtención del alcohol, el cual se debe pasar por un filtro, se deja madurar por cuatro (4) meses y finalmente se envasa.

El exudado de mucílago de cacao es una sustancia de la cual se puede obtener una infinidad de subproductos dirigidos al mercado alimentario como jugos, mermeladas y licor; así como también en el mercado farmacéutico utilizado para la producción de cremas faciales, maquillaje, entre otros.

Los productores cacaoteros al momento de la fermentación desperdician el mucílago obtenido en las primeras horas. Con el mucílago pueden producir una bebida con grado alcohólico sabor a chocolate la cual podría convertirse en una nueva experiencia en el mundo de los licores y podría tener propiedades beneficiosas a la salud entre ellas su concentrado de pectinas y ácido cítrico. De igual manera representa una alternativa para evitar el deterioro del medio ambiente y las pérdidas económicas al sector ya que el exudado genera olores desagradables [14].

Productos derivados del cacao dirigidos al mercado farmacéutico

Lecoupeau y Vercauteren [15] desarrollaron en el año 2007 un proceso para obtener extractos de polifenoles de granos de cacao. El extracto de cacao comprende de 15 a 66 % de polifenol, de 0 a 11 % de lípido y de 5 a 20 % de xantina. Sus características lo hacen ideal para formar parte del mercado farmacéutico. Durante el proceso de extracción se emplean distintos disolventes como etanol, acetona, 2–butanol y 2–propanol que son capaces de solubilizar los polifenoles y los lípidos, sin alterar sus propiedades. El proceso consiste en obtener granos de cacao frescos despulpados y descascarillados dando como resultados granos limpios. Los granos de cacao luego son sometidos a una etapa de rehumidificación, utilizando entre 30 a 50 % de agua caliente antes de la etapa de molienda con el disolvente. Esto permitirá que las paredes de las células de los granos recuperen su elasticidad y por lo tanto no se rompa durante la molienda en presencia del disolvente. Luego se procese a moler en presencia de un disolvente mezclado con agua, preferiblemente el contenido del disolvente es mayor que 50 % en volumen teniendo en cuenta el agua aportada por los granos. Se extrae y se filtra y luego se procede a destilar a una temperatura entre 20 °C a 50 °C durante una (1) hora por varios días. Se debe evitar temperaturas demasiado altas, es decir superiores a 60 °C, para limitar la oxidación y degradación química de los compuestos que se van a extraer. Este proceso de destilación se lleva a cabo bajo una presión residual entre 12 a 20 kPa.

Los polifenoles pueden ser añadidos a lociones, geles, emulsiones (especialmente crema), máscara, ungüento, liposomas o parches transdérmicos, que contienen convencionalmente excipientes, vehículos compatibles y farmacéuticamente aceptables. Los agentes de protección contra los rayos ultravioleta también se pueden incorporar ventajosamente en las composiciones.

Por su parte Moreno [16] planteó un jabón de baño destinado aplicarse sobre la epidermis para el cuidado diario de la piel, utilizando manteca de cacao, aceite de oliva extra virgen, compuestos alcalinos y aromáticos. El jabón actúa como un bálsamo de hidratación y nutrición. Propone diluir el hidróxido de sodio en agua, mezclar la solución con aceite de oliva y manteca de cacao. Agregar el compuesto aromático. Incorporar la mezcla en un recipiente preferiblemente de madera y dejar secar la mezcla. Desmoldar y cortar en piezas de acuerdo al tamaño y peso deseado. Dejar secar nuevamente por cuatro (4) semanas y embalar.

Siguiendo las líneas de elaboración de cremas para el cuidado diario de la piel y un efecto de mejora sobre los nódulos linfáticos, el investigador chino Huaying [17] creó una crema hidratante de fácil preparación. Se elabora a partir de los siguientes componentes en porcentaje en masa: 10 % de agua, 3 % de glicerina, 2 % de propilenglicol, 3 % de miristato de isopropilo, 70 % de extracto de Rizoma de taraxacum officinale, planta comúnmente llamada diente de león, 2 % de extracto de *Butyrospermum parkii* (manteca de Karité) por sus propiedades puede ser sustituida en su totalidad por manteca de cacao aumentado, 5 % de manteca de cacao y 5 % de goma xantana. La glicerina es un componente químico

que tienen como función hidratar la piel, el propilenglicol es ampliamente utilizado en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética como agente anticongelante, lubricante y solvente. El miristato de isopropilo un ingrediente activo, humecta la piel al penetrar en los folículos pilosos. Los extractos europeos de raíces de diente de león tienen poder desintoxicante. La manteca de cacao posee efectos antioxidantes de hidratación y por último la goma xantana es un espesante internacional.

El método de preparación comprende los siguientes pasos para extraer el rizoma de *taraxacum officinale*, obtener la manteca de cacao a partir de la molienda de sus granos; mezclar uniformemente 70 partes de polvo de extracto de rizoma de *taraxacum officinale* y 5 partes de manteca de cacao, agregando respectivamente 10 partes de agua, 3 partes de glicerina, 2 partes de propilenglicol, 3 partes de miristato de isopropilo y 2 partes de extracto de *Butyrospermum parkii* en la mezcla, adicionando finalmente 5 partes de goma xantana para espesar y emulsionar.

4. Conclusiones

En el análisis patentométrico en los últimos veinte (20) años, la invención de productos artesanales alternativos derivados del cacao dirigidos al mercado alimentario, farmacéutico y cosmético está dominada por Japón, seguida de Estados Unidos, China y Rusia y el continente latinoamericano representado por Brasil, seguido de Colombia, México, Ecuador y Perú. La demanda mundial de cacao en grano, como consumo primario, está dominada por países de mayor desarrollo industrial perteneciente al continente Asiático con un 44,39 % y Europeo con 38,84 %, los cuales no son productores; hecho que refleja el nuevo enfoque de las tendencias mundiales en la búsqueda de ampliar las aplicaciones del cacao.

El aumento de las invenciones que sugieren enfoques estratégicos para patentar productos del sector alimentario, farmacéutico y cosmético pertenece a empresas europeas como Kvasenkov Oleg Ivanovich y asiáticas, principalmente compañías japonesas como Morinaga & Co y Fuji Oil Co Ltd. El 30 % de los estudios están dirigidos a elaboración de productos en base a cacao, postres, confitería y helados y un 20 % representado por desarrollo de productos en el mercado farmacéutico.

Las nuevas tendencias en los consumidores por buscar estilos de vida saludables han producido cambios en los hábitos alimentarios, por lo que las industrias alimentarias están dejando a un lado los tradicionales snacks procesados para presentar productos más saludables disminuyendo el uso de azúcar, orientando sus esfuerzos a profundas transformaciones. La aplicación de esta propuesta causará un impacto socioeconómico, donde los beneficiarios directos serán los productores de cacao ya que pondrán en práctica una nueva forma de ingresos y aportarán al crecimiento comercial de la región. El aprovechamiento del cacao en la generación de productos alternativos con interés en el mercado alimentario y farmacéutico representa una opción viable para el desarrollo del sector agro industrial debido a que se le da un valor agregado a la fruta de dioses "El Cacao".

5. Referencias

[1] L. Reyes y H. Reyes de Capriles. *El Cacao en Venezuela "Moderna Tecnología para su Cultivo"*. Chocolates El Rey C.A., Caracas, Venezuela, 2000.

[2] ICCO. Quarterly bulletin of cocoa statistics. Technical Report Vol. XLIV, No. 3, The International Cocoa Organization, 2018.

[3] O. López-Báez y M.N. Ballinas-Gómez. Materiales de cacao de interés farmacológico (Theobroma cacao L.). *ESPACIO I+D, Innovación más Desarrollo*, V(11):84–103, 2016.

[4] G. Poveda-Burgos, H.E. Cantuña-Orellana, P.Y. Paredes-Pineda, A.T. Recalde-Floriano, M. Teran-Coronel, y A.M. Zúñiga-Montero. Análisis e influencia del impacto económico de las exportaciones de cacao y elaborados de cacao ecuatoriano en el mercado japonés. *Observatorio Iberoamericano de la Economía y la Sociedad del Japón*, 9, 2016.

[5] M. González-Illescas y M. Vargas-Jiménez. La dirección del conocimiento en las procesadoras artesanales de cacao de la provincia de el oro. En *II Congreso Internacional Ciencia y Tecnología UTMACH*, volumen 1, Machala, Ecuador, 2017.

[6] R. Quintero, R. Anido, y A. Azuaje. El consumo de cacao en Venezuela y en desde una perspectiva sostenible. *Agroalimentaria*, 23(45):23–49, 2017.

[7] Observatorio de Corporaciones Transnacionales. Las transnacionales del sector del cacao. Boletín 9, Iniciativas de Economía Alternativa y Solidaria, España, 2011.

[8] D. Comet-Herrera. Comercio justo: Una alternativa comercial sostenible y respetuosa con los Derechos Humanos. *Revista de Antropología Experimental*, 6:71–78, 2005.

[9] O. Puentes, M. Dávila, Y. Minorta, M. Sulbarán, y J. Cárdenas. Alternativa socioeconómica del uso del cacao en la elaboración del muffin. *Revista Científica Juvenil*, VII:201–212, 2009.

[10] D. Pengfei, Y. Yuantao, and Y. Jinlong. CN107494866A: Maca–chocolate solid drink and preparation method thereof, 2017.

[11] A. Pakocn. WO2016113580A1: Fresh, thick–consistency yoghurt cheese with live bacterial flora, chocolate–coated yoghurt desserts made therefrom, and method for producing same, 2015.

[12] N. Reyes-Ramos. MX2016008930A: Distilled alcoholic beverage, 100mucilage, 2017.

[13] A.E. Arana-Analuisa y E.C. Rugel-Jiménez. Propuesta de aprovechamiento del desecho mucilago de cacao en la hacienda santa rita. Trabajo de grado de Ingeniería Comercial, Facultad de Ciencias Administrativas, Universidad de Guayaquil, Guayaquil, Ecuador, 2017.

[14] Y.M. Arteaga-Estrella, J.A. Villacís-Santos, y J.M. Peralta-Saltos. Estudio de viabilidad para la producción de la mermelada de mucílago de cacao. Trabajo de grado en Ingeniería Comercial, Facultad de Ciencias Administrativas y Comerciales, Universidad Estatal de Milagro, San Francisco de Milagro, Ecuador, 2012.

[15] J.P. Lecoupeau and J. Vercauteren. US2007258920A1: Process for obtaining polyphenol extracts from cocoa beans, the resulting extracts and uses thereof, 2007.

[16] A. Moreno-Perez. ES2284392A1: Cocoa butter soap for personal cleanliness and daily care of skin and hair, comprises extra virgin olive oil, water, cocoa butter, and alkali and aromatic compounds, 2008.

[17] L. Huaying. CN20171129260: Purification energy cream, 2018.

Trend study: technologies for the recycling of wastewater

Jiraleiska Hernández, Samuel Villanueva*, Magaly Henríquez

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

Abstract.- Wastewater due to the volumes generated, the infrastructure they require and the investment necessary to carry out an adequate treatment have always been considered a complex issue to address. Fortunately, this concept has changed and the industry is starting to see a sustainable and sustainable source of energy, nutrients and organic matter in wastewater. Recognizing the importance of its collection, treatment, reuse and recycling as an intelligent strategy in the reduction of production costs and in the generation of new materials from virgin waste. This work shows the products that can be obtained from urban and industrial wastewater, based on the information contained in PatentInspiration® patent platform and under a search equation that allowed to extract invention documents for the period 2012 to 2017, generating productivity indicators according to year, country, institution and codes of International Patent Classification (CIP) that will serve to identify successful experiences with possible application in the national territory. Actions that show a change in the global paradigm in the management of wastewater, from treatment and elimination to contemplate the reuse, recycling and / or obtaining products with greater added value as a concern of society for the exploitation and rationing of our natural resources in the face of a climate change situation accelerated by the current consumption system.

Keywords: wastewater; recycling; patents; technological trends.

Estudio de Tendencia: tecnologías para el reciclaje de las aguas residuales

Resumen.- Las aguas residuales por los volúmenes generados, la infraestructura que requieren y la inversión necesaria para llevar a cabo un adecuado tratamiento de las mismas, han sido siempre consideradas como un tema complejo de abordar. Afortunadamente, tal concepto ha cambiado y la industria comienza a visualizar en las aguas residuales como una fuente rentable y sostenible de energía, nutrientes y materia orgánica. Reconociendo la importancia de su recolección, tratamiento, reutilización y reciclaje como una estrategia inteligente en la reducción de costos de producción y en la generación de nuevos materiales a partir de desechos vírgenes. El presente trabajo muestra los productos que se pueden obtener de las aguas residuales urbanas e industriales, a partir de la información contenida en plataforma de patentes PatentInspiration® y bajo una ecuación de búsqueda que permitió extraer documentos de invención para el periodo 2012 al 2017, generando indicadores de productividad según año, país, institución y códigos de Clasificación Internacional de Patentes (CIP) que servirán para identificar experiencias exitosas con posible aplicación en el territorio nacional. Acciones que evidencian un cambio de paradigma mundial en la gestión de las aguas residuales, pasando del tratamiento y eliminación a contemplar la reutilización, reciclado y/o la obtención de productos de mayor valor añadido como preocupación de la sociedad por la explotación y racionamiento de nuestros recursos naturales ante una situación de cambio climático acelerada por el sistema actual de consumo.

Palabras clave: aguas residuales; reciclaje; patentes; tendencias tecnologías.

Recibido: 18 de marzo, 2019.
Aceptado: 31 de julio, 2019.

1. Introducción

El agua es un recurso fundamental para la vida tanto de los seres humanos como del resto de las especies en la tierra. Con un planeta cada vez más poblado y el cambio climático haciendo estragos en muchas partes del mundo, la gestión, conservación y acceso al agua en buenas condiciones es cada vez más difícil, sobre todo en los países en desarrollo [1]. En la actualidad, se estima que hay 3.600 millones de personas (casi la mitad de la población mundial) que viven en áreas con riesgo de sufrir escasez de agua al menos un mes al año, y esta población podría llegar a alcanzar entre 4.800

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*publicacionesgpidi.cntq@gmail.com (S. Villanueva)

y 5.700 millones en 2050.

Adicionalmente, cerca del 22 % del uso total del agua en el mundo está destinada para funcionamiento de la industria de aluminio, automotriz, química, procesadora de alimentos, minería, petróleo, acero, textíl, pulpa y papel; de acuerdo con esto se espera un incremento de la demanda del recurso hídrico 1,6 veces más para el 2025, pasando de 752 km^3/año en 1995 a 1.170 km^3/año en 2025 [1, 2] No obstante, alrededor del 80 % del total de las aguas residuales industriales y municipales se liberan al medio ambiente sin ningún tratamiento previo, contaminando nuestros cuerpos de agua, deteriorando su calidad y ocasionando impactos perjudiciales para la salud humana y los ecosistemas [3]

La industria es uno de los mayores contaminantes de los recursos hídricos, anualmente vierte entre 300 y 500 millones de toneladas de metales pesados, disolventes, lodos tóxicos y otros residuos. Estos materiales convierten el agua en no potable, al tiempo que facilita la bioacumulación y biomagnificación de sustancias químicas en organismos vivos, con riesgos directos al ser humano por la ingesta de plantas o vida animal [2]

Uno de los principales retos para la industria hoy en día es conseguir abordar de forma efectiva la explotación y contaminación insostenible de los recursos de agua dulce en el mundo [2]. Sin embargo, el desarrollo tecnológico combinado con la sensibilidad pública pueden contribuir a reducir la huella hídrica en la mayoría de los sectores, mediante el aumento de la conservación, reutilización, reciclaje y una mayor eficiencia de procesos que demanden grandes volúmenes de agua, en particular en la agricultura; empleando técnicas para la reducción de fugas de agua, tratamiento de efluentes, eficiencia de los servicios públicos de agua, biotecnología, entre otros [4].

Es importante impulsar la reutilización y reciclaje de las aguas residuales urbanas e industriales, como alternativa que contribuya a la reducción de los volúmenes de residuos que pueden ser transformados en insumos requeridos por la cadena productiva que los generó [5]. Para ello, se requiere de nuevas alianzas, participación comunitaria, desarrollo de marcos regulatorios y legales apropiados que incluyan una combinación de incentivos y sanciones impuestas a los sectores involucrados con el sistema productivo para la formulación de políticas y la práctica de la gestión adecuada de los recursos hídricos [6].

> *Reutilización y reciclaje*. La reutilización y el reciclaje son procesos mecánicos, manuales o automáticos, mediante los cuales se pueden recuperar diferentes tipos de residuos. La reutilización es una técnica de re-aprovechamiento de un material o producto, sin cambiar su forma o naturaleza original. El reciclaje, por su parte, es la transformación de ciertos materiales en materia prima para procesos productivos [5].

Bajo el contexto de una economía circular, donde se busca un equilibrio entre el desarrollo económico, la protección de los recursos naturales y la sostenibilidad ambiental. Las aguas residuales constituyen un recurso abundante y valioso que actualmente es empleado en procesos industriales, como iniciativas tecnológicas que permitirán asumir los nuevos retos de adaptabilidad ante el cambio climático [7]. El objetivo del presente trabajo es evaluar la actividad patentométrica mundial, partiendo de la información contenida en la base de datos PatentInspiration®, bajo una ecuación de búsqueda que permitió extraer documentos de patentes y formular indicadores de productividad según año, país, institución y códigos de Clasificación Internacional de Patentes (CIP) para el período 2012-2017, donde se visualizan las principales tendencias tecnológicas en el reciclaje de las aguas residuales.

2. Metodología

La investigación está fundamentada en el análisis patentométrico de documentos de invención publicados en el periodo 2012-2017, con el objetivo de identificar la tendencia tecnológica en el área del reciclaje de las aguas residuales domésticas e industriales. Se elaboró una estrategia de búsqueda combinando palabras claves y los respectivos códigos de Clasificación Internacional

de Patentes (CIP) en inglés IPC. La búsqueda se realizó en la plataforma PatentInspiration® (página web www.pateninspiration.com).

Los registros obtenidos fueron almacenados, tratados y analizados, se elaboraron indicadores de productividad según año, país, institución de investigación y los relacionados con los códigos de IPC. El levantamiento de información se realizó del 07 al 13 de abril del 2018.

Tabla 1: Estrategia de Búsqueda y resultados obtenidos.

Estrategia de Búsqueda	Resultados
(“waste water” AND (recycling OR recycled OR recycle OR reuse OR “re-utilised”)) NOT (F23G7/00! OR F22B37/00! OR E03B1/00! OR D06F39/00! OR F28D7/00! OR G05D9/00! OR B28C9/00! OR G05B19/00! OR E03F5/00! OR D06F39/00! OR F28D7/00! OR G05D9/00! OR B28C9/00! OR G05B19/00! OR E03B1/00! OR E03C1! E03D5 F25B27 F24D17 OR B01D21! OR B01D29! OR B01D33! OR B01D35! OR B01D36! OR B01D50! OR B01D61! OR B01D63! OR B01D65! OR B09B3! OR B08B9! OR B08B3! OR C02F)	146

La Tabla 1 describe la ecuación de búsqueda utilizada y los resultados obtenidos para el periodo 01/01/2012 al 31/12/2017, en el campo título, considerando una patente por familia, sin la inclusión de documentos que tengan vacíos en el título o resumen y con fecha de la primera prioridad como referencia de la solicitud ante la oficina de patente respectiva.

Los códigos que se observan en la Tabla 1, corresponden a la Clasificación Internacional de Patentes (IPC) y se refieren principalmente a procesos del tratamiento del agua, componentes, partes, piezas, aparatos y programas de control de efluentes residuales que no son relevantes para el estudio. La estrategia de búsqueda utilizada, garantiza que los resultados obtenidos pertenezcan al área de interés y los indicadores generados sean propios de un análisis de tendencias en el reciclaje de las aguas residuales y no en tratamiento.

Tabla 2: Evolución de patentes por año (2000- 2017).

Año	Patentes	Año	Patentes
2000	3	2009	7
2001	6	2010	16
2002	2	2011	15
2003	2	2012	12
2004	1	2013	14
2005	2	2014	36
2006	6	2015	38
2007	6	2016	26
2008	4	2017	20

3. Resultados y discusión

Patentes reportadas por año y su tendencia de patentamiento.

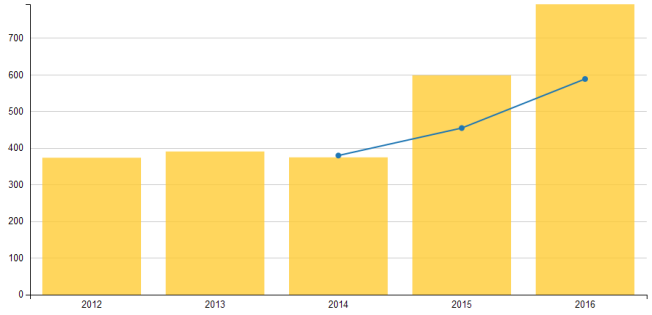


Figura 1: Número de patentes por año y tendencia de patentamiento (2012-2017).

La ecuación de búsqueda planteada recuperó 146 registros de solicitudes y concesiones de patentes, el 82,19 % de los documentos fueron publicados entre los años 2014 al 2017, resaltando el año 2015 con 38 textos de innovación científica. Adicionalmente, se evidencia una tendencia constante en los 3 últimos años de solicitud de patentes en reutilización/reciclaje de las aguas residuales, dado el interés que existe en el desarrollo de nuevos productos y/o innovaciones tecnológicas que permitirán atender la problemática actual y el futuro inmediato de los recursos hídricos y su calidad. En la Figura 1 se muestra la evolución patentométrica en el reciclaje de las aguas residuales.

Es importante mencionar que la cantidad de patentes que se muestran en este estudio están vinculadas con la fecha de prioridad y no de publicación, lo que permite identificar el año en que fue introducida la protección ante la oficina de patente del país solicitante, además arroja un dato importante, porque representa la fecha más cercana a la invención.

La tendencia de proteger tecnologías e invenciones relacionadas con el reciclaje de las aguas residuales inicia en el año 2000 con 03 documentos de patentes, manteniendo un promedio de 04 invenciones por año hasta el 2009. En el 2010, se multiplica el número de textos protegidos por parte de la comunidad científica y corporaciones interesadas en documentar experiencias exitosas en esta área de estudio, como muestra de la factibilidad técnica-económica de obtener materiales con alto valor agregado a partir de un subproducto de origen industrial o doméstico, pasando de 07 a 16 documentos, incrementando nuevamente a 36 patentes en el 2014. Un comportamiento cíclico observado en 17 años de registro y solicitudes de patentes (Tabla 2).

Patentes Clasificadas según el origen de Procedencia.

Los resultados arrojados permitieron tratar, analizar y clasificar la información en 03 grandes grupos, aquellos relacionados con la reutilización y/o reciclaje de las aguas residuales de origen industrial, las de procedencia doméstica y las invenciones relacionadas a dispositivos, máquinas o sistemas que permiten re-usar estos efluentes para una mejora continua del proceso.

Tabla 3: Evolución de patentes por año (2000-2017).

Año	I	%	U	%	D	%	Total
2012	8	67	2	17	2	17	12
2013	10	71	3	21	1	7	14
2014	19	53	11	31	6	17	36
2015	15	39	21	55	2	5	38
2016	13	50	10	38	3	12	26
2017	12	60	5	25	3	15	20
Total	77	57	52	31	17	12	146

I: Industrias U: Urbanas D: Dispositivos

La Tabla 3 muestra la distribución de patentes por año, clasificadas según origen de procedencia. Se determinó que el 57 % de las patentes corresponden a invenciones que permiten el aprovechamiento de los materiales de valor agregado presentes en los efluentes industriales, mientras que el 31 % pertenecen a la reutilización de las aguas procedentes de las actividades urbanas, solo 12 % de los documentos protegidos están orientados al desarrollo de técnicas para llevar a cabo este proceso. La cantidad promedio de textos de invención para las aguas industriales es de 13 patentes por año, 09 para los efluentes domésticos y 03 para el desarrollo de dispositivos.

Según información reportada en la Tabla 3, se observa una tendencia hacia el aprovechamiento de las aguas de origen industrial por encima de la urbana; a excepción del 2015 donde se registraron 21 patentes destinadas a este sector, representando el 55 % del total generado en el año. La razón de aprovechar los efluentes generados por las actividades humanas se fundamenta en la escasez de recursos naturales, el costo que amerita la explotación de yacimientos y los daños colaterales que conllevan estas acciones, contribuyendo a la visualización de los residuos como materiales de interés que pueden ser recuperados y reinsertados nuevamente al proceso productivo, en especial los de procedencia industrial porque concentran materiales y elementos químicos importantes para la industria.

Adicionalmente, la presión social y el reforzamiento del sistema jurídico nacional e internacional en el cumplimiento de normas y leyes que conduzcan a un sistema circular de producción, ha propiciado cambios de paradigma en distintas naciones del mundo, como garantía para cubrir las necesidades de las generaciones presentes y futuras [2]. En tal sentido, los sistemas de producción industrial tendrán que llegar a ser sostenibles y con adaptaciones tecnológicas que permitan una mayor eficiencia.

Las industrias tienen el tamaño y los recursos necesarios para aprovechar los cambios tecnológicos y adoptar sistemas de consumo racional de materias primas y energía, así como de valorización de subproductos. Anglo American en

su página web https://www.angloamerican.com se define como una compañía minera global que ha emprendido acciones de reutilización de efluentes como agua potable, agua de procesos industriales y agua que puede evacuarse con seguridad en el ambiente; al mismo tiempo que separa el yeso del agua y lo utilizan como material de construcción, minimizando los costos relacionados con la importación del agua y el vertido sin control de los residuos generados.

Patentes clasificadas según el origen de procedencia.

Las patentes se utilizan para comprobar el rendimiento tecnológico de los países, constituyen un indicador de las actividades más cercanas al desarrollo de una determinada tecnología [8]. En tal sentido, se aprovecha la información técnica disponible en los documentos de patentes como fuente de consulta para la descripción de métodos, procedimientos, tecnologías, entre otros, que permiten determinar la tendencia mundial en el reciclaje de las aguas residuales para la resolución de un problema de carácter global. De lo anterior, se observó una inclinación por parte de empresas, universidades y centros de investigación a orientar sus estudios al desarrollo de procesos que demanden menos consumo de agua, métodos de extracción de elementos y materiales químicos contenidos en las aguas residuales; así como la fabricación de nuevos materiales a partir de los efluentes generados en la industria y municipalidad.

Adicionalmente, se emplearon los códigos de la Clasificación Internacional de Patentes, IPC (International Patent Clasification), para explorar la pertinencia de las áreas de conocimiento y los usos secundarios de las aguas residuales, clasificados según su especificación técnica. La Figura 2 señala los códigos y como se estructuran jerárquicamente, diferenciando sección, clase principal, subclase, grupo principal y código completo, convirtiéndolos en un sistema altamente ordenado y objetivo para clasificar el contenido de patentes. Los códigos de clasificación pueden referirse a dominios de aplicación y/o a tecnologías específicas.

Extrayendo una muestra de los principales 50

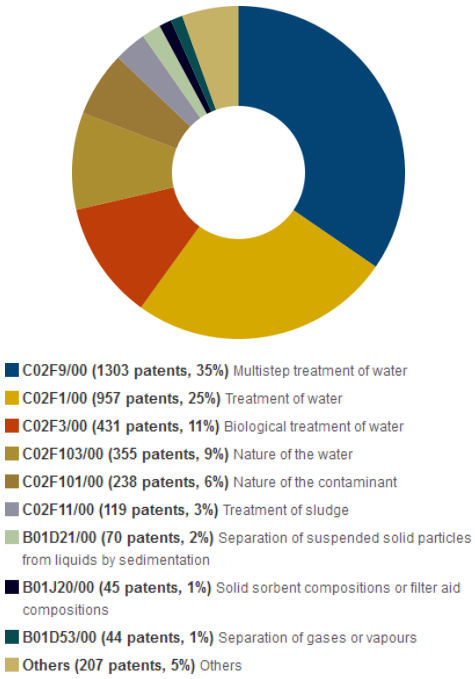


Figura 2: Distribución por código internacional de patentes (2012 – 2017).

códigos IPC, se observa que el 15 % de los documentos trata sobre invenciones de sistemas y/o dispositivos de calentadores de fluidos con bombas de calor para el aprovechamiento de la energía emanada del proceso de descomposición de las aguas residuales, el 12 % sectoriza las protecciones que provienen de la elaboración de materias primas distintas de los minerales; mientras que el desarrollo de componentes, bombas de calor y otros detalles se ubican en 10, 9 y 7 % respectivamente. Otras invenciones con menor número de protecciones pero de igual importancia son las categorías vinculadas con la extracción de metales, obtención de níquel cobalto, sales, entre otros, descritas y clasificadas según el sector productivo que las genera.

Patentes orientadas a la reutilización/reciclaje de las aguas residuales por sector económico.

Apoyados en los análisis estadísticos de las patentes y detallando la información que contienen, se logra determinar el rendimiento inventivo de las multinacionales y el ascenso de las tecnologías emergentes, como indicador de utilidad para las industrias que deseen invertir en mejorar sus

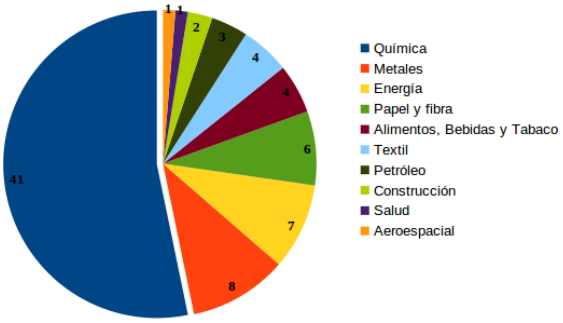


Figura 3: Número de patentes orientadas a la reutilización/reciclaje de las aguas residuales por sector económico (2012–2017).

procesos y maximizar sus recursos [9]. De lo anterior, se refleja la Figura 3 y la orientación de las patentes del sector industrial, categorizadas por actividad económica.

De las 77 patentes relacionadas con la reutilización y reciclaje de las aguas residuales de origen industrial, 53 % provienen de experiencias exitosas en la industria química, con un total de 41 documentos desde el 2012 al 2017. Seguida del sector metalúrgico, específicamente hierro/acero y aluminio con 08 textos de invención representando el 10 %, 9 % el sector energético, 6 % papel y fibra, y 4 % alimentos, bebidas y tabacos. Estos 05 sectores de la industria básica e intermedia representan el 80,52 % del total de los documentos de patentes de aquellas empresas que han protegido sus tecnologías y han logrado mejorar la eficiencia del proceso de reuso, reciclaje y/o la obtención de productos de mayor valor añadido presente en las aguas residuales. Otros sectores con menor participación pertenecen al área de la construcción, petróleo, salud y aeroespacial.

La industria química lidera la tendencia en el reciclaje de las aguas residuales, y es que desde que comenzó el desarrollo de este sector se han producido y diseminado aproximadamente 100.000 nuevas sustancias químicas en el medio ambiente, incrementando en 1.000 nuevas sustancias cada año. Por esta razón, la industria química impulsa el desarrollo de materiales, procesos y reacciones avanzadas para una producción más sostenible y eficiente en recursos y energía; favoreciendo la reutilización y la obtención de productos de mayor valor añadido hacia la transformación de una química verde [8].

A pesar que el reciclaje de las aguas residuales es una tendencia de reciente data, el sector químico registra información técnica importante sobre la recuperación de tintas, níquel, titanio, paladio, zinc, azufre, entre otros materiales y elementos químicos recuperables y presentes en las aguas residuales industriales propias del proceso que lo caracteriza. Una de las invenciones que destaca fue registrada bajo el código CN105039717A [10] y trata sobre un método que permite reciclar paladio de las aguas residuales de la sección de activación de paladio alcalino, el proceso inicia con una reducción del paladio bruto disuelto con agua regia, la sustancia no disuelta se filtra y la relación de masa volumétrica del agua regia y el paladio en bruto es de 5-6 a 1 L/kg. Se realiza la adsorción en columna de iones que posteriormente son regeneradas y el paladio es reciclado a través de un líquido regenerado. De acuerdo con el método, las resinas aniónicas se usan para absorber selectivamente $[PdCl_4]^{2-}$, los metales base de cobre, níquel y similares se separan efectivamente, la tasa de reciclaje es mayor al 96 % y la pureza del producto es mayor que 99,98 %.

En cuanto al enfoque visualizado por el sector metalúrgico, se observó registros de patentes con recuperación de cobre, níquel, cadmio y zinc, así como metales pesados y floruros a partir del efluente generado en sus procesos. La patente registrada bajo el número CN103924253A [11], trata sobre un método que recicla metales pesados y fluoruros a partir de un pretratamiento de separación de aceite en las aguas residuales de decapado de acero inoxidable; iniciando con un proceso de decantación en un estanque de sedimentación primaria, prensado del material sólido sedimentado y un tratamiento de reducción de la temperatura media para reciclar el polvo de hierro; se emplea intercambio iónico en el líquido claro obtenido del estanque de sedimentación primaria para obtener $NiCl_2$ y se sedimenta el líquido concentrado (obtenido después del intercambio iónico) por segunda vez para obtener

material de fluoruro de calcio. El método protegido se puede aplicar ampliamente a las empresas de producción de acero inoxidable sin que represente gran inversión porque se puede completar sobre la base del equipo existente.

Patentes orientadas a la reutilización/reciclaje de las aguas residuales urbanas.

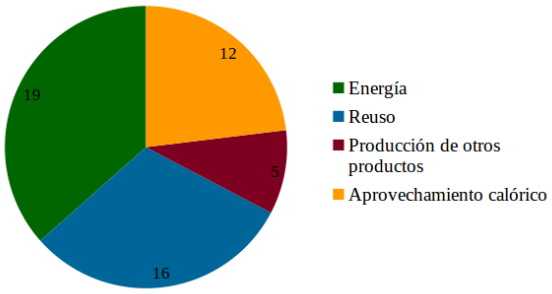


Figura 4: Número de patentes orientadas a la reutilización/reciclaje de las aguas residuales (2012 – 2017).

Las patentes relacionadas con el sector urbano generaron 52 documentos durante el período de estudio (Tabla 3), 19 textos de invención se inclinan hacia el aprovechamiento energético de los efluentes domésticos, representando el 31 % del total; 16 tratan sobre las opciones de reutilización de los residuos procedentes de las áreas de la ducha, cocina, lavado, y aquellas que no contengan materia fecal. Mientras que el aprovechamiento calórico, producto de la descomposición de la materia orgánica de estas aguas, representan el 23 % con 12 documentos de patentes y la producción de nuevos materiales a partir de los residuos generados en actividades comunes del ser humano, representa el 10 % con 05 documentos de invención, como expone la Figura 4.

Algunas patentes evidencian la producción de nuevos materiales con mayor valor añadido, aquella identificada bajo el código CN204125171U [12], muestra un modelo para el reciclaje de recursos de estruvita a partir de nitrógeno y fósforo en aguas residuales. El documento describe un mecanismo de recogida de cristal de estruvita dispuesto en la salida de un tubo de descarga de los lodos, considerando la inclinación y forma del equipo, material con la que está formado (capa de tela geotécnica) y detalles de operación en todo el proceso para una separación eficiente del agua-lodo del precipitado de estruvita.

> La *estruvita* es un mineral de la clase de los minerales fosfatos. Este mineral puro teórico contiene únicamente amonio, fósforo y magnesio, en la realidad se obtienen cristales con trazas de cromo, níquel y plomo que varían en función del proceso empleado, obteniéndose un cristal de entre 90–98 % de pureza.

La reutilización de las aguas grises, junto a las tecnologías de conservación más simples para aplicaciones urbanas en retretes y duchas o el reciclaje de las aguas grises domésticas, también hacen más accesible la conservación del agua para los habitantes de las ciudades. Además, estas tecnologías pueden reducir el costo de oportunidad a la hora de seleccionar las opciones más ecológicas a nivel individual y comunitario, conduciendo a la más eficientes en materia de planificación urbana y diseño de edificios más verdes [4]. En la actualidad, el uso planificado de las aguas residuales municipales es una práctica habitual en países del Oriente Medio y África Septentrional, Australia y el Mediterráneo, así como también en México, China y los Estados Unidos. No obstante, además de los incipientes esfuerzos de instituciones como AQUASTAT, no hay un inventario completo de la magnitud de aguas residuales tratadas o no tratadas que son descargadas al medio [13].

Por su parte, en los EE.UU., se ha estimado que para algunos ríos el agua se ha utilizado y reutilizado más de 20 veces antes de llegar al mar, recuperando materiales útiles, tales como minerales (fosfatos) y metales. Mientras que el agua de enfriamiento puede proporcionar calor y los lodos residuales podrían producir biogás o quizás solo pueden ser eliminados [13]. En Asia Oriental se han observado grandes progresos, con un incremento de la cobertura de fuentes de abastecimiento de agua potable mejorada del 68 %

en 1990 al 88 % en el 2006. A pesar de las mejoras alcanzadas en algunas regiones, la contaminación del agua sigue creciendo a nivel mundial [14].

Posición mundial de países en reutilización/reciclaje de aguas residuales

Las patentes permiten generar indicadores tecnológicos para la toma de decisiones, ubicación de posibles socios comerciales, nichos y transferencia tecnológica en regiones que han aplicado la invención para optimizar procesos y mejorar la calidad de vida de la población [9], sin embargo, los obstáculos culturales al avance tecnológico, como la resistencia a la reutilización de las aguas residuales para agua de consumo, pueden retrasar la adopción de una determinada tecnología [4].

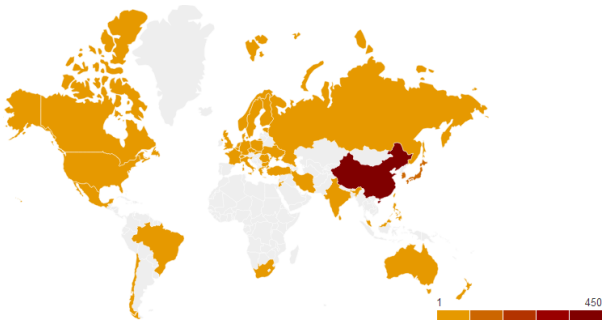


Figura 5: Distribución geográfica de patentes (2012 – 2017).

Tabla 4: Registro y solicitudes de patentes por país (2012 – 2017).

País	2012	2013	2014	2015	2016	2017
China	4	14	22	41	26	29
República de Corea		1		1	2	
Estados Unidos					1	

El análisis de la extensión geográfica de las patentes permite revelar tanto el impacto de la reutilización y reciclaje de las aguas residuales como su mercado potencial. La Figura 5 muestra los países con actividades de patentamiento en aguas residuales y la Tabla 4 muestra los países que lideran la tendencia de valorización de las aguas residuales para el caso de una patente por familia, evidenciando una gran participación del continente asiático, encabezado por China con 78,38 % del total de patentes, seguido de la República de Corea con 13,51 % y Estados Unidos con 5,41 % del total de invenciones tecnológicas.

Los países resaltados muestran fortalezas en cuanto al reciclaje de las aguas residuales, China protege invenciones relacionadas a la recuperación de cobre, níquel, zinc cadmio, y otros metales valiosos presentes en las aguas residuales de las actividades básicas de hierro / acero y aluminio. Por su parte, Corea inclina sus procesos tecnológicos a la reutilización de las aguas residuales urbanas y la recuperación de metales de algunos procesos que lo generan; mientras que Estados Unidos patenta información acerca de la utilidad de los efluentes urbanos para hacer materiales fibrosos no tejidos y aprovecha el calor residual generado en el proceso.

Para dejar de depender tecnológicamente de otros países, China viene apostando desde los años 80 por tener su propia innovación y posicionamiento en el entorno internacional como un líder en alta tecnología y en industria de calidad, fortaleciendo los vínculos entre las universidades y las empresas, con atracción de talento extranjero, para mejora de las herramientas de protección intelectual y fortalecimiento de la cooperación internacional. Además, este país apuesta a que en el 2020 los avances en ciencia y tecnología aporten el 60 % del crecimiento económico del país asiático [15].

China mantiene un promedio de 22 documentos por año, aproximadamente, registrando y solicitando protección tecnológica a 41 documentos de invención para el año 2015. Cuenta con la participación de empresas, centros de investigación y universidades que desarrollan investigaciones para el mejoramiento de la calidad del agua residual industrial y urbana, así como el desarrollo de sistemas que contribuyan a optimizar el proceso.

La identificación de empresas, centros de investigación y universidades que solicitan la protección de una determinada invención facilita al investigador o empresario información sobre el nivel de especialización o fortaleza tecnológica de un país y contribuye a los gestores de políticas a identificar los puntos fuertes y débiles de sus

sistemas de innovación nacional [16]. Adicionalmente, muestra los compromisos internacionales asumidos por cada nación en la resolución e inversión en I+D+i para cubrir las necesidades actuales y de futuro en la mejora de la calidad de los recursos hídricos, tendencia que se ha evidenciado a lo largo de este estudio y reflejada de manera cuantitativa a través de los resultados de las patentes.

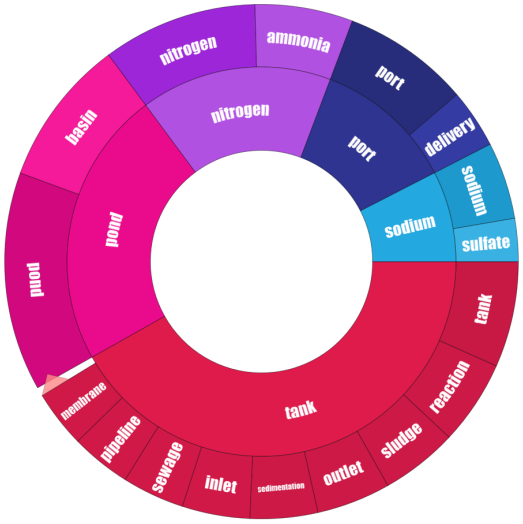


Figura 6: Mapa de términos de la familia de patentes (2012 – 2017).

Por otra parte, si bien las publicaciones, reportes y noticias ofrecen un panorama de las tendencias en investigación en el sector del agua, las patentes posibilitan un análisis a detalle sobre los desarrollos tecnológicos. Estos documentos permiten seguir con un nivel de mayor detalle, la evolución de las actividades de I+D+i en la creación de nuevos productos y procesos [8]. El indicador de términos proporciona una descripción general rápida del contenido principal de las patentes, una visión general de las aplicaciones, variaciones y tecnologías. En la Figura 6, destacan palabras relacionadas con el proceso donde se lleva a cabo la gestión de las aguas: “tank” (tanque), “drainage” (drenaje) y tub (tina). Adicionalmente palabras como resource (recursos) y food (comida), recovery (recuperación) nos introduce en las posibilidades de recuperación de elementos químicos que pueden ser aprovechados a partir del buen uso de los efluentes generados.

Según informe generado por la Unesco [14, 8], la mayoría de las patentes para el seguimiento del impacto medioambiental entre 1978 y 2002 se concedieron para el tratamiento de aguas contaminadas, dando fe de la importancia de los avances tecnológicos en el campo de la información y de las comunicaciones en la gestión sostenible de los recursos hídricos.

4. Conclusiones

La investigación permitió identificar las alternativas tecnológicas para recuperar materiales y transformarlos en residuos útiles que puede ser empleados como insumos para el sector empresarial. Existen tecnologías y procesos que se han desarrollado en otros países para el tratamiento y la recuperación de valor agregado de las aguas residuales, detalles técnicos que se encuentran descritos en los documentos de patentes como herramienta a utilizar para extraer información precisa y actualizada para la resolución de problemas nacionales. La industria química y metalúrgica lideran un amplio desarrollo tecnológico en la recuperación de elementos químicos y metales que están presentes en las aguas residuales de cada uno de sus procesos. Estas actividades contribuyen a la reducción de costos operativos, creación de mercados secundarios a partir de los subproductos recuperados y a la minimización de los impactos producidos al ambiente.

Los países asiáticos son liderados principalmente por China, que se constituye como la nación con mayor producción y registro de documentos de patentes relacionadas con el reciclaje de materiales y elementos químicos de las aguas residuales industriales. Sus protecciones están orientadas a la recuperación de cobre, níquel, zinc cadmio, y otros metales valiosos de los efluentes procedentes de las actividades básicas de hierro/acero y aluminio, lo que le ha permitido identificar oportunidades de mayor eficiencia de los recursos y contar con actividades de valor añadido que pueden ser comercializables. Corea inclina sus procesos tecnológicos a la reutilización

de las aguas residuales urbanas y la recuperación de metales de algunos procesos que lo generan; mientras que Estados Unidos patenta información acerca de la utilidad de los efluentes urbanos para hacer materiales fibrosos no tejidos y aprovecha el calor residual generado en el proceso.

Se observa una tendencia hacia el aprovechamiento de las aguas de origen industrial por encima de la urbana debido principalmente a que concentran materiales y elementos químicos presentes en los efluentes industriales que pueden ser aprovechados, recuperados y re-insertados al proceso productivo que los generó u otros que demanden su utilización. Las aguas residuales domésticas son re-usadas en la limpieza de espacios públicos, vehículos u otros procesos que no sean de ingesta o contacto humano; se aprovechan para la generación de energía, calefacción o para la recuperación de nutrientes necesarios en la agricultura. Los documentos de patentes contienen información técnica importante que pueden ser de utilidad para la resolución de problemas con adaptaciones tecnológicas requeridas por el país solicitante. Adicionalmente, permiten identificar posibles socios comerciales para propiciar negociaciones entre países, empresas o transferencia tecnológica entre universidades y centros de investigación de diferentes latitudes.

5. Referencias

[1] M.H. Badii, J. Landeros, y E. Cerna. El recurso de agua y sustentabilidad. *Revista Daena (International Journal of Good Conscience)*, 3(1):661–671, 2008.

[2] Oficina de Naciones Unidas de apoyo al Decenio Internacional para la Acción. "El agua, fuente de vida" 2005-2015; agua e industria en la economía. Technical report, Organización de las Naciones Unidas (ONU), Zaragoza, España, 1995.

[3] Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado. Technical report, UNESCO, Paris, Francia, 2017.

[4] Programa de ONU-Agua para la Promoción y la Comunicación en el marco del Decenio. Agua y tecnología en la transición hacia una economía verde. Technical report, Organización de las Naciones Unidas, Zaragoza, España, 2011.

[5] C.A. Zaror–Zaror. *Introducción a la ingeniería ambiental para la industria de procesos*. Concepción, Chile, 2000.

[6] UN WATER. Informe de las Naciones Unidas sobre los recursos hídricos 2019 "No dejar a nadie atrás". Technical report, UNESCO, Paris, Francia, 2019.

[7] Assessment, (WWAP) Programme World Water. Informe de las Naciones Unidas sobre los recursos hídricos en el mundo 2015: AGUA PARA UN MUNDO SOSTENIBLE - DATOS Y CIFRAS. Informe, ONU, 2015.

[8] TECNALIA AIDICO (Instituto Tecnológico de la Construcción), FEIQUE (Federación Empresarial de la Industria Química Española), Inkemia–IUCT. IQAC (Instituto de Química Avanzada de Cataluña). *El futuro de la Química sostenible Hoja de Ruta*. 2013.

[9] F. Mateos y S. Rodríguez. *Tendencias en tecnología del agua*. Clarke, Modet & Co, Madrid, España, 2014.

[10] Z. Zhao and W. Wu. CN105039717A – Method for recycling palladium from alkaline palladium activation section waste water, 2015.

[11] Q. Chen and Y. Chen. CN103924253A – Method for recycling heavy metal and fluorides from stainless steel pickling waste water, 2014.

[12] Z.D. Xueyuan, X. Lin, Y. Xie, H. Shen, Y. Zhou, and Z. Zhang. CN204125171U – Device for resource recycling of struvite from nitrogen and phosphorus in waste water, 2015.

[13] WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017, El Recurso No Explotado. Informe, UNESCO, 2017.

[14] UN WATER. 3er Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo: El agua en un mundo en constante cambio. Informe, UNESCO, 2016.

[15] A. Martínez. Tratamiento de aguas China. Technical report, Centro para el Desarrollo Industrial Industrial, CDTI, Madrid, España, 2016.

[16] O. González-Cabrera, T. Ruiz-Pérez, M. Claro-Pérez, N. Pérez-Pino, G. Pérez-Gálvez, y L. Collazo-Alfonso. Estudio de patentes sobre tecnologías para tratamiento de agua y el agua residual. *Transinformação*, 26(39):339–347, 2014.

Tech note: exploratory analysis of the radioactive activity in the El Baúl Massif (Cojedes State-Venezuela)

Richard Barrios*,[a], Nelson Falcón[b]

[a]*Laboratorio de Física de la Atmósfera y el Espacio Ultraterrestre, Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología – FACyT, Universidad de Carabobo, Venezuela.*
[b]*Grupo de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología – FACyT, Universidad de Carabobo, Venezuela.*

Abstract.- Studies related to oil exploration in Venezuela suggest that the El Baúl area (Edo Cojedes) contains uranium deposits and other strategic materials. The present work was oriented to the search, location and detection of rock samples, with high levels of radioactivity in areas near the El Baúl Massif, as well as the estimation of their levels of radioactive activity. Using Geiger-Muller detectors, measurements were taken at previously selected sites. The detected radioactive activity values range from a minimum value of 214CPM (563Bq) to a maximum value of 367CPM (966Bq). It is concluded that this radioactive activity exceeds the normal values for natural radioactivity due to cosmic rays and indicate the presence of uraninite deposits. It is necessary to carry out new research to certify and quantify the reserves of radioctive materials in the area.

Keywords: natural radioactivity; uraninite; thorium-uranium; El Bául Massif.

Nota técnica: análisis exploratorio de la actividad radiactiva en las Galeras de El Baúl (Estado Cojedes–Venezuela)

Resumen.- Estudios relacionados con la exploración petrolífera en Venezuela sugieren que la zona de El Baúl (Edo. Cojedes) alberga yacimientos de uranio y otros materiales estratégicos. El presente trabajo se orientó a la búsqueda, localización y detección de muestras de rocas, con niveles de radiactividad elevados en zonas cercanas al Macizo de El Baúl así como la estimación de sus niveles de actividad radiactiva. Empleando detectores Geiger-Muller se realizaron mediciones en sitios previamente seleccionados. Los valores de actividad radioactiva detectados van desde un valor mínimo de 214 CPM (563Bq) hasta un valor máximo de 367 CPM (966Bq). Se concluye que esta actividad radiactiva supera los valores normales para la radiactividad natural debida a rayos cósmicos e indican la presencia de yacimientos de uraninitas. Se plantean la necesidad de profundizar la exploración para certificar y cuantificar las reservas de yacimientos de materiales radiactivos de la zona.

Palabras clave: radiactividad natural; uraninitas; uranio-torio; Macizo de El Baúl.

Recibido: 30 de noviembre, 2018.
Aceptado: 25 de junio, de 2019.

1. Introducción

El Baúl es una localidad ubicada en el Municipio Girardot, al sur del estado Cojedes. Se ubica entre los 8°32′27″ y 9°13′29″ de latitud norte y los 67°59′21″ y 68°47′8″ de longitud oeste, limita por el Norte con los municipios Ricaurte, Rómulo Gallegos y Pao de San Juan Bautista, por el Sur con el estado Barinas, limita por el Este con el municipio Pao de San Juan Bautista y con el estado Guárico y por el Oeste con el estado Portuguesa. Se trata de una formación geológica del periodo pérmico, con datación entre 300 y 500 millones de años muy diferenciada geomorfológicamente del Macizo Guayanes y de los Andes Venezolanos [1, 2]. Se trata una formación de macizos circundada por los llano centrales de origen aluvional mucho mas tardío; las Galeras del Baúl como toponímicamente se les conoce, conforman un cinturón pericratónico Paleozoico de rocas ígneas y metamórficas [3,4] elevadas unos centenares de metros sobre la extensa llanura de los Estados Cojedes, Portuguesa,

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*richbr2014@gmail.com (R. Barrios)

Guárico y Barinas con los cuales colinda. Por su antigüedad es considerada con gran potencial para la ubicación, exploración y explotación de recursos uraníferos junto a otras zonas igualmente antiguas en nuestro país tales como El Escudo Guayanes y los Andes.

En Venezuela fueron realizados los primeros estudios de exploración de yacimientos de uranio en el año de 1952 intensificándose los mismos con la creación de la Comisión Nacional de Asuntos Nucleares y con la preparación de un plan nacional de exploración. Posteriormente fueron publicados los avances obtenidos aunque disminuyeron las actividades exploratorias debido a la disminución del interés en la exploración y explotación de la energía nuclear en nuestro país [3]. En el caso del presente estudio, se considera que los yacimientos de uranio se encuentran asociados a discordancias de rocas pertenecientes al cretácico reciente sobre un basamento que pudiera ser del precámbrico o perteneciente a un período mas joven predominando entonces las condiciones relacionadas con el tipo de roca y ambiente mencionado anteriormente. El estudio de la historia geológica del macizo de El Baúl ha sido profundizado mediante el desarrollo de geocronología U-Pb en cristales de zircón hallados en esta importante zona del país [4], sin embargo en tales estudios geocronológicos no se realizaron medidas in situ de radiactividad natural para corroborar la presencia de materiales radiactivos, más allá de la datación por cuantificación isotópica de Uranio-Plomo en las rocas ígneas encontradas.

Una situación semejante a la ya descrita se presenta en torno a la zona donde se elabora el presente estudio en la cual se ha verificado la existencia de rocas reconocidas como anómalas en su concentración de uranio. Son estas zonas en las que se detecta uranio como producto de la meteorización, con presencia de Uraninita (mineral en rocas metamórficas, de dióxido y trióxido de uranio). Estas zonas se caracterizan por sus cambios de ambiente de oxidante a reductor, convenientes para la realización de estudios prospectivos de yacimientos de uranio. La zona de El Baúl está compuesta por tres grandes grupos geológicos los cuales comprenden una importante asociación granítica [3, 5].

El estudio de las concentraciones de uranio en ciertas zonas con potencial petrolero es otra de las áreas que debe ser desarrollada en el país [6, 7]. Las consideraciones relativas a la búsqueda de uranio en El Baúl están relacionadas con estudios mas generales, de búsqueda de uranio, realizados en otras zonas consideradas de gran importancia económica tal como la faja petrolífera del Orinoco [8, 6].

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos de la investigación exploratoria realizada en las cercanías del Hato Piñero, principal promontorio de las galeras de El Baúl, adyacente a la localidad homónima con el fin de medir los niveles de radiactividad natural superficial a fin de detectar depósitos naturales de rocas graníticas con actividad radiactiva. El estudio se fundamenta en la presunción [3] de la existencia de yacimientos de uraninitas, sugerida por la geocronología y la petrología exploratoria descrita.

La posible existencia de depósitos de uraninitas en las galeras de El Baúl, toda vez que son promontorios naturales de apenas unos centenares de metros, nos induce a pensar que de existir tales yacimientos los mismos deben mostrar una actividad radioisotópica superficial asociada a la existencia de rocas circundantes contentivas de materiales radiactivos. Se trata pues de verificar in situ, mediante mediciones exploratorias, si el nivel de actividad radiactiva superficial es superior a los valores medios esperados en la zona, debido a rayos cósmicos y a la muy escasa presencia de uranio en los sedimentos mas tardíos que conforman los llanos venezolanos circundantes.

Varios países poseedores de limitadas reservas de petróleo han desarrollado la energía nuclear como fuente primaria de energía para sus sociedades, por esta razón el uso de materiales radiactivos tales como el uranio se ha convertido en un aspecto fundamental en el sostenimiento de dichas sociedades. En tal sentido conviene referirnos brevemente a los elementos radiactivos y al uranio particularmente. Todos los elementos pesados ($Z > 83$) hallados en la naturaleza son radiactivos y decaen por emisión alfa o beta. Los elementos mas pesados que el ${}^{209}_{83}Bi$ decaen en otros

elementos radiactivos descendientes integrantes de series de radionúclidos que finalizan al formarse nuevas especies estables. La serie del uranio comienza con $^{238}_{92}U$ y finaliza en el elemento estable $^{206}_{82}Pb$. El uranio en su estado natural puede hallarse en equilibrio con descendientes de vidas mas cortas siempre que estos no sean afectados por procesos químicos o físicos. Es probable que el equilibrio se presente entre ciertos subconjuntos del núclido de la serie.

2. Metodología

La expedición exploratoria de conteo radiactivo se realizó los días 08-13 de Marzo de 2016. El grupo de trabajo se trasladó a la zona previamente identificada, ubicada en los predios de la Estación Biológica de la Fundación Hato Piñero, región de reserva botánica y forestal descrita en [9]. La Figura 1 muestra una vista panorámica del área estudiada, en las Galeras de El Baúl y una fotografía por satélite de la zona descrita. Se seleccionó esta área por tener el macizo mas elevado e icónico de las Galeras de El Baúl, ubicado al pie de la convergencia de los ríos San Carlos y Turbio colindante con la reserva forestal de la Estación Biológica Hato Piñero.

Al ser un área ecológicamente protegida el macizo se encuentra en estado natural y el mismo no presenta señales aparentes de intervención humana importante que afecte o contamine los resultados. Así, el área estudiada del macizo no cuenta con caminos, vías de penetración, torres, tendidos eléctricos, o urbanismos de algún tipo y la misma se ubica al pie de las Galeras de El Baúl. Para la realización de este estudio se recolectaron muestras en la mencionada zona.

En la detección de radiación ionizante emplearemos un detector de radiación INSPECTOR *cr* del tipo Geiger–Muller (sensibilidad a radiaciones gamma 3340 CPM/mR/hr relativo al Cs-137 y con eficiencia Sr(Y)-90 aproximada 38 %) para estimar la actividad en cuentas por minuto (CPM) (Figura 2) y para la ubicación de los puntos de medición se utilizaron geolocalizadores GPS marca Garmin *cr* de precisión aproximada de dos metros.

a) Vista desde el Hato Piñero.

b) Vista satelital tomada de Google Maps de las Galeras adyacente a la localidad de El Baúl.

Figura 1: Vista panorámica del área de estudio.

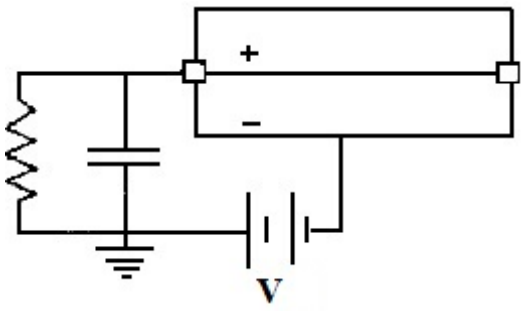


Figura 2: Representación esquemática básica de un dispositivo detector de radiación [10].

Las mediciones fueron efectuadas sobre afloramientos naturales de rocas a la intemperie, carentes de vegetación y ubicadas en las cercanías de la cima del macizo principal y/o en el interior mismo del macizo en la gruta natural conocida como Cueva El Ermitaño (Figura 3).

La actividad de una muestra radiactiva permite conocer el número de desintegraciones por segundo que se producen en la misma. Dado que

Figura 3: Entrada a la Gruta El Ermitaño en el macizo principal de las Galeras de El Baúl.

el contador empleado mide solamente una fracción de la totalidad de la radiación registrada (efic[%]) tendremos que realizar una conversión del valor detectado a la actividad radiactiva que nos interesa.

Para obtener los niveles de actividad (A[desintegración/min]) emplearemos los valores de radiación observada (RO[cuentas/min]) obtenidos con el contador de radiación y el factor de eficiencia (efic[%]) reportado por el fabricante (ver la ecuación (1)):

$$A = (ROefic)/100 \tag{1}$$

Para conocer la tasa neta de desintegraciones de una muestra obtenida en la zona de interés debe medirse el número de eventos n_g ocurridos en un tiempo t_g. La tasa neta está dada por la razón $r_g = n_g/t_g$. La desviación estándar de esta razón está dada por la desviación de n_g. En este caso consideramos que las medidas obtenidas siguen una distribución de Poisson con media μ_g en cuyo caso la desviación estándar estará dada por la ecuación (2).

$$\sigma_g = \sqrt{\mu_g} \tag{2}$$

Para la determinación de σ_g hacemos $\mu_g = A$ [10].

Todas las medidas se tomaron en un campo abierto, a nivel superficial, en horas diurnas y en tres colinas o galeras adyacentes a la localidad de El Baúl (Figura 1). Los resultados preliminares dan cuenta de la presencia de afloraciones de Riolita, forma extrusiva afanítica del Granito, sin presencia alguna de anomalías magnéticas y con valores de irradiancia solar promedio.

3. Análisis y discusión de resultados

Se presenta a continuación una tabla resumen la cual describe con mayor detalle los valores de las dosis registradas (en CPM), la desviación estándar asociada (STDV), los valores de actividad radioactiva registrada (en Becquerelios) y algunos datos de interés relacionados con el sitio de estudio (ver Tabla 1). Los valores medidos de la radiactividad de las galeras adyacentes a El Baúl, fluctúan entre 4 y 6 veces el valor rms de la actividad radiactiva natural en los llanos, hasta alcanzar el máximo valor de 367CPM ($966 \pm 19Bq$), en un sitio localizado en las coordenadas N08.97587º, W68.28073º a 167 msnm en el borde exterior del Hato Piñero tal como puede apreciarse en la Tabla 1. La Figura 1 muestra de manera gráfica la distribución de los valores de las tasas observadas y su relación con los sitios donde se realizaron las mediciones (Figura 4).

Debe mencionarse que las medidas se efectuaron directamente sobre la superficie de las rocas, particularmente sobre a rocas ígneas de origen volcánico (la riolita es una forma extrusiva del granito) caracterizadas por su textura afanítica, sin embargo en la superficie del terreno y/o en el aire los valores de dosis estuvieron por debajo de las 100 CPM (563 Bq) medidos a la entrada y dentro de la gruta y sobre las rocas calizas-sedimentarias ubicadas en una zona adyacente al sitio de interés (Figura 3).

De manera referencial podemos resaltar que en una banca de concreto común se puede detectar (en promedio) una tasa aproximada de 54 CPM (˜ 142 Bq) valor considerablemente menor al compararlo al mayor valor registrado en nuestro estudio, a saber 966 Bq.

Por definición un nanogramo de ^{226}R presenta actividad isotópica equivalente a 37Bq, de modo que los valores reportados en la Tabla 1, pueden compararse a los valores típicos de la actividad de la pechblenda y otras uraninitas, que presentan actividades en el rango {1..10}Bq. La actividad específica sin embargo, requiere

Tabla 1: Medidas de los valores registrados de dosis en la zona de estudio.

	Latitud	Longitud	Altura (msnm)	CPM	Actividad Registrada(**) (Bq)	STDV
1	N8,965 79°	W68,287 90°	100	214	563	15
2	N8,966 34°	W68,287 90°	160	245	645	16
3 (*)	N8,966 79°	W68,287 22°	182	216	568	15
4 (*)	N8,966 79°	W68,287 22°	182	246	647	16
5	N8,977 03°	W68,274 70°	97	280	737	17
6	N8,976 55°	W68,256 25°	139	240	632	16
7	N8,975 87°	W68,280 73°	167	367	966	19
8	N8,974 25°	W68,272 43°	195	340	895	18

CPM: cuentas/min. (**) Eficiencia porcentual del instrumento = 0,38 %. STDV: Desviación estándar de la medida.
(*) Estos valores corresponden a muestras halladas a una distancia menor que la precisión reportada por el GPS.

conocer la composición isotópica de cada muestra, para estimar el número de desintegraciones por segundo y por unidad de masa de la especie química en cuestión. Esa limitación no pudo ser superada pues se requiere contabilizar la composición elemental de cada roca y además un conteo isotópico por medio de un espectrómetro de masas, para comparar con los valores típicos de actividad específica del ^{235}U y sus progenies. Adicionalmente habría que realizar estudios de prospección geológica a diferentes profundidades para cuantificar los yacimientos de uraninitas. En tal sentido, la Figura 4 muestra de manera gráfica la distribución de los valores de CPM medidos y las coordenadas geográficas donde se realizaron tales mediciones, donde los puntos representan los valores medios asociados a la misma geoposición.

Los resultados obtenidos confirman la presunción de la existencia de yacimientos de uraniotorio en las zonas de las Galeras del Baúl expuesta por algunos autores [3, 5], basados en la datación geológica y en las características geomorfológicas de diversos sitios del país, considerados como reservorios de minerales estratégicos.

La actividad radiactiva manifiesta en el macizo principal de las Galeras de El Baúl invita a la realización de una exploración mas exhaustiva, que incluya la realización de medidas de gammagrafía in situ y la extracción estratigráfica de muestras que permitan caracterizar el yacimiento. La certificación de reservas de minerales estratégicos requiere así mismo, especificar el tipo de Uraninitas

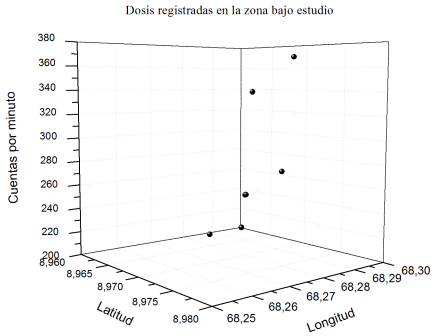


Figura 4: Distribución geográfica de actividad radioisotópica.

presentes, su cantidad y su grado de pureza en comparación con yacimientos similares reportados en otras regiones del país [3, 7, 8] y del continente.

4. Conclusiones

Los actividad radioisotópica natural encontrada en las Galeras de El Baúl muestran la potencialidad de la zona como reservorios de materiales estratégicos que podrían ser empleados tanto en la generación de energía, como en la producción de radioisótopos para la farmacopea, la medicina nuclear y la industria en general. Los valores de radiactividad obtenidos en la zona, en promedio, están por debajo de las dosis máximas permitidas capaces de afectar la salud humana y no presentan por sí mismas riesgo alguno para la biodiversidad de la zona ni para las actividades humanas que allí se desarrollan

($dosis < 0,025 \mu Sv$) y los mismos revelan la gran importancia estratégica que poseen las Galeras de El Baúl como posible fuente de materiales de Uranio y Torio. Conviene mencionar que fueron descartadas posibles anomalías electromagnéticas o rayos cósmicos como responsables de la actividad radiactiva observada en las Riolitas colectadas.

Un aspecto que debe ser tomado en cuenta en la etapa de definición del área de estudio es la posible relación existente entre los niveles de radiación presentes en la zona y la actividad eléctrica debida a la ionización existente, conocida la capacidad de las radiaciones de separar electrones bien sea nucleares o de la corona del átomo.

La realización de estudios exploratorios en el área de los materiales radiactivos debe continuarse y profundizarse basándose en los resultados descritos. La etapa posterior a la ubicación de la zona contentiva de materiales radiactivos requiere de la realización de nuevos estudios en el área de la Física Nuclear, Atómica e Ingeniería Geológica.

Agradecimientos

El presente trabajo es financiado por el FONACYT, Proyecto de Investigación Nº. FONACYT-MPPCTI 2011-000326. Caracterización de Fenómenos Transitorios en la Troposfera baja: Electrometeoros, Litometeoros, Microtornados y Trombas Marinas.

5. Referencias

[1] P. Viscarret and F. Urbani. Petrography of El Baúl massifgranitoids, Cojedes state, Venezuela. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 38(3):200–208, 2015.

[2] P. Viscarret y F. Urbani. Revisión de las investigaciones geológicas realizadas en el Macizo de El Baúl, Estado Cojedes, Venezuela. *Boletín de Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales*, LXX(4):27–69, 2010.

[3] J. Pasquali y R. Sifontes. Exploración de uranio en Venezuela. En *IX CONGRESO GEOLÓGICO VENEZOLANO*, page 74, Caracas, Venezuela, 2007. Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela.

[4] P. Viscarret, F. Urbani y J. Wright. Una nueva geocronología del Macizo El Baúl, estado Cojedes, Venezuela. *GEOS Revista Venezolana de Ciencias de la Tierra*, (42):1–14, 2012.

[5] P. Viscarret, F. Urbani, R. Sifontes y T. Tosiani. Petrología y petrografía de las rocas del Macizo de El Baúl, estado Cojedes. *GEOS Revista Venezolana de Ciencias de la Tierra*, 42:118–121, 2012.

[6] D. Palacios, H. Barros, J. Salas, E. Fusella, Y. Avila y D. Teixeira. Técnicas radiométricas superficiales en la exploración petrolera. *GEOS Revista Venezolana de Ciencias de la Tierra*, 44:83–92, 2013.

[7] H. Barros, E. Fusella, Y. Avila, D. Teixeira, M. Bolivar, J. Regalado, D. Palacios y J. Salas. Radiactividad gamma y radón sobre un campo petrolero con aguas freáticas contaminadas por gas natural. *GEOS Revista Venezolana de Ciencias de la Tierra*, 44:93–104, 2013.

[8] J. Pasquali. Cuantía de los hidrocarburos de la faja petrolífera del Orinoco: Consecuencias y futuro. *GEOS Revista Venezolana de Ciencias de la Tierra*, 41:1–7, 2011.

[9] F. Delascio. Los Mangles del Hato Piñero, Estado Cojedes, Venezuela. *Acta Botánica Venezuelica*, 27(2):141–146, 2004.

[10] J. Turner. *Atoms, Radiation and Radiation Protection*. Wiley, 2 edition, 1995.

Tech Note: Study of the flow of a thin film on an inclined plane in the presence of a tangential stress applied to the free surface and effects of viscous dissipation.

Gruber Caraballo, Enrique Flores*

Departamento de Térmica y Energética. Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

Abstract.- One of the most common hydrodynamic instabilities is the propagation of waves on the free surface of liquid fluid flow, since there are velocity, pressure and temperature gradients that generate convective currents from the sine of the fluid to the external gas. The interest in these phenomena increases when the thickness of the fluid is small compared to it's length, that is, in thin films of fluid. The ideal model to study thin films is when they descend an inclined plane in such a way as to consider the effect of gravity on the movement of the flow and precisely in this article is considered such condition, in addition to adding the effect of the viscous dissipation of the Nahme's law type and the application of shear tangential effort on the free surface. In this work it is used the Navier-Stokes equations and energy, we obtain a system of coupled differential equations for the fields of velocities and temperatures as a function of the depth of the thin film, and it is determined the numerical approximate solution using Four order Runge-Kutta's Method for different work conditions. It is observed that the viscous dissipation contribuite to increasing the velocity in plane direction, it is observed that according to shear stress application direction in free surface the flow accelerate or desacelerate, and for low values of Brinkman's number, temperature gradient affect to flow desacelaration.

Keywords: thin films of fluids; viscous dissipation; Nahme's law.

Nota técnica: Estudio del flujo de una película delgada sobre un plano inclinado en presencia de un esfuerzo tangencial aplicado a la superficie libre y efectos de disipación viscosa.

Resumen.- Una de las inestabilidades hidrodinámicas más comunes es la propagación de ondas en la superficie libre de un flujo de fluido líquido, ya que existen gradientes de velocidad, presión y temperatura que generan corrientes convectivas desde el seno del fluido hacia el gas exterior. El interés por estos fenómenos se incrementa cuando el espesor del fluido es pequeño en comparación con su longitud, es decir, en películas delgadas de fluido. El modelo ideal para estudiar las películas delgadas es cuando descienden por un plano inclinado de tal manera que sea considerado el efecto de la gravedad en el movimiento del flujo, además de agregar el efecto de la disipación viscosa del tipo ley de Nahme y la aplicación de un esfuerzo tangencial cortante en la superficie libre. En este trabajo se usan las ecuaciones de Navier-Stokes y de la energía, se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales acoplado para los campos de velocidades y de temperaturas en función de la profundidad de la película delgada, y se determina la solución numérica aproximada del sistema empleando el método de Runge-Kutta de orden 4 para distintas condiciones de trabajo. Se observa que la disipación viscosa contribuye al aumento de la velocidad en la dirección del plano, que según la dirección de aplicación de un esfuerzo tangencial en la superficie libre se acelera o desacelera el flujo, y que para valores bajos del número de Brinkman, el gradiente de temperatura influye en la ralentización del flujo.

Palabras clave: películas delgadas de fluido; disipación viscosa; ley de Nahme.

Recibido: 06 de febrero, 2019.
Aceptado: 03 de julio, 2019.

1. Introducción

El estudio de películas delgadas es de interés tanto en las ciencias básicas como en el campo industrial y tecnológico. Estas pueden estar constituidas por fluidos tan comunes como agua y aceites, o materiales exóticos como

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*evflores@gmail.com (E. Flores)

polímeros según Macosko [1]. En presencia de la acción de agentes externos mecánicos o térmicos, las películas delgadas pueden desarrollar patrones complejos tales como la propagación de ondas, frentes de ondas con discontinuidades y hasta comportamientos caóticos. En ingeniería, el estudio de las películas delgadas es útil en procesos de transferencia de calor y masa, porque ellas limitan los flujos y protegen superficies, también se encuentran en aplicaciones de pinturas, adhesivos y membranas. La dinámica en películas delgadas tiene características particulares dado que la interfase entre el líquido y el gas que le superpone representa un contorno deformable donde las perturbaciones pueden viajar y en condiciones de alto número de Reynolds evolucionar hasta formar saltos de amplitud relativamente grande en comparación con el espesor de la película delgada, o realizar transiciones a estructuras cuasi-periódicas o erráticas, altamente no lineales, que podrían incluso romper la película y exponer al sustrato, al contacto con el gas. Un mecanismo común que produce cambios en el campo de flujo de una película delgada es la acción de la gravedad combinada con la transferencia de calor que provoca cambios en la viscosidad del fluido como lo demostró Myers et al. [2]. El fuerte acoplamiento entre las ecuaciones de Navier-Stokes y la ecuación de la energía a través de la velocidad de deformación, la viscosidad y la temperatura según Richard et al. [3] también influye en el comportamiento no lineal del desarrollo del flujo y Tshehla [4] introdujo el efecto disipativo de la viscosidad del fluido en función del cambio exponencial de la temperatura y su influencia en la transferencia de calor por convección, entre la base y la superficie libre de una película delgada que desliza por un plano inclinado. En el presente trabajo se estudia la influencia que tiene un esfuerzo cortante aplicado en la superficie libre con la finalidad de ralentizar el movimiento del fluido plano abajo provocado por los gradientes convectivos y la disipación térmica debido al flujo de calor entre el plano inclinado y la superficie con una notable variación de la viscosidad del fluido como función de la temperatura.

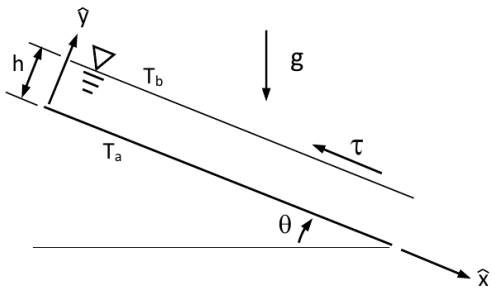


Figura 1: Flujo laminar de una película delgada de fluido newtoniano que desliza por un plano inclinado

2. Formulación del problema

La Figura 1 representa el flujo laminar en dos dimensiones de una película delgada de un fluido newtoniano que desliza por un plano inclinado, que se encuentra a una temperatura T_a, en presencia del campo gravitacional y en cuya superficie libre, que está a una temperatura T_b, se le aplica un esfuerzo tangencial τ constante. El espesor de la película es h y la viscosidad del fluido varía exponencialmente con la temperatura. El desarrollo del modelo matemático del campo de flujo toma en cuenta las siguientes consideraciones:

1. El flujo es incompresible con viscosidad $\mu(T)$ dependiente de la temperatura.
2. El régimen de flujo se considera laminar.
3. Flujo estacionario bidimensional.

Bajo estas consideraciones las ecuaciones que describen el flujo son: ecuación (1), conservación de la masa.

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = 0. \tag{1}$$

Ecuaciones de Navier Stokes, según (2) y (3).

$$\widehat{x} : \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu \frac{\partial u}{\partial y}\right) + \rho g \operatorname{sen}(\theta) = 0, \tag{2}$$

$$\widehat{y} : \frac{\partial p}{\partial y} = \rho g \cos(\theta). \tag{3}$$

Ecuación (4), conservación de la energía.

$$k\frac{\partial^2 T}{\partial^2 y} + 2\mu\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 = 0. \tag{4}$$

Las condiciones de contorno son:

$$u_{(y=0)} = 0,$$

$$\mu \left.\frac{\partial u}{\partial y}\right|_{(y=h)} = \tau,$$

$$T_{(y=0)} = T_a,$$

$$T_{(y=h)} = T_b.$$

El modelo utilizado por Costa y Macedonio [5] para la dependencia de la viscosidad dinámica con la temperatura está basada en la ley de Nahme donde existe una variación exponencial, de acuerdo con la ecuación (5)

$$\mu = \mu_0 e^{-\alpha T}. \tag{5}$$

Integrando la ecuación (2) y usando la condición de contorno para el esfuerzo cortante se obtiene la ecuación (6)

$$\frac{du}{dy} = \left(\frac{\rho g\,(h-y)\,\mathrm{sen}(\theta) + \tau}{\mu_0}\right) e^{\alpha T}. \tag{6}$$

Sustituyendo la ecuación (5) en (4), se obtiene la ecuación (7):

$$\frac{d^2T}{d^2y} + \frac{2}{\mu_0 k}\left(\rho g\,(h-y)\,\mathrm{sen}(\theta) + \tau\right)^2 e^{\alpha T} = 0. \tag{7}$$

De esta manera el modelo matemático queda representado por el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas no lineales formado por las ecuaciones (6) y (7) cuyas condiciones de contorno están representadas por:

$$u_{(y=0)} = 0, T_{(y=0)} = T_a, T_{(y=h)} = T_b$$

Indicándose la condición de no deslizamiento y los valores de la temperatura en el plano y en la superficie libre respectivamente.

3. Formulación adimensional

El flujo se desarrolla en dos dimensiones, $\widehat{x}$ paralela al plano y $\widehat{y}$ que representa la dirección normal al mismo. El espesor de la película está definido en esta última dirección y se denota por h, luego se puede usar un parámetro ε que define la relación geométrica o de aspecto del flujo como:

$$\varepsilon = \frac{h}{L} \ll 1$$

El sistema de ecuaciones (6) y (7) se puede descomponer en tres ecuaciones diferenciales ordinarias haciendo $W = dT/dy$, resultando las ecuaciones (8), (9),(10):

$$\frac{du}{dy} = \left(\frac{\rho g\,(h-y)\,\mathrm{sen}(\theta) + \tau}{\mu_0}\right) e^{\alpha T}, \tag{8}$$

$$\frac{dT}{dy} = W, \tag{9}$$

$$\frac{dW}{dy} + \frac{2}{\mu_0 k}\left(\rho g\,(h-y)\,\mathrm{sen}(\theta) + \tau\right)^2 e^{\alpha T} = 0. \tag{10}$$

Estas ecuaciones de gobierno se pueden transformar en ecuaciones adimensionales utilizando las escalas definidas por las ecuaciones (11), (12) y (13):

$$u = U_0 U, \tag{11}$$

$$y = hY, \tag{12}$$

$$\Theta = \frac{T - T_a}{T_b - T_a}, \tag{13}$$

donde las cantidades en mayúsculas U, Y y Θ son adimensionales, resultando el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden no lineales formado por las ecuaciones (14), (15) y (16):

$$\frac{dU}{dY} = (1 - Y + \gamma)\, e^{\beta\Theta}, \tag{14}$$

$$\frac{d\Theta}{dY} = W, \tag{15}$$

$$\frac{dW}{dY} = -\lambda e^{\beta\Theta}, \tag{16}$$

donde γ y λ se expresan en las ecuaciones (17) y (18).

$$\gamma = \tau/(\rho g \mathrm{sen}(\theta)), \tag{17}$$

$$\lambda = (\rho g h^2 \mathrm{sen}(\theta))^2/(\mu_0 k(T_a - T_b)). \tag{18}$$

Se puede destacar que $U_0 = \rho g h^2 \text{sen}(\theta)/\mu_0$ es la velocidad máxima en la dirección del plano, por ello se tiene que $\lambda = Br = \mu_0 U_0^2/k(T_a - T_b)$ es el número adimensional de Brinkman.

El sistema debe satisfacer las siguientes condiciones de contorno:

$$U_{(y=0)} = 0, \Theta_{(y=0)} = 0, \Theta_{(y=h)} = 1$$

4. Análisis y discusión resultados

La solución numérica del sistema adimensional de ecuaciones formado por (14), (15) y (16) está basado en un problema de valor inicial donde se usó el método de Runge-Kutta de cuarto orden, variando los parámetros γ relacionado con el efecto producido por el esfuerzo tangencial que actúa sobre la superficie libre, λ que mide el efecto de la conducción de calor entre el plano y el fluido (número de Brinkman) y β que caracteriza la influencia del gradiente de temperaturas en la disipación viscosa por la ley de Nahme. El orden del error en esta aproximación es $O(h^4)$ siendo h el tamaño de paso empleado en el cálculo; que en todos los casos reportados en este trabajo es: $h = 1 \times 10^{-3}$. En la Figura 2, se muestra el comportamiento y evolución numérica de la solución para $\gamma = 0$, es decir sin esfuerzo tangencial aplicado.

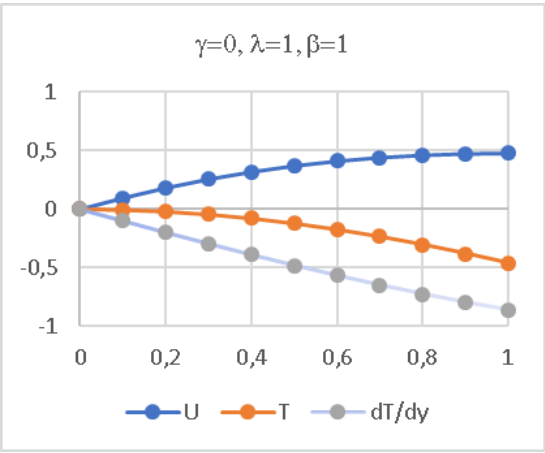


Figura 2: Solución numérica para $\gamma = 0$, $\beta = 1$ y $\lambda = 1$

En las Figuras 3 y 4 se usó γ=2 y γ=5 respectivamente para demostrar el efecto del esfuerzo tangencial sobre el flujo de la película delgada plano abajo.

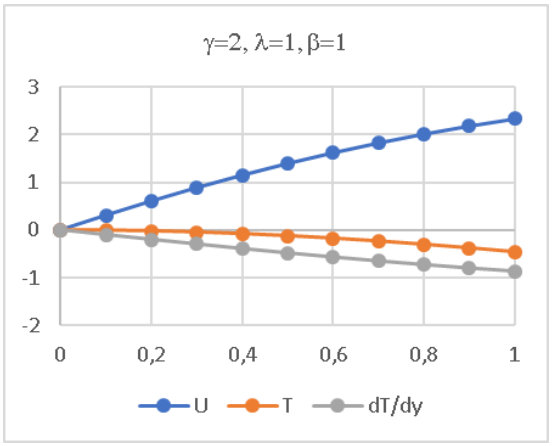


Figura 3: Solución numérica para $\gamma = 2$, $\beta = 1$ y $\lambda = 1$

Mientras que en las Figuras 5 y 6 se muestra el efecto que tiene la disipación viscosa en el campo de flujo, inicialmente con $\gamma = 0$ y $\lambda = 4\ 5$ y luego con $\gamma = 2$ y $\lambda = 10$. En todos los casos se observa como el efecto del esfuerzo tangencial acelera el movimiento, incrementando la velocidad de descenso, sin embargo, la disipación viscosa produce un efecto similar demostrándose el fuerte acoplamiento que existe entre las ecuaciones de momento y energía en el campo de flujo.

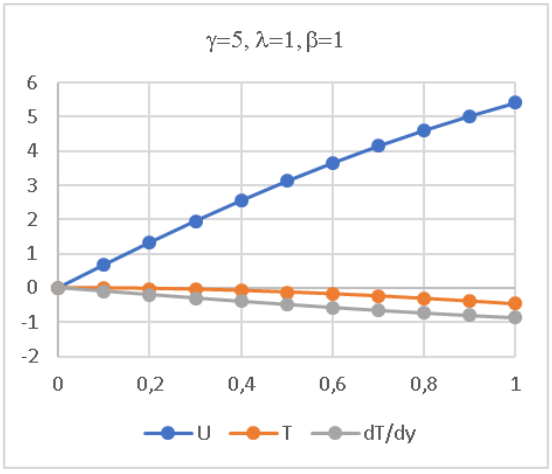


Figura 4: Solución numérica para $\gamma = 5$, $\beta = 1$ y $\lambda = 1$

Caso contrario ocurre cuando $\gamma < 0$, pues en ese caso el esfuerzo tangencial actuaría en dirección

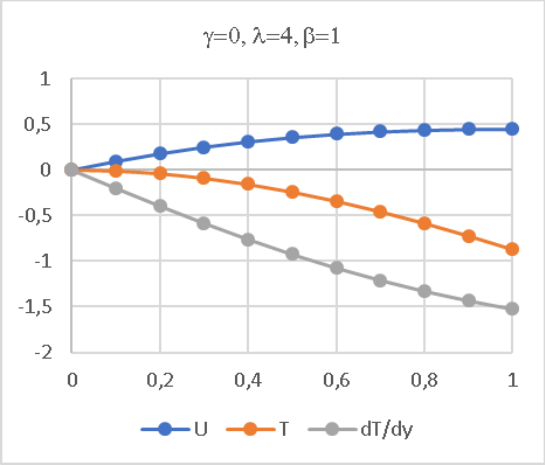


Figura 5: Solución numérica para $\gamma = 0$, $\beta = 1$ y $\lambda = 4$

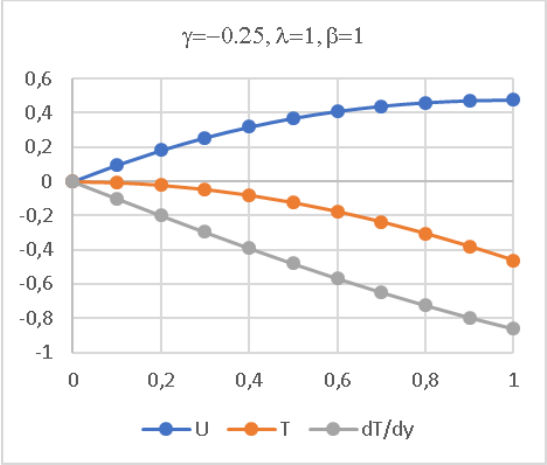


Figura 7: Solución numérica para $\gamma = -0,25$, $\beta = 1$ y $\lambda = 10$

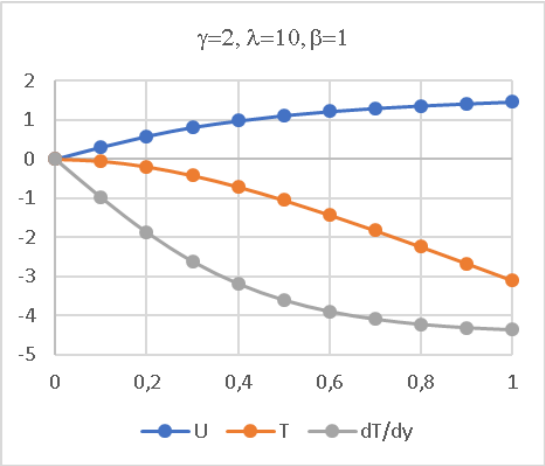


Figura 6: Solución numérica para $\gamma = 2$, $\beta = 1$ y $\lambda = 10$

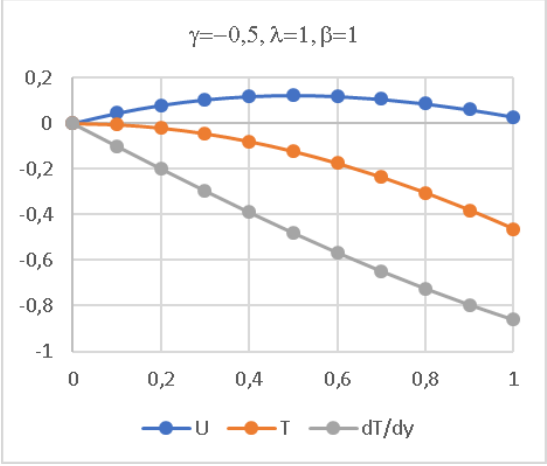


Figura 8: Solución numérica para $\gamma = -0,5$, $\beta = 1$ y $\lambda = 10$

opuesta al efecto de la gravedad sobre la película delgada desacelerando el flujo. En las Figuras 7 y 8 se observa este efecto con $\gamma = -0,25$ y $\gamma = -0,5$ respectivamente.

5. Conclusiones

En los experimentos numéricos realizados en el presente trabajo se muestra un fuerte acoplamiento que brinda la ley de Nahme entre las ecuaciones de momento y la ecuación de la energía, lo que conlleva a la evolución de campos de velocidad dependientes de la temperatura. En el caso de una película delgada bajo los efectos de la gravedad descendiendo por un plano inclinado, la disipación viscosa contribuye al aumento de la velocidad en la dirección del plano, pero la aplicación de un esfuerzo tangencial en la superficie libre, acelera o desacelera el flujo según sea la dirección del mismo, lo que indica que representa un mecanismo de control sobre la velocidad del flujo. El potencial de la solución adimensional revela la dependencia con el número de Brinkman, encontrándose que para valores bajos de dicho número el gradiente de temperatura juega un papel importante en la ralentización del flujo.

6. Referencias

[1] C.W. Macosko. *Rheology, Principles, Measurements, and applications*. Wiley-VCH, Poughkeepsie, New York,

United States of America, 1994.

[2] T.G. Myers, J.P.F. Charpin, and M.S. Tshehla. The flow of avariable viscosity fluid between parallel plates with shear heating. *Applied Mathematical Modelling*, 30(9):799–815, 2013.

[3] G.L. Richard, C. Ruyer-Quil, and J.P. Vila. A three equation model for thin films down an inclined plane. *Journal Fluid Mech*, 804:162–200, 2016.

[4] M.S. Tshehla. The Flow of variable viscosity fluid down an inclined plane with a free Surface. *Mathematical problems in Engineering*, 2013, 2013.

[5] A. Costa and G. Macedonio. Viscous heating in fluids with temperature-dependent viscosity. *Nonlinear Processes in Geophysics*, 10(6):545–555, 2012.

Volumen 26 Número 3

Editorial

Revista Ingeniería UC en esta nueva edición de su Volumen 26, Número 3, correspondiente al período Septiembre–Diciembre 2019, reafirma y sigue consolidando acciones para continuar el cumplimiento de sus objetivos, manteniendo su férreo compromiso con la calidad de la producción científica, destacando el esfuerzo que en el contexto de nuestra casa de estudios llevan a cabo día a día nuestros investigadores para desarrollar trabajos de pertinencia y relevancia científica sorteando de manera exitosa un sin fin de dificultades.

Iniciamos este número, con un artículo científico que representa un trabajo especial de grado de la Escuela de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingeniería de nuestra ilustre Universidad de Carabobo, el cual ha contado con las condiciones de mérito para recibir la Mención Honorífica como reconocimiento. en este trabajo Garrido y López desarrollan una simulación numérica del sistema respiratorio humano, donde se realiza un modelado anatómico detallado 3D de una persona adulta promedio, lo cual les permitió recrear las deformaciones reales de la respiración, emplearon la metodología de malla en movimiento (mesh motion), como modelo más apropiado para emular el movimiento presentado por los pulmones durante el ciclo de inspiración y espiración y combinar con datos obtenidos de un programa especializado en dinámica de fluidos computacional.

Sharafi y Shekarbeigi presentan un estudio correspondiente al área de Ingeniería Civil acerca de la evaluación experimental del comportamiento de mezclas suelo arenoso–cemento como mecanismo para corregir especificaciones técnicas de suelos mediante su estabilización con cemento.

Castellanos y colaboradores enfocan su investigación en la evaluación del modelo SIMÉTRICO para calcular los coeficientes de actividad de mezclas binarias en fase líquida, caracterizado por emplear la conservación de la interacción molecular par y utilizar una adecuada definición de la fracción efectiva de contacto para así alcanzar una expresión del coeficiente de actividad algebraicamente más simple y de fácil parametrización.

López y Alvarez-Llamoza estudiaron la aparición de comportamientos colectivos no triviales en mapas caóticos acoplados globalmente con parámetros heterogéneos, desde la perspectiva de dos tipos de dinámicas caóticas correspondientes a mapas logísticos y mapas singulares respectivamente. Así, las variaciones individuales en un sistema, e independientemente de su contexto físico, químico, social o biológico, pueden alcanzar estados con cierto grado apreciable de consenso y coherencia.

Por otro lado, Salas y su grupo, muestran en su investigación un método analítico para determinación simultánea de pesticidas organoclorados y organofosforados en muestras ecuatorianas y venezolanas de quínoa. La cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas es una técnica sensible y versátil que permite medir simultáneamente los pesticidas estudiados usando el método QuEChERS.

Así mismo, Ojeda y su equipo proponen el diseño de una línea de producción de carbón activado a partir de caña de azúcar y coco, estudio que abarca desde la caracterización de propiedades hasta el dimensionamiento de los equipos seleccionados.

Shafieian y Rahmanian proponen tres métodos para el procesamiento del habla que usan una transformada del paquete wavelet aplicando umbrales adaptativos a sus coeficientes, así como la técnica de sustracción espectral usada para la detección de actividad por voz.

De igual manera, Robledo y Torres muestran un índice de desempeño para evaluar la normativa técnica-operativa del servicio de radiodifusión sonora FM y su aplicación en Latinoamérica, mediante una evaluación de las normativas técnicas y operativas que rigen la materia de acuerdo a sus distintos

contextos de implementación.

Halimi y otros, centran su estudio en la determinación de las propiedades de compactación de suelos de grano fino (suelos arcillosos o caolinita) a través de un martillo electrónico para la determinación no destructiva de las características de compresión de suelos.

De igual manera, Villanueva y su equipo centran su trabajo en el estudio de las tendencias de investigación en el área de cacao a nivel mundial durante el período 2011-2016 y su análisis bibliométrico de documentos contenidos en la base de datos de la colección principal de Web of Science® integrando de esta forma el mapa de conocimiento de este sector.

Finalizamos este número con dos notas técnicas, la primera desarrollada por Cestari y su grupo, donde presentan un programa de vigilancia del ácaro plaga *Steneotarsonemus spinki* Smiley (Acari: Tarsonemidae) en *Oryza sativa* L en plantaciones de arroz; la segunda desarrollada por Parsaei donde se analiza la remoción de metales pesados por medio de fotocatálisis.

Despedimos este volumen, agradeciendo a los autores e investigadores la confianza depositada en nosotros y reafirmando nuestro más sólido compromiso de continuar con la labor de divulgación científica, dándole visibilidad a los productos de investigación nacional e internacional desde la excelencia, manteniendo los más elevados estándares de calidad y con la rigurosidad académica que nos caracteriza.

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

Profesor *Ángel Daniel Almarza*, Dr.
Editor – Jefe

Numerical simulation of human respiratory system

José Garrido[a], José López[a], Rafael Benítez[a,*], Carlos González[b]

[a] *Departamento de Térmica y Energética. Escuela Ingeniería Mecánica. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*

[b] *Grupo de Biomecánica, Rehabilitación y Procesamiento de Señales. Departamento de Mecánica. Universidad Simón Bolívar, Baruta, Venezuela*

Abstract.- The following research work aimed at obtaining the properties of respiration in the human lower respiratory system (trachea, bronchi and lungs), through a computational numerical simulation. Performing a detailed and accurate anatomical modeling of an average adult person, based on medical anatomy books, to which a transient dynamic analysis is applied, allowing recreating real deformations of the breathing in the geometry of the system and sharing the data obtained with a program specialized in Computational Fluids Dynamics (CFD), which, based on the volume changes generated in the lungs, will allow us to know the different flow properties. Graphs of the theoretical results obtained from the simulation are compared, analyzed and validated with the properties of respiration obtained through experimental studies, obtaining average relative error values of 3 % for the graph Lung Volume vs Time.

Keywords: numerical simulation; CFD; respiratory volume; lungs; respiratory system.

Simulación numérica del sistema respiratorio humano

Resumen.- Esta investigación tuvo como objetivo la obtención de las propiedades de la respiración en el sistema respiratorio inferior humano (tráquea, bronquios y pulmones), a través de una simulación numérica computacional. Realizando un modelado anatómico detallado y preciso de una persona adulta promedio, basado en libros de anatomía médica, aplicando un análisis dinámico transitorio, permitiendo recrear deformaciones reales de la respiración en la geometría del sistema y compartir los datos obtenidos con un programa especializado en la dinámica de los fluidos computacional (Computational Fluid Dynamics, CFD), el cual, a partir de los cambios de volumen generados en los pulmones, permitirá conocer las distintas propiedades del flujo. Se comparan, analizan y validan gráficas de los resultados teóricos obtenidos de la simulación con las propiedades de la respiración obtenidas a través de estudios experimentales, consiguiendo valores de errores relativos promedios para la gráfica Volumen pulmonar vs Tiempo de 3 %.

Palabras clave: simulación numérica; CFD; volumen respiratorio; pulmones; sistema respiratorio humano.

Recibido: 01 de noviembre, 2019.
Aceptado: 06 de diciembre, 2019.

1. Introducción

El ser humano respira, día tras día, gracias al sistema respiratorio de su cuerpo. Sus pulmones se expanden y se contraen, suministrando oxígeno vital para su cuerpo y eliminando un producto de desecho llamado dióxido de carbono. La respiración comienza en la nariz y la boca, se inhala aire a través de la nariz o la boca y viaja por la parte posterior de la garganta hacia la tráquea. La tráquea luego se divide en pasajes aéreos llamados bronquios, a medida que los bronquios pasan a través de los pulmones, se dividen en pasos de aire más pequeños llamados bronquiolos. Los bronquiolos terminan en pequeños sacos de aire tipo globo llamados alvéolos, y el cuerpo posee más de 300 millones de ellos, ciclo que se repite de manera general, de doce a veinte veces por minuto, garantizando la oxigenación, y así mismo, la respiración celular a nivel sanguíneo.

"Análisis recientes muestran que las principales compañías biomédicas de todo el mundo están incrementando continuamente sus inversiones en investigación y desarrollo" [1], esto no es sorprendente, dada la necesidad de tratamientos médicos avanzados para afecciones como la

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*ingrabs@gmail.com (R. Benitez)

diabetes y las enfermedades del corazón, y la creciente demanda de órganos artificiales. A medida que la innovación de los productos médicos continúa creciendo, existe una necesidad emergente de desarrollo de productos impulsados por la simulación, que se ha visto y es ampliamente aceptado en las industrias de semiconductores, aeroespacial y automotriz.

La dinámica de fluidos computacional (CFD), ha permitido un análisis detallado del flujo en las geometrías más complejas. Este último ha elucidado importantes características del flujo de aire, como perfiles de velocidad, patrones de velocidad secundarios, caída de presión, relaciones de división del flujo y turbulencias características en la red de ramificación. Además, ha sido recientemente aplicado para simular los flujos de las vías respiratorias de los pulmones humanos, desde modelos de pulmón simplificados e idealizados a imágenes realistas basadas en geometrías asimétricas específicas del paciente, incluidas las vías respiratorias inferiores.

La simulación se está convirtiendo en una parte integral del ciclo de diseño del producto en aplicaciones biomédicas que van desde prótesis y órganos artificiales hasta técnicas endovasculares, dispositivos quirúrgicos, equipos médicos y productos de diagnóstico. Hay una serie de razones para que dicha simulación continúe su consolidación en el desarrollo de productos biomédicos. En primer lugar, el avance en tecnologías como las computadoras de alto rendimiento son capaces de satisfacer las demandas del desarrollo de productos biomédicos, permitiendo que las instituciones de salud, los investigadores de ciencias de la vida y la industria realicen estudios de simulación a gran escala. La capacidad cada vez mayor de importar la tomografía computarizada y la resonancia magnética en los programas de simulación hace factible atender las necesidades de diseño de dispositivos (como con la administración de fármacos respiratorios a través de las vías aéreas y dispositivos endovasculares), lo que permite esencialmente la creación de prototipos virtuales. [2]

La Dinámica de fluidos computacional CFD, es una técnica novedosa para aplicaciones médicas, sin embargo, en los últimos años se han ido incrementando la cantidad de estudios realizados en la misma. A pesar de que la mayoría sea para el estudio de la dinámica circulatoria, de a poco se han abierto caminos para popularizar el uso de esta técnica en estudios del sistema respiratorio.

En el trabajo de Mohammad [3] fueron evaluados de manera óptima los riesgos en la salud respiratoria causados por partículas inhaladas, ya que, es necesario para comprender la absorción de partículas ultrafinas por inhalación durante el complejo proceso de transporte a través de una red de conductos de aire bifurcada no dicotómica. El enfoque de Euler-Lagrange (E-L) y el solucionador de fluidos ANSYS 17.2 se utilizó para investigar el transporte y deposición de partículas ultrafinas. Ratificando el uso de programas de simulación numérica como un método viable para estudiar el sistema respiratorio humano.

Por otro lado, en [4] se presentó un modelado de la vía aérea de conducción basado en el diseño propuesto por Kitaoka que permitió la simulación de distintos caudales de flujo inspiratorios, así como del depósito de partículas inhaladas de diferentes diámetros, haciendo el uso de la herramienta computacional CFD, Ansys-Fluent la cual es una técnica informática que busca la simulación del movimiento de los fluidos empleando métodos numéricos y algorítmicos para analizar y resolver los problemas que implican a los flujos de fluidos. Los resultados que obtuvieron fueron concordantes con la literatura existente, en la que se usan otros procedimientos.

Así mismo, en [5], se caracterizaron los parámetros hiperelásticos del tejido pulmonar desinflado, utilizando tres modelos de energía de deformación diferentes. Los resultados obtenidos en esta investigación para los tres modelos estudiados indican convergencia con errores de ajuste promedio razonablemente bajos, en [6], se visualiza y analiza el flujo aéreo a través de la cavidad nasal, por medio de una aproximación alternativa denominada Mecánica de Fluidos Computacional (MFC), para lo cual se realizó el modelo numérico de la cavidad nasal anatómicamente exacta basándose en la anatomía y en la fisiología humana. Visualizándose el flujo

aéreo en las dos fases de la respiración y las líneas de corriente, los perfiles de velocidad y los campos de presión y de intensidad de turbulencia. Se demostró el efecto de guiado de los cornetes, la distribución laminar del flujo y la influencia de la fase de la respiración en el patrón del flujo. Consolidándose como una investigación pionera en el estudio de propiedades del flujo aéreo, y sirviendo como guía para realizar un análisis similar en el sistema respiratorio inferior.

Comprender la dinámica del flujo de aire en las vías respiratorias es importante para los estudios de suministro de fármacos, deposición de partículas, enfermedades de las vías respiratorias, ventilación de alta frecuencia y generación de sonido en la respiración. Sin embargo, investigar el flujo en las vías respiratorias es aún desafiante debido a la compleja geometría de las vías respiratorias, así como la naturaleza transitoria del flujo de aire durante el ciclo de respiración.

Es por ello que la presente investigación se basa en la creación de un modelo del sistema respiratorio humano de forma realista, siguiendo las características anatómicas de una persona adulta promedio, con el que se logre determinar las propiedades de la respiración en el sistema respiratorio humano a través del uso de una simulación numérica computacional. Las cuales podrán ser validadas y analizadas con data experimental existente, marcando una precedencia en el uso del modelo geométrico para posteriores estudios que se realicen del sistema respiratorio.

2. Metodología

Se plantea la metodología general para fluido, conocida como dinámica de fluidos computacional (CFD) para la evaluación del aire que pasa a través de los pulmones, 1.- Modelado del dominio, 2.- Mallado del Dominio, 3.- Configuración de la física, 4.- Resolución de las ecuaciones de gobierno, 5.- Análisis de los resultados. Acoplando la resolución de las ecuaciones de fluido con las de deformación de las paredes, análisis de elementos finitos (FEA), a través de la metodología de interacción fluido-estructural (FSI)

La interacción fluido-estructural (FSI) lleva problemas con la dependencia mutua entre el fluido y la parte mecánica estructural. El comportamiento del flujo depende de la forma de la estructura y su movimiento, y el movimiento y deformación de la estructura depende de las fuerzas de mecánica de fluidos que actúan sobre la estructura. Vemos FSI en casi todas partes en la ingeniería, la ciencia y la medicina, y también en nuestra vida cotidiana. Los efectos FSI se vuelven más importantes y notables cuando la dependencia entre la influencia y la respuesta se hace más fuerte. Los métodos de FSI son verdaderamente predictivos, y ayudan a hacer frente a estos problemas de interés que tienen una gran demanda en la industria, laboratorios de investigación, campos de la medicina, la exploración del espacio y muchos otros contextos [7].

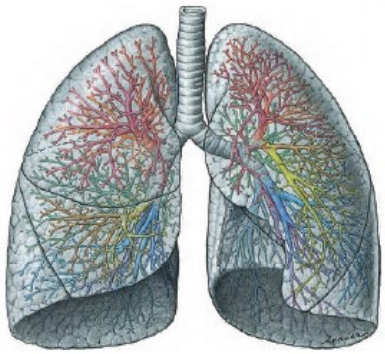
2.1. Generación de la geometría o confección del modelo geométrico

Se examinaron en diversas fuentes bibliográficas disponibles las dimensiones del sistema respiratorio de una persona adulta “estándar” y se tomó como referencia la información expuesta en [8], enfocando el estudio en las vías inferiores del sistema respiratorio (tráquea, bronquios principales, segmentaciones bronquiales y pulmones) usando criterios de profesionales del área, expertos e imágenes reales de pacientes, para ajustar y seleccionar parámetros y comportamientos relacionados a la dinámica del pulmón que se desea simular.

Considerando que las vías aéreas poseen alrededor de 60.000 bronquiolos terminales, lo que requeriría de tiempos de cálculo absurdos para resolver la simulación, se decidió simplificar la bifurcación de las vías aéreas hasta sus segmentaciones bronquiales, este tipo de simplificaciones de la segmentación pulmonar ya ha sido aplicado en estudios anteriores por varios investigadores en el área, demostrando ser un método efectivo para la simulación de las vías aéreas, ahorrando en gran medida el costo y tiempo computacional necesario sin generar variaciones significativas en la exactitud de los resultados.

La geometría a realizar juega un rol determinante en esta investigación, ya que por sí sola puede generar variaciones importantes en los resultados finales de la simulación. Es por este motivo que su confección debe realizarse de la manera más precisa posible, siguiendo las dimensiones obtenidas de la revisión bibliográfica. Conjuntamente con la capacidad del diseñador para trasladar minuciosamente y en gran detalle lo observado en imágenes reales de las vías inferiores del aparato respiratorio al modelo de tres dimensiones.

(a) modeladas para la simulación.



(b) representación esquemática teórica.

Figura 1: Detalle de vías aéreas [8].

Para el modelado del sistema respiratorio se utilizó un programa de modelación de diseño asistido por computadoras (Computer Aided Desing) CAD, llamado Autodesk Fusion 360, debido a que este permite la modificación y creación de los objetos o cuerpos de forma libre, a diferencia de otros programas de modelación CAD más comunes que trabajan bajo un sistema paramétrico, lo cual se aprecia en las figuras 1a y 1b, evidenciándose la comparación con el modelado resultante.

Es importante acotar que la modelación de la tráquea, bronquios, segmentaciones bronquiales y el pulmón representan el dominio fluidizado, o campo de flujo, es decir, la geometría que describe el volumen ocupado por el fluido en el interior de los mismos. Por otra parte, también se modeló el tejido de los pulmones como un sólido, ya que al mismo se le aplica un análisis dinámico transitorio con el módulo de Ansys "Estructural Transitorio" (Structural Trasient), en donde se evalúa su respuesta dinámica.

2.2. Discretización de dominio. Mallado

El mallado es una parte fundamental del proceso, porque de ella depende la correcta resolución de las ecuaciones de Navier-Stokes. En tal sentido, se toma como punto de partida la importación del modelo geométrico descrito en la etapa anterior, desde Autodesk Fusion 360 hacia el módulo de mallado de Ansys respectivo y se trata de dividirlo en celdas lo más regulares posibles. De igual manera que para el modelado geométrico, el mallado se hará para dos casos diferentes. Es decir, un tipo de mallado para lo que representa el tejido de los pulmones (sólido) y otra para el dominio fluidizado (fluido).

En la configuración del mallado del tejido pulmonar se definen las propiedades mismo, las cuales determinarán su comportamiento durante la simulación. Dichas propiedades fueron tomadas de Amelon [9]. El mallado se realizó de manera que la forma de los elementos que la componen fuera tetraédrica, ya que es la forma geométrica que mejores resultados ofrecería al mallado del tejido pulmonar, según las investigaciones de [8][10][11], las dimensiones de los mismos deben ser acordes a las de la pared del tejido pulmonar y su forma ha de cumplir unos requisitos mínimos para que las ecuaciones se puedan resolver en ellas.

En cuanto a la configuración del mallado del dominio fluidizado, que se corresponde con complicada morfología de las vías aéreas y pulmones, fue necesario utilizar una forma geométrica tetraédrica, porque al igual que para

el mallado del tejido pulmonar, sería la que tendría los mejores resultados.

Por otra parte, se empleó una herramienta de mallado denominada "Inflación" (inflation), como se muestra en la Figura 2. La aplicación de esta herramienta permite capturar la física del flujo cerca de las paredes mientras se realizan los cálculos de CFD, además, otorga mayor precisión en los cálculos por permitir la mejor resolución del comportamiento de la capa limite en los flujos delimitados por la pared.

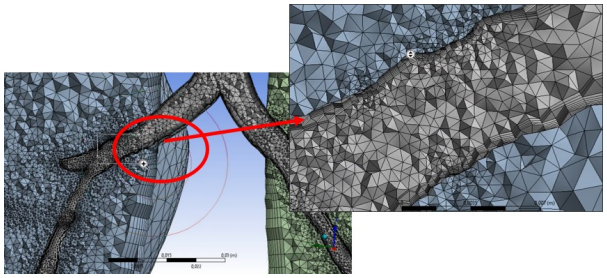


Figura 2: Detalle de la herramienta Inflación aplicado en la malla en módulo de Flujo de Fluido CFX

2.3. Física. Configuración de la simulación

La resolución de las ecuaciones de gobierno para cada problema depende de las condiciones iniciales y de frontera. Al igual que en las etapas anteriores, se configura el dominio para dos casos, uno para el módulo "Estructural Transitorio" (Structural Trasient) y otro para el módulo "Flujo de Fluido CFX" (Fluid Flow CFX).

Se configura el tiempo de la simulación, con una duración total de 5 segundos que coincide con un ciclo de respiración completa (inspiración y espiración). También se configuraron los "Pasos de Tiempo" (Time Step), tomando en consideración que la correcta configuración de estos parámetros es de suma importancia, debido a que de estos depende en gran parte la solución de las ecuaciones que utiliza el programa para la obtención de la simulación, una mala configuración de estos parámetros puede ocasionar que, en caso de que los pasos de tiempo sean muy grandes, la deformación calculada de un paso de tiempo a otro sea excesivamente elevada, haciendo que el programa no pueda solucionar las ecuaciones debido a un cambio demasiado brusco en la deformación. Por otra parte, si los pasos son muy pequeños, los tiempos de cálculos serán exageradamente altos, por ende una correcta configuración permitirá resolver la simulación de manera satisfactoria en un tiempo acorde. Por todos estos aspectos, la configuración de los "Pasos de tiempos" se estructuró de la siguiente manera: "Mínimos Pasos de Tiempo", "Máximos Pasos de Tiempo" y el "Paso de Tiempo Inicial" con los valores de 0,01 s; 0,2 s y 0,01 s respectivamente, todo lo cual permite que el programa decida cuál es el mejor valor de paso de tiempo para la resolución de las ecuaciones en cada iteración, entre los valores establecidos como mínimos y máximos, reduciendo de forma significativa el tiempo de resolución de la simulación.

Con respecto a las configuraciones que definen el comportamiento físico de los pulmones, se tiene primeramente la carga de presión. Los valores de la presión pleural aplicados al modelo, se obtuvieron a través de la parametrización de la gráfica Presión pleural vs Tiempo extraída de Guyton [11], que se observa en la Figura 3.

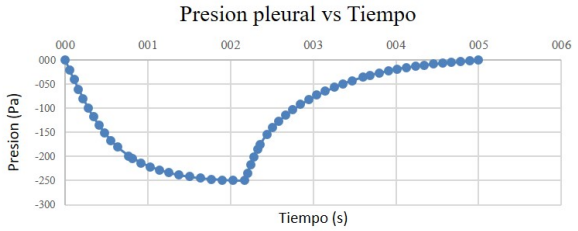


Figura 3: Comportamiento experimental de Presión pleural vs Tiempo [11]

El material utilizado para la simulación del dominio fluidizado fue el aire a 37 °C y sus propiedades se especificaron de manera manual, basados en lo presentado en Çengel [12].

Se utiliza en los parámetros la "Deformación de Malla" y se activa la opción "Regiones de Movimientos Especificados", para que en la simulación sea posible apreciar la variación de volumen del fluido de los pulmones, producto de la deformación del tejido pulmonar.

Se seleccionó el modelo de turbulencia SST de acuerdo a trabajos investigativos desarrollados anteriormente sobre simulaciones en las vías aéreas del sistema respiratorio, y a las recomendaciones presentadas en [13]. Los cuales afirman que es el modelo de turbulencia que mejor se adapta y mejores resultados ofrece a morfologías de este tipo.

2.4. Realización de la simulación y obtención de los resultados

Una vez terminado el proceso iterativo se examinaron los valores de las variables de salida arrojados por el paquete de software a partir de la malla y condiciones de borde empleadas. Se crearon las gráficas teóricas que se comparan para validar los resultados a través del CFX-POST. Luego, se plantea la realización de la gráfica teórica Volumen vs Tiempo, como se aprecia en la Figura 4.

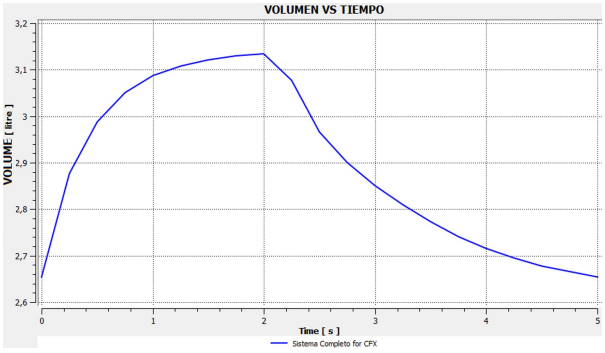


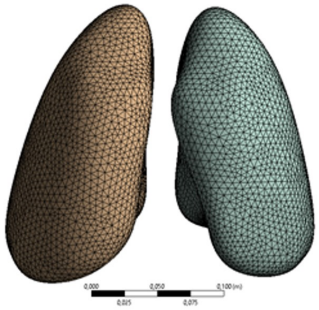
Figura 4: Comportamiento de gráfica Volumen Vs Tiempo Teórico obtenido por simulación.

2.5. Análisis y validación de resultados

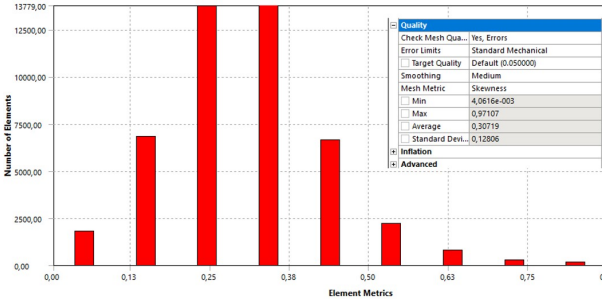
Una vez obtenidas las gráficas características extraídas de la simulación, se comparan con las gráficas experimentales obtenidas de los datos bibliográficos [11], esto para validar que el comportamiento sea similar y los resultados obtenidos estén acordes con la realidad. Esta validación se formaliza mediante el cálculo del error existente entre ambas gráficas.

3. Resultados y discusiones

Para confirmar la calidad del mallado del tejido pulmonar, según la Figura 5, se observa el promedio de asimetría de los tetraedros generados, el cual fue de 0,30719, cuyo valor es considerado como una malla de muy buena calidad [14].



(a) mallado.



(b) calidad del mallado.

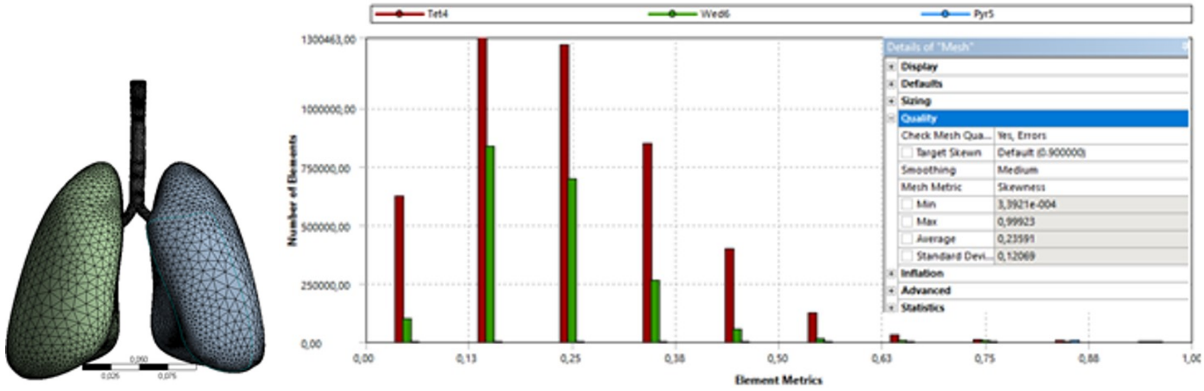
Figura 5: Mallado del tejido pulmonar.

En la Figura 6, se visualiza el mallado y la calidad del mallado del dominio fluidizado, se observa el promedio de asimetría de los tetraedros generados, el cual fue de 0,23591 en promedio, cuyo valor es considerado como una malla de excelente calidad [14].

En la Figura 7 se muestra el resultado de la deformación del tejido pulmonar simulado en el módulo “Estructural Transitorio”, en la cual se aprecia la máxima deformación alcanzada, que posee un valor de aproximado de unos 20 mm, y ocurre en la zona inferior de los pulmones donde está en contacto con el diafragma.

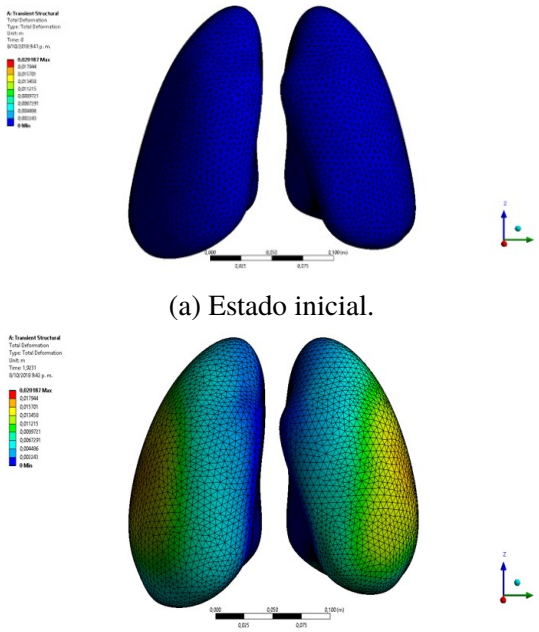
En la Figura 8 se observa la variación del volumen de los pulmones para la simulación del módulo “Flujo de Fluido CFX” para los mismos instantes de tiempo que los mostrados en la figuras 7a y 7b.

En las figuras 9, y 10 se pueden apreciar los vectores de velocidad que se generan a lo largo del sistema respiratorio para varios instantes de



(a) Mallado. (b) Calidad del mallado.

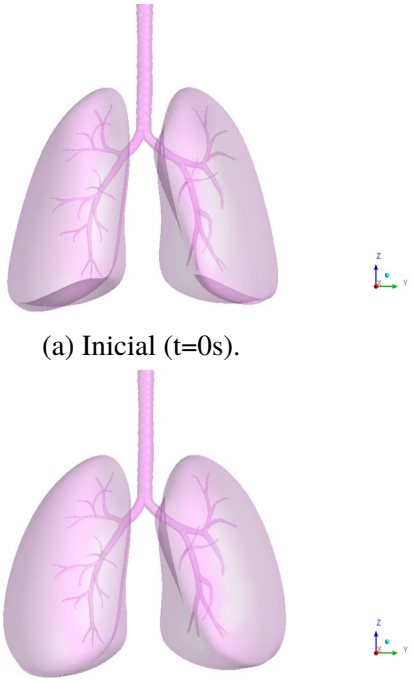
Figura 6: Mallado del dominio fluidizado.



(a) Estado inicial.

(b) Al tiempo t=1,5 s.

Figura 7: Deformación de tejido pulmonar.



(a) Inicial (t=0s).

(b) Donde alcanza el mayor volumen (t=1,5 s).

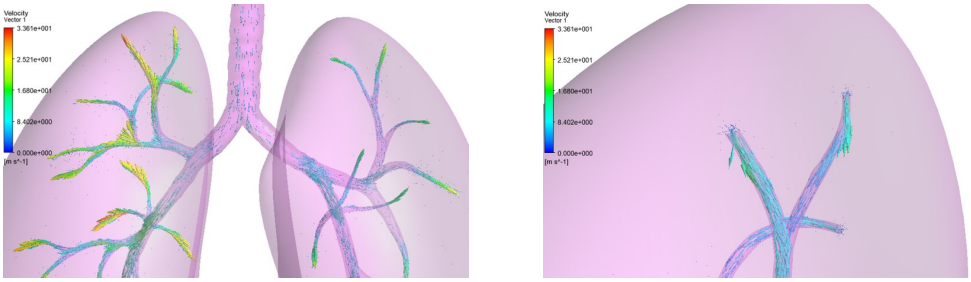
Figura 8: Estados del dominio fluidizado.

tiempo. En estas, se observan cómo se alcanzan altas de velocidades en los extremos de los bronquios debido a la reducción de área que presentan los mismos en esas zonas. Además, las velocidades alcanzadas en el pulmón derecho son mayores a las alcanzadas en el izquierdo, ya que el flujo de aire de este último es menor, por las diferencias anatómicas existentes entre ambos.

En las figuras 10a y 10b se puede notar en los vectores de velocidad considerando, que el esfuerzo para el caso del flujo es proporcional a la velocidad, que existe mayor esfuerzo para que el fluido aéreo entre a los pulmones, que para espirarlo.

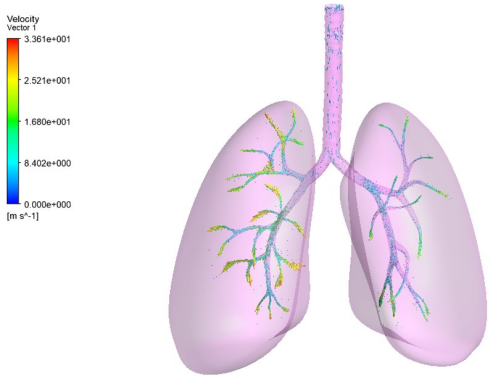
En la Figura 11 se observa la comparación de la gráfica teórica Volumen vs Tiempo obtenida a través de la simulación y la gráfica experimental presentada en [11].

Se puede apreciar que las tendencias de las curvas (la obtenida mediante la simulación y la extraída de la bibliografía) son bastantes similares,

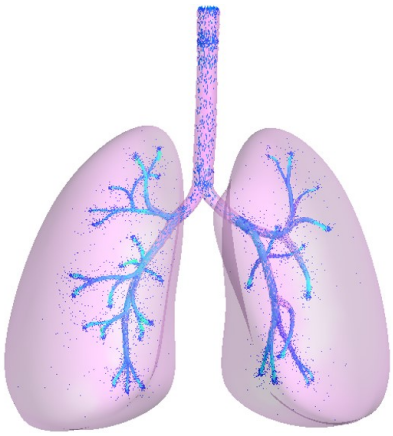


(a) Durante la inspiración. (b) Detalle extremo bronquial región alveolar.

Figura 9: Vectores de velocidad.



(a) modeladas para la simulación.



(b) representación esquemática teórica.

Figura 10: Detalle de los vectores de velocidad.

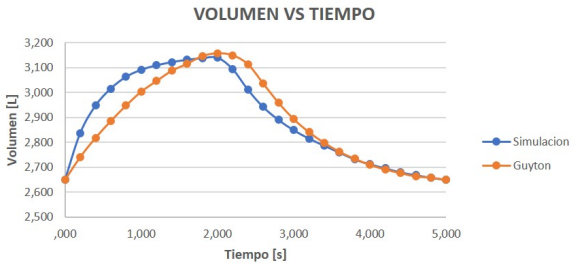


Figura 11: Gráfica de comparación Volumen vs Tiempo Teórico obtenido por simulación y experimental [11]

en cuanto a los valores alcanzados de diferencial de volumen y a los comportamientos de las curvas en las fases de la respiración, es decir, ambas se comportan de forma cóncava ascendente durante la inspiración y convexa descendente en la espiración. La diferencia más notable que se aprecia, refiere al desfase existente entre ellas, encontrándose la curva obtenida mediante la simulación, atrasada respecto a la conseguida en la bibliografía, alcanzando un valor máximo de desfase de hasta 0,4 segundos en cierto instante de tiempo. Esto puede atribuirse a diferencias existentes entre las geometrías o anatomías del sistema respiratorio del cual se obtuvieron los datos de cada curva, ya que para esta simulación se hicieron varias simplificaciones, como asumir el espesor del tejido pulmonar constante en todo el pulmón, con el fin de facilitar la creación de la geometría, ya que si se tomaran en cuenta las variaciones de espesor en el tejido pulmonar sería de extrema complejidad el poder modelarlo. Así mismo, se asumió que la presión pleural aplicada al tejido pulmonar ocurre de forma uniforme en todas las caras, lo cual no sucede de forma tan ideal en la realidad. La realización de estas simplificaciones pueden ser una de las causas principales que expliquen el desfase que se observa entre las curvas, ya que, al ser geometrías pulmonares distintas, estas reaccionan de forma diferente a ciertos aspectos.

Por otro lado, se calculó el promedio del error relativo entre las gráficas, obteniéndose un valor de 1,43 %. Considerando este valor, aunado al hecho

que la tendencia de ambas gráficas es similar, se puede afirmar que la simulación numérica del sistema respiratorio realizada en este trabajo se validó exitosamente.

4. Conclusiones

Se presentó un modelado 3D para ser usado en la simulación, tomando como referencia las dimensiones del sistema respiratorio recopiladas a través de libros de anatomía médica, tomografías pulmonares computacionales, imágenes reales y asesoramiento de profesionales en el área, cumpliendo con las especificaciones dimensionales de la tráquea, longitudes y diámetros de algunos bronquios, espesor del tejido pulmonar, volúmenes de los pulmones, y distribución de los bronquios descritas de manera teórica de una persona promedio o "estándar".

El modelado 3D de la geometría simulada, incluye, la representación de la parte sólida de las paredes externas de los pulmones y el dominio fluidizado, que representa el aire ocupado dentro de los pulmones, tráquea y bronquios, conformando el dominio pulmonar, el cual se modela dando suavidad en las diferentes zonas curvadas que presenta la geometría, lo que permite que en la discretización de ambos dominios mejore la distribución, tamaño, forma y número de los elementos y nodos obtenidos, permitiendo alcanzar los resultados con un valor aceptable de error en un rango apropiado de tiempo. Tomando como permisibles los errores obtenidos de la comparación de los registros simulados y teóricos, concluimos que la discretización de la geometría aplicada en los terminales bronquiales no afectó de manera significativa los resultados para la validación de la simulación.

Se realizó la simulación numérica para el estudio de las propiedades del flujo a lo largo del sistema respiratorio humano, obteniendo como parámetros característicos, registros temporales de flujo volumétrico, variación de volumen, campos de velocidad, con un error permisible al ser comparado con las gráficas teóricas disponibles de referencias anatómicas y fisiológicas. La importación de la presión pleural como parámetro de entrada para la realización de la simulación es adecuada para obtención de los demás parámetros de las propiedades de la respiración.

Se realizó una simulación bajo la metodología de malla en movimiento (mesh motion), como modelo más apropiado para emular el movimiento presentado por los pulmones durante el ciclo de inspiración y espiración, tomando como condición de entrada los valores de presión pleural en las caras externa de la geometría que representa el tejido pulmonar en contacto con los músculos respiratorios, en el programa de análisis de esfuerzos y de elementos finitos, para obtener los valores de deformación, y mediante la configuración de acople (FSI) exportar los datos al módulo CFD, cargarlos a las caras que están en interacción con el tejido pulmonar interno y activando la opción de deformación de malla para el dominio fluidizado en la simulación, obtener los campos de propiedades de velocidad y presión como salida del procedimiento.

Los resultados obtenidos de la comparación entre la gráfica teórica de volumen corriente en función del tiempo, presentadas en referencias bibliográficas de fisiología médica de J. E. Hall, Guyton, y la obtenida de la simulación numérico, presentan un valor satisfactorio de error, garantizando un error máximo relativo entre las curvas de 4,31 % y un error relativo promedio de 1,43 %.

Reconocimiento

El presente Trabajo Especial de Grado fue reconocido con Mención Honorífica por la Escuela de Ingeniería de Mecánica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo (Venezuela), por ser uno de los primeros trabajos desarrollados en el área de biomecánica de fluidos, aplicando la metodología FSI en una estructura compleja como el sistema orgánico pulmonar adaptando e implementando la metodología CFD,a través del uso de una combinación con elementos finitos aplicado al tejido pulmonar y considerar las deformaciones del volumen respiratorio en régimen transitorio, destacando una apropiada simplificación de la geometría, la adaptación y

refinación de una malla, que permitió lograr una gama apropiada de número de elementos para validar y comparar diferentes resultados, haciendo un uso adecuado de recursos computacionales.

5. Referencias

[1] Department of Trade and Industry (DTI) U.K. The r&d scoreboard. Technical Report Vol. 2, European Commission, 2006.

[2] T. Marchal and K. Dhanasekharan. Simulation driven product development: Making life longer and better. *Ansys Advantage*, 1(2), 2007.

[3] M.S. Islam. Ultrafine particle transport and deposition in a large scale 17-generation lung model. *Journal of Biomechanics*, 64(7):16–25, 2017.

[4] A. Fernández-Tena y C. Pere-Casan. Aplicaciones de la dinámica de fluidos computacional a la neumonología. *Archivos de Bronconeumología*, 51(6):293–298, 2015.

[5] A.S. Naini, R.V. Patel, and A. Samani. Measurement of Lung Hyperelastic Properties Using Inverse Finite Element Approach. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 58(10):2852, 2011.

[6] P. Castro-Ruiz, F. Castro-Ruiz, A. Costas-López, y C. Cenjor-Español. Análisis del flujo aéreo en la cavidad nasal mediante Mecánica de Fluidos Computacional. *Acta Otorrinolaringológica Española*, 56(9):403–410, 2005.

[7] K. Takizawa, T.E. Tedzujar, and Y. Bazilevs. *Computational Fluid Structure-Interaction Methods and Aplications*. Wiley, 2013.

[8] L.H. Bannister. *Anatomía de Gray*, volume II. Harcourt, 38 edition, 2001.

[9] R.E. Amelon. *Development and Characterization of a Finite Element Model*. PhD (Doctor of Philosophy) thesis, University of Iowa, 2012.

[10] W.F. Ganong. *Fisiología Médica. 20 edición*. Manual Moderno, México, 2005.

[11] J.E. Hall y A.C. Guyton. *Tratado de Fisiología Médica. 13 edition*. Elsevier, 2016.

[12] Y.A. Çengel y J.M. Cimbala. *Mecánica de los Fluidos, fundamentos y aplicaciones*. McGraw-Hill, México, 2006.

[13] Ansys CFX Release 11.0. *ANSYS-CFX Solver Theory Guide*. Ansys INC, 2007.

[14] Ansys CFX Release 11.0. *Introduction to the Ansys Meshing Application-Training Manual*. Ansys INC, 2009.

Experimental evaluation of the behavior of Sandy Soil–Cement Mixture

Hassan Sharafi[a,*], Mehdi Shekarbeigi[b]

[a] *Associate Professor, Department of Civil Engineering, School of Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran*
[b] *Ph.D Student of Civil Engineering , School of Faculty Engineering, Razi University,Kermanshah, Iran*

Abstract.- There are various methods for correcting the technical specifications of problematic soils. One of the techniques for improving sandy soils is cement stabilization. Cement stabilization leads to reactions that improve the primary properties of sandy soil. In this study, sandy soil is consolidated with different percentages of cement (0, 3, 6, 9) %, simulated under experimental conditions, and imposed under compression tests such as CBR, direct shear and uniaxial compressions after treatment. Finally, sandy soil behavior is compared with that of the non-cement samples. The test results indicate that cement stabilization significantly increases the CBR strength. Adding 3% of cement to soil greatly increases the soil shear strength parameters.The addition of 9% cement to soil during curing has the greatest effect on the correction of sandy soil properties. In addition to improving the compressive and shear strength of the samples, it also increases the plasticity of the samples, making them more resistant to moisture.

Keywords: mixture of soil-cement; shear strength parameters; CBR tests; uniaxial compression test.

Evaluación experimental del comportamiento de mezclas suelo arenoso–cemento

Resumen.- Existen varios métodos para corregir las especificaciones técnicas de los suelos problemáticos. Una de las técnicas para mejorar los suelos arenosos es la estabilización del cemento. La estabilización del cemento conduce a reacciones que mejoran las propiedades primarias del suelo arenoso. En este estudio, el suelo arenoso se consolida con diferentes porcentajes de cemento (0, 3, 6, 9) %, simulados en condiciones experimentales e impuestos bajo pruebas de compresión como CBR, cizallamiento directo y compresiones uniaxiales después del tratamiento. Finalmente, el comportamiento del suelo arenoso se compara con el de las muestras sin cemento. Los resultados de la prueba indican que la estabilización del cemento aumenta significativamente la resistencia de la CBR. Agregar 3 % de cemento al suelo aumenta en gran medida los parámetros de resistencia al corte del suelo. La adición de 9 % de cemento al suelo durante el curado tiene el mayor efecto en la corrección de las propiedades del suelo arenoso. Además de mejorar la compresión y la resistencia al corte de las muestras, también aumenta la plasticidad de las mismas, haciéndolas más resistentes a la humedad.

Palabras clave: mezcla suelo–cemento; parámetros de resistencia al corte; pruebas CBR; prueba de compresión uniaxial.

Received: May 03, 2019.
Accepted: June 10, 2019.

1. Introduction

Soils strengthened with grains by natural or artificial processes are referred to as cement soil. Sandy soils are found in many parts of the world. One of the characteristics of these soils is their sustainability in natural steep slopes. Considering that many buildings across the world are built on 60 degree-angled steep slopes that measure 100 meters in height, it is essential to investigate the stability of these slopes. While gravity or other forces, such as earthquakes lead to slope failure, long-term stability of slopes is mainly due to the adhesion components of cementation. The persistence of steep slopes and the stability of large chips in the construction site of urban and road projects in these types of soils can not be altered by a sole reliance on the basic principles of geotechnical engineering; rather, attention to the effects of cementation is also very necessary. Cementation or the bond among grains in granular soils is produced by a small amount of cement-base materials such as silicates, iron hydroxide

* Correspondence author:
*e-mail:*h_sharafi@razi.ac.ir (H. Sharafi)

and carbonates. The spread of artificial and calculated cementation applications for correcting and improving the geotechnical characteristics of granular soils in the recent years is mainly due to recent developments in understanding the properties of natural cementitious soils and the creation of poor bonds among soil grains by the cementation phenomenon. Cementitious soils are seen in vast parts of the world. Environmental conditions, soil texture and particle genre are the most important factors in soil cementation. Typically, cementitious soils are produced by processes such as:

- deposition of carbonate, hydroxides, and organic materials,
- deposition of silica at the contact point of particles due to resolution and redeposition,
- cold welding at the contact point of particles due to high pressures,
- particle growth due to the chemical alteration of some minerals.

The effect of cementation on the behavior of granular soils: Most previous studies have suggested that the addition of cement to granular soil increases the soil's strength and, at the same time, makes its behavior more brittle. According to the Mohr–Coulomb Theory, the shear strength of a soil is a function of its adhesion and friction angle, as seen in following relation:

$$\tau = C + \sigma \tan(\phi)$$

where, C is the amount of adhesion, σ is the effective stress, and ϕ is the friction angle. While soil cementation is reported to increase soil adhesion, most studies have not reported a significant change in the friction angle of soil. Cloufh [1] studied the failure envelope of cementitious and non-cementitious soil and found the results to be parallel. Lade [2] found the failure envelope of cementitious soil to be curvaceous. By emphasizing the behavior friability of cementitious soil, Cloufh [1] showed that the peak strength of these soils occurs at low strains. Evidently, cementitious soil has more elastic hardness than non-cementitious soil. Leroueil [3] declared the occurrence of the yield point as a hallmark of cementitious soils. Failure of cementitious soils is visible in different loading states, such as isotropic pressure, shear and loading. It is very rare for cement bands among the grains to be reduced and destroyed after the yield point. It should also be noted that increasing the pressure of all-round diversion reduces the effect of cementation and, instead shifts the behavior from friability to a more soft and transformable one. Huang [4] showed that the failure level for cementitious soil is increased by increasing the content and cement percentage. Therefore, it is possible to achieve higher levels of stress in cementitious soil. This paper aims to further investigate the experimental study of cement-soil mixture behavior.

2. Literature review

Hamidi [5] used gypseous, calcareous and Portland cements to study the effects they have on the behavior of coarse grained soil. The results of the experiments showed that cementation increases the brittleness of the samples; for example, samples with gypseous cement were found to be more brittle than others, samples containing gypseous cement had the highest degree of strain to failure, and samples containing calcareous cement showed the lowest degree of strain to failure.

The results showed that samples containing gypseous cement had the highest volumetric dispersion rate in the drainage triple axis test. Also, the results of the Brazilian test showed that increasing the cement also increased the tensile strength. The highest tensile strength was first observed in samples containing Portland cement, then in samples containing gypseous cement and finally in samples containing calcareous cement. In the other hand, results of the uniaxial showed that increasing the cement percentage increased the soil compressive strength. Similarly, the highest compressive strength was found in the Portland cement samples and then the gypseous and calcareous samples, respectively.

To evaluate the effect of cement on the mechanical behavior of soil, Hamidi [5] used consolidated drained triple-axis tests that are also used for drainage. Strength variations for saturated gypseous samples showed that water not only strongly weakened the cement bond, but also weakened the cement soil containing gypsum to less than that of the cement soil containing lime.

Hamidi and Hasanzadeh [6] studied the features of compressibility and volume changes of sandy-cementitious soils in terms of one-dimensional triple-axial consolidation conditions. Their experiments showed that the soil relative density, percentage and type of cementation factor strongly affect the properties of cementitious soil volume changes. The results showed that increasing the relative density and cement percentage increases the hardness of the cementitious soil; in other words, the volume modulus and the pressure required to break the bands are increased. Also, increasing the density and cement percentages decreases the soil compressibility. Furthermore, the stress of the bonds in gypsum-cementitious samples was more than cement-cementitious samples. Pantazopoulos [7] implemented the Binder element to examine the dynamic properties of fine-grained material used to form cement in grout-cemented sand and cement-cementitious sand. Their results showed that increasing the circling pressure of the samples increased the initial yang modulus and shear of grout-cementitious sands. The W/C ratio of grout has the strongest effect on the dynamic properties of cementitious sands in terms of cement grain size and cement content. In Japan, Tariq and Maki [8] evaluated the mechanical behavior of samples of cement-consolidated sand by considering the following aspects: compressiveness, compressibility and tensile behavior, elasticity and compression behavior, length of the sample failure area, and relationship between pressure and elasticity of samples made of cementitious sand. The results of the single axial compressive test, Tariq [8] showed that the maximum compressive stress of cementitious sand was independent of the sample size. It was also shown that the amount of compressive failure energy is a constant parameter and is independent of the height to diameter ratio of the samples. Furthermore, the amount of tensile failure energy is negligible due to the absence of coarse grained components. Pakbaz [9] studied the behavior of cementitious soils in mixtures of dry and wet soil and the genus of Portland cement and lime. The results of the experiments showed that the samples with the cement and wet mixture are stronger than the samples with the dry mixture. These results are in contradiction with the results obtained for the soil and lime mixture samples. Pakbaz [9] clarified that the strength of the samples depends on the type and amount of the mixture and processing time.

They obtained the following experimental results:

1. Cementitious samples strengthened with Portland cement using the wet method showed more compressive strength in the unconfined 28-day trial than those strengthened through the dry method. The maximum difference between these methods was about 10 %.
2. The unconfined 28-day compressive strength of the cementitious samples strengthened with lime using the dry method showed slightly to be more than that of the same model through the wet method.
3. The unconfined 28-day compressive strength of the cementitious samples mixed with cement and lime through the dry method was slightly more than that mixed using the wet method.
4. The increase rate of strengthening the cementitious samples through the wet method is 2 to 3 minutes more than the dry method.
5. The increase rate of strengthening the cementitious samples with lime and lime + cement was much lower than samples strengthened with Portland cement.
6. The amount of the compression index is decreased with increasing the additives for cementation.

Consoli [10] evaluated the influence parameters, such as the amount of cement, porosity and ratio of porosity to cement in order to investigate the failure level of the Mohr–Coulomb theory of artificially cementitious sands focused on tensile

strength and unconfined compressive strength. Based on the concepts already proven by [10], the relationship between the ratio of tensile strength to the unpressurized compressive strength for each cementitious sandy soil remains at a constant value; therefore, the effective angle of the shear strength of a sandy soil is independent of porosity, and the amount of cement and effective adhesion is directly dependent on the unconfined compressive strength of refined grained material. This concept has been successfully tested for fine-grained sand containing Portland cement with low, medium and high amounts. Obermayr [11] developed a distinct elemental method for the numerical solution of cementitious sands. The results of triaxial compressive tests on artificially cementitious sandy soils have been previously investigated, confirming that the model can obtain the macroscopic behaviors of such materials. As previously mentioned, strength and stiffness of the Thierry element are the parameters of the defined model, and a reverse calibration method is necessary to find model parameters in cementitious sandy soils. A three-axis compressive test can be, therefore, used for this purpose, and local parameters are determined differently by trial and error tests. The application of a three axial compressive test in cementitious sands shows that:

1. Cement bands add extra shear strength to the materials.
2. Expansion is satisfactory if some bonds remain unchanged and constant during the shear period.
3. The compressive strength factor will control the impact of the circling pressure (confining) on the strength envelope.
4. The model will be able to reproduce the strain-tension curve of laboratory tests with varying degrees of cement content.
5. Both the properties of the connection element and the number of primary bonds strongly impact the results.

Maghous and Consoli [12] evaluated the mechanical behavior of sandy soils (Osorio) that were artificially cementitious by laboratory features and micromechanical basic models. Their results indicated that researchers studied artificially cementitious soils from two important aspects: a) predictions of effective elastic hardness of artificially cementitious sand in the micromechanical plan framework and b) the linear homogenization of samples. Zhang [13] conducted a series of experiments to show that the maximum normal forces in tension and pressure tests are the same in size as the cement particles, while the maximum shear or torsional forces in a complex loading test, such as shear compressive tests, torsional compressive tests, and torsional-shear-compressive tests are related to the normal force and cement particle size.

Li [14] conducted laboratory studies on artificially cementitious sands with different percentages of Portland cement (1, 3, 5 and 8) %. They concluded that the percentage of the cementation factor (Cv) has a significant effect on the mechanical and physical behavior of sands. When the cement percentage (Cv) is at the upper limit (3, 5 and 8) %, the strain-tension curve shows a flexible strain behavior, and when the percentage of the cementation factor is low (1 %), the strain-tension curve shows a hardening strain behavior. Nusit [15] examined the failure behavior and damage to cementitious sandy materials on roads.

Using an unconfined compressive test, was showed that the failure evaluation of samples made from cementitious sands depends on uniform compressive loading tests. Motamed and Latifi [16] found that similar to the behavior of non-cementitious sand, cementitious sandy soils are completely dependent on the initial state of the samples in terms of indices, such as internal friction angle, contraction and expansion behavior. The results also showed the cementitious sands to have contraction behavior with the positive state parameter and expansion behavior with the negative state parameter.

Mackevicius [17] investigated the effect of calcite particles on the mechanical properties of cementitious sandy soils with grout and showed that the addition of calcite particles to cementitious sand reduces the compressive strength (dense strength) of cementitious sandy soil samples with

grout three months after cementation. Ho [18] studied the effects carbonates, water percentages and reaction of pozzolans under dry mixture conditions have on improving the strength of consolidated soils with cement and showed that cement hydration, pozzolan reactions in the mixture soil, carbonation and water percentage all significantly improve the strength of cementitious soil.

While the compressive behavior of soil materials has always been an important topic for geotechnical engineers, many aspects regarding the effect of cement percentage and density on the contact between particles during isotropic pressure have not been properly examined. A comparison of non-cementitious and cementitious sandy soils in terms of the effects of cement percentage, dry density and porosity ratio can provide a reasonable framework for better understanding cementitious materials with special rates of cement percentage and circling pressure. Dehnavi [19] investigated the monotonic behaviour of marine calcareous sand obtained from northern coastal of Hormuz Strait at Persian Gulf.

The results of isotropic compression tests showed that, at imposed stress, the crushing of soil particles due to confining pressure is considerable.The unique behaviour of carbonate sediments under shear loading has stimulated in investigating of their geological and engineering properties. Their shapes are very different varying from needle shaped to platy shaped. Hence, it is important to examine their fabric effect on soil response under shearing condition. To this aim a series of small scale laboratory element testing were carried out on North Cornwall Rock" beach sand. Non-cemented and cemented Carbonate sand response under compression and extension loading and different initial density and confining pressure with samples allowed to be drained were investigated and compared. The results show that the sand shear strength under Extension loading is lower than compression regarding to anisotropic fabric due to platy and needle shape of grains. The anisotropy is reduced with increasing the confining pressure and initial relative density with non-cemented sand. Furthermore, present of cement bounds reduces the anisotropy especially in low confining pressures, Salehzadeh [20]. Shahnazari [21] showed a series of undrained monotonic and cyclic simple shear tests was performed on saturated Hormuz calcareous sand specimens using hollow cylinder torsional apparatus.The tests were carried out on specimens with various relative densities under different effective consolidation stresses. Based on the results, pore pressure generation, shear strain development, stress–strain characteristics of the specimens are presented and compared with the technical literature. In addition, dissipation of strain-based energy during the cyclic loading and its relation to excess pore water pressure is described. The cyclic resistance curves of specimens with different initial conditions are plotted. Also the results of monotonic and cyclic tests are compared together for better interpretation of Hormuz calcareous sand under undrained torsional loading. Baziar [22] investigated on the effect of silt content on excess pore water pressure generation in silty sands.they showed that The increase in the silt content percent passing the No.200 sieve) caused an increase in the liquefaction resistance of silty sands and also, increasing the percentage of silt content, volumetric strain rate increases at constant relative density. This rate increased with increasing percentage of silt content. On the other hand, such increase in the rate for clean sand is less than that of silty sand.

3. Material description, sample preparation and procedures

To perform the laboratory research, it was necessary to use tools that could allow the model created in the lab to match well with the actual model.

3.1. Materials

Specifications of the sand and cement used in this research are listed below.

3.1.1. Soil used

The soil used in this study has a uniform grain size. The geotechnical specifications and parameters of the soil used in the laboratory are

in accordance with the ASTM standards, and the results are summarized in Table 1.

Table 1: Geotechnical parameters of the used soil.

Gs	CBR	Opt ω	γd(max) [g/cm^3]	C [kg/cm^2]	ϕ
2,63	24,29	5%	1,81	0,016	44°

It should be noted that the soil used in this test is obtained from the city of Noshahr, Iran.

3.1.2. *Cement*

Type 2 cement was used in this study.

3.2. *Preparation and processing of samples*

Samples were prepared in the following three stages.

a) Soil preparation.
The soil used for the tests was carefully observed and had almost uniform grains.

b) Sample preparation.
In the CBR test, a mixture of soil and cement was poured in three layers in the mold, and each layer was crushed 56 times by a hammer weighing 5,4 kg and from a height of 30 cm. In direct shear tests, once the mixture was poured in three layers in the mold, the cementitious soil mixture was condensed with a special tool.

c) Time process.
The test molds were kept and processed in a heater at 65 °C for 48 hours. This was mainly done for two reasons: The cement used gains strength only by losing moisture, and losing moisture accelerates this process. The temperature and humidity conditions of the environment vary on different days, while the conditions provided for all samples in the oven are the same.

3.3. *Experimental program*

The testing process of this study is described in detail in this section.

3.3.1. *Grading test*

The grading test is established based on the particle size and percentage of different grains in the soil mass and is the simplest experiment on the soil.

3.3.2. *Density test*

The purpose of density is to reduce the soil porosity (empty space) and, thereby, improve the engineering properties of the soil.

3.3.3. *The CBR test*

The CBR test was introduced by Porter in 1926 and was later expanded in 1929 by the Road Administration of California State, USA. The CBR test is the most common method for determining the relative strength of soil for road construction. The results of this experiment can help obtain the freight capacity of the bed soil and all pavement layers, such as the sub-base and base, as well as the thickness of these layers.

The CBR of a soil is the ratio of the force required to dip a piston with a definite figure, velocity, and depth in a tested soil to the force required to dip the same piston with the same speed and depth in the standard material, as seen in the following relationship. The standard materials include a broken stone with a standard load that is in accordance with Table 2, for penetrating the standard piston in it.

Table 2: Standard load values.

Pressure [MPa]	Pressure [kg/cm^2]	Load [kg]	Penetration [mm]
6/9	70	1366	2/5
10/3	105	2039	5
13	133	2572	7/5
16	163	3162	10
18	184	3562	12/7

The CBR is calculated as follows: CBR = (Standard load / load used in the test) × 100

3.3.4. *Direct shear test*

Understanding soil strength is crucial to achieving proper soil sustainability in areas such as foundation designs, barrier walls and dykes.

Measuring and determining the soil strength, of especially sticky soils, is important in soil stability and is among the complex topics of soil mechanics.

3.3.5. Uniaxial compression test

This test is most commonly used to determine the compressive strength and shear strength of soil and is the fastest and easiest test method for determining the shear strength.

4. Results and analysis

4.1. Grading the test results

Sand grading was carried out through the dry method. Figure 1 shows the grading curve.

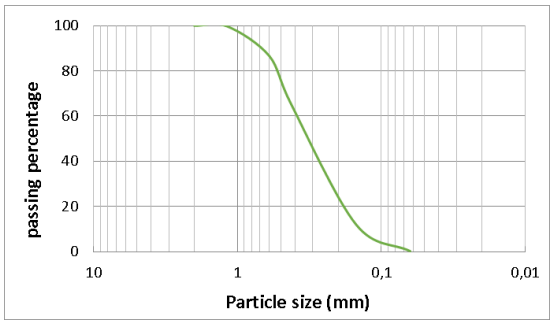


Figure 1: Sand grading curve

4.2. Density experimental results

After conducting the density test for four times, the wet specific gravity and moisture content of each experiment is calculated. The dry specific gravity is then determined using the relationship $\gamma d = \frac{\gamma}{1+\omega}$. The diagram of the dry specific gravity against moisture is drawn for this test. Finally, the maximum dry specific gravity and optimal moisture content are determined from the diagram.

4.2.1. Density test without additives

The Table 3 shows the results of the density test without additives and the Figure 2 shows the soil density curve that is used to determine the maximum dry specific gravity and soil optimum moisture content.

According to the Figure 2, the maximum dry specific gravity is equal to 1,81 g/cm^3, and the optimum moisture content is 5,75 %.

Table 3: Results of the density test without additives.

	Sample			
	1	2	3	4
Mold and soil weights [g]	6125	6185	6200	6255
Soil weight [g]	1750	1810	1825	1880
Wet specific gravity [g/cm^3)]	1,848	1,912	1,927	1,985
Moisture [%]	3,06	5,75	8,83	12,58
Dry specific gravity [g/cm^3]	1,793	1,808	1,770	1,760

Mold weight = 4375 g; Mold bulk = 7,946 kg/cm^2

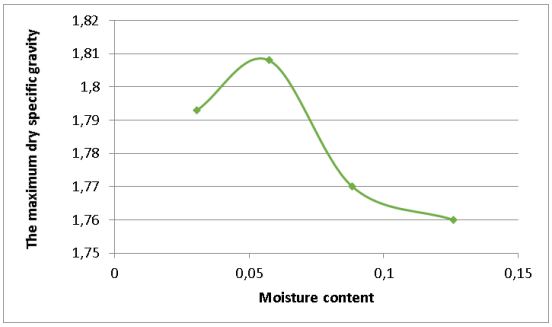


Figure 2: Soil density curve without additives

4.2.2. Density test with 3 % cement

Table 4 shows the results of the density test with 3 % cement. According to Figure 3, the maximum dry specific gravity is equal to 1,85 g/cm^3, and its optimum moisture content is 4,8 %.

Table 4: Results of the density test with 3 % cement.

	Sample			
	1	2	3	4
Mold and soil weights [g]	6145	6210	6270	6315
Soil weight [g]	1770	1835	1895	1940
Wet specific gravity [g/cm^3]	1,87	1,938	1,990	2,049
Moisture [%]	2,7	4,8	8,5	12,1
Dry specific gravity [g/cm^3]	1,82	1,849	1,834	1,827

Mold weight = 4375 g; Mold bulk = 7,946 kg/cm^2

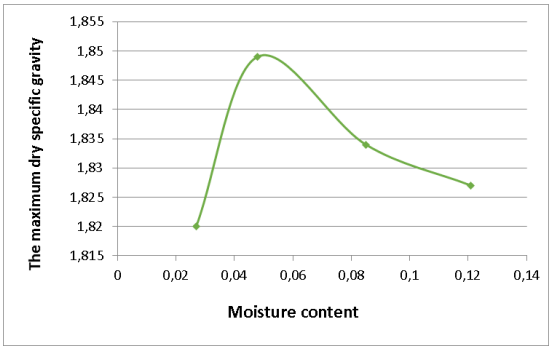


Figure 3: The curve related to the density test with 3 % cement.

4.2.3. *Density test with 6 % cement*

Table 5 shows the information related to the density test with 6 % cement. According to the Figure 4, the maximum dry specific gravity is 1,855 g/cm^3, and its optimal moisture content is 5,4 %.

Table 5: Results of the density test with 6 % cement.

	Sample			
	1	2	3	4
Mold and soil weights [g]	6138	6215	6265	6320
Soil weight [g]	1763	1840	1890	1945
Wet specific gravity [g/cm^3]	1,863	1,943	1,990	2,050
Moisture [%]	2,1	4,8	7,9	11,1
Dry specific gravity [g/cm^3]	1,825	1,854	1,844	1,833

Mold weight = 4375 g; Mold bulk = 7,946 kg/cm^2

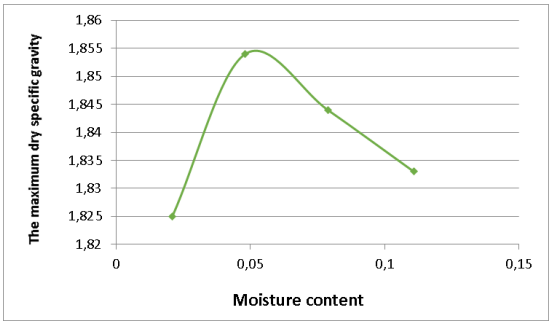


Figure 4: The curve related to the density test with 6 % cement.

4.2.4. *Density test with 9 % cement*

Table 6 shows the information related to the density test with 9 % cement. According to the Figure 5, the maximum dry specific gravity is 1,855 g/cm^3, and the optimum moisture content is 5,8 %.

Table 6: Results of the density test with 9 % cement.

	Sample			
	1	2	3	4
Mold and soil weights [g]	6165	6212	6265	6300
Soil weight [g]	1,890	1,940	1,990	1,925
Wet specific gravity [g/cm^3]	1,890	1,940	1,990	2,030
Moisture [%]	2,5	4,84	8,1	10,5
Dry specific gravity [g/cm^3]	1,844	1,851	1,849	1,840

Mold weight = 4375 g; Mold bulk = 7,946 kg/cm^2

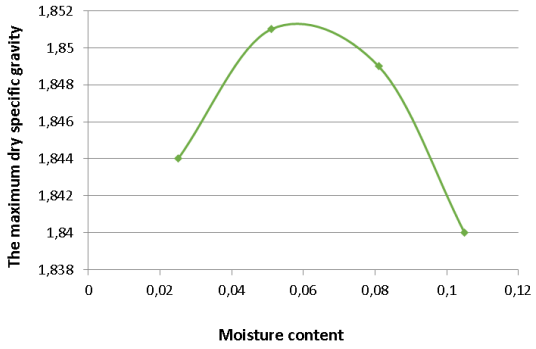


Figure 5: The curve of the density test with 9 % cement.

4.2.5. *Interpreting the results of density tests*

Figure 6 shows the maximum dry specific gravity in terms of cement percentage, and Figure 7 illustrates the optimum moisture content in terms of cement percentage.

The diagram indicates that the addition of cement increases the maximum dry specific gravity, and by increasing the cement, the maximum dry specific gravity is gradually decreased. It should be noted that the addition of cement does not virtually change the optimum moisture.

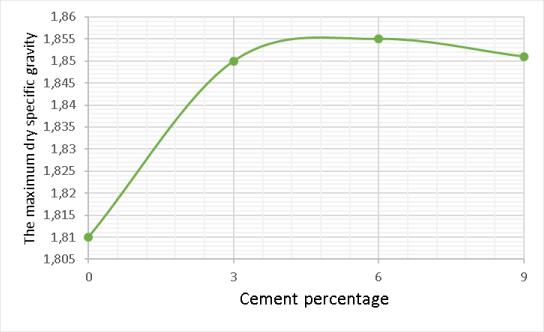


Figure 6: The curve of maximum dry specific gravity variations with different cement values.

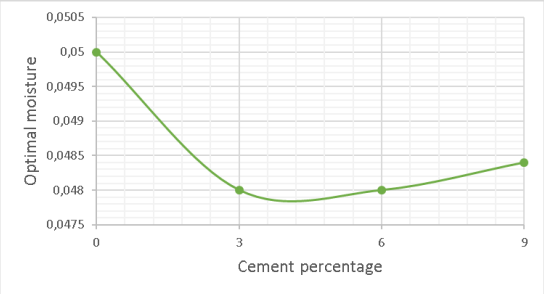


Figure 7: Diagram of the optimal humidity variations with different cement values.

4.3. *Results of the CBR test*

4.3.1. *The CBR test without additives*

The test results for the sand without additives are described in Table 7.

Table 7: Results of the CBR test without additives.

Pressure [kgf/cm^2]	Force [kgf]	Load [Gage]	Penetration [mm]
0	0	0	0
3,4471	66,667	25	0,5
6,8942	133,33	50	1
10,893	210,67	79	1,5
13,788	266,67	100	2
16,546	320	120	2,5
19,028	368	138	3
22,889	422,67	166	4
25,508	493,33	185	5

According to the pressure-penetration diagram, because the curve has no turning point, it is not necessary to reform the diagram.

Calculations

$P_{2,5_{reform}}$ = (($P_{2,5}$=16,546)/70)·100 = 23,63

$P_{5_{reform}}$ = ((P_5=25,508) / 105)·100 = 29,24

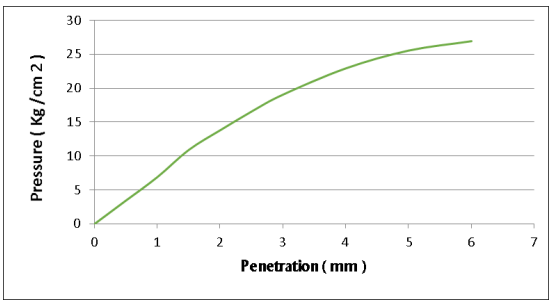


Figure 8: Pressure - penetration diagram for the soil without additives.

Because the second value is greater than the first one, the test should be repeated. Repeating the test and obtaining the same results makes the second number the CBR number. Therefore:

CBR = 29,24

4.3.2. *The CBR test with 3 % cement*

The results of the test for sand with 3 % cement are described in Table 8.

Table 8: Test information related to the CBR test with 3 % cement.

Pressure [kgf/cm^2]	Force [kgf]	Load [Gage]	Penetration [mm]
0	0	0	0
9	173,3	65	0,5
16,7	322,7	121	1
24,1	466,7	175	1,5
40	733,3	290	2
55,2	1066,7	400	2,5
68,9	1333,3	500	3
93,8	1813,3	680	4
106,2	2053,3	770	5
114,4	2213,3	830	6
126,2	2440	915	5,7

According to the pressure - penetration diagram in Fugue 9, the curve should be modified from the turning point. The diagram is modified as Figure 10, and the beginning of the diagram is transferred from 0 to 1. According to the modified diagram, $P_{2,5}$ = 80 and P_5 = 112, is obtained:

$P_{2,5_{reform}}$ = (($P_{2,5}$ = 80)/70)·100 = 114,28

$P_{5_{reform}}$ = ((P_5 = 112)/105)·100 = 106,67

According to the calculations:

CBR = 114,28

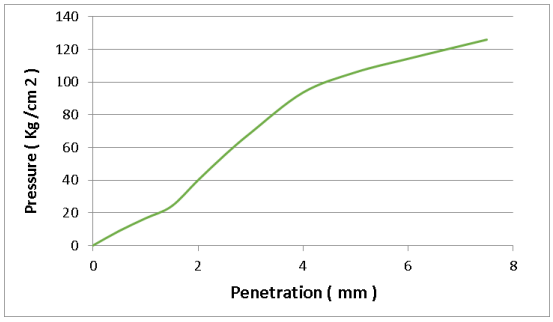


Figure 9: Pressure - penetration diagram for soil with 3 % cement.

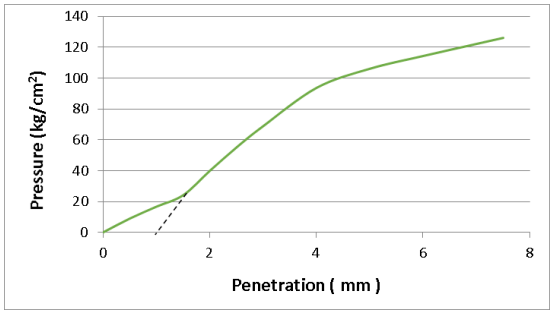


Figure 10: Modified pressure - penetration diagram for soil with 3 % cement.

4.3.3. *The CBR test with 6 % cement*

The test results for sand with 6 % cement are described in Table 9.

Table 9: Results of the CBR test with 6 % cement.

Pressure [kgf/cm^2]	Force [Kgf]	Load [Gage]	Penetration [mm]
0	0	0	0
12,4	240	90	0,5
23,4	453,3	170	1
45,5	880	330	1,5
63,4	1226,7	460	2
81,4	1573,3	590	2,5
94,5	1826,7	685	3
110,3	2133,3	800	4
128,2	2480	930	5
142	2746,7	1030	6
158,6	3066,7	1150	7,5

According to the pressure - penetration diagram in Fugure 11, the curve should be modified from the turning point.

The diagram is modified as Figure 12, and the beginning of the diagram is transferred from 0 to 0,5.

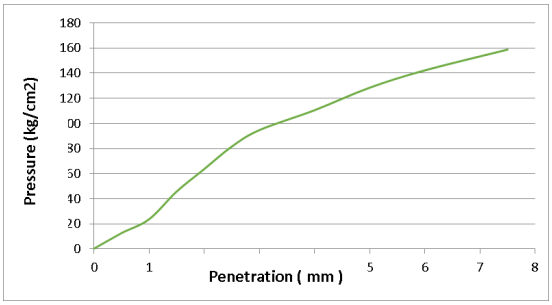


Figure 11: Pressure - penetration diagram for soil with 6 % cement.

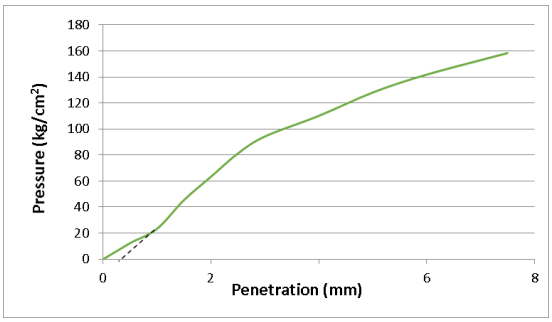


Figure 12: The modified pressure – penetration diagram for soil with 6 % cement.

According to the modified diagram, $P_{2,5}$ = 94,5 and P_5 = 135, is obtained:

$P_{2,5_{reform}} = (P_{2,5} = 94,5 / 70)\cdot 100 = 135$

$P_{5_{reform}} = (P_5 = 135 / 105)\cdot 100 = 128,57$

According to the calculations:

CBR = 135

4.3.4. *The CBR test with 9 % cement*

The test results for sand with 9 % cement are described in Table 10.

Table 10: Results of CBR test with 9 % cement.

Pressure [kgf/cm^2]	Force [kgf]	Load [Gage]	Penetration [mm]
0	0	0	0
15,9	306,7	115	0,5
37,2	720	270	1
57,9	1120	420	1,5
81,4	1573,3	590	2
103,4	2000	750	2,5
120	2320	870	3
139,3	2693,3	1010	4
151,7	2933,3	1100	5
166,1	3213,3	1205	6
179,2	3466,7	1300	7,5

Based on the pressure - penetration diagram in Figure 13, since the curve has no turning point, it is not necessary to correct the diagram, is obtained:

$P_{2,5_{reform}} = ((P_{2,5}=103,4)/70)\cdot 100 = 147,7$

$P_{5_{reform}} = ((P_5=151,7)/105)\cdot 100 = 144,47$

According to the calculations:

CBR = 147,7

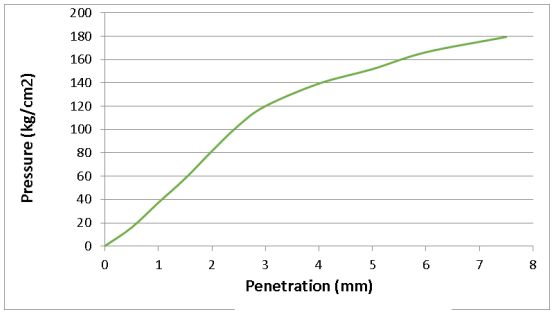


Figure 13: Pressure - penetration diagram for soil with 9 % cement.

4.3.5. Interpreting the results of the CBR test

Figure 14 shows the relationship between different percentages of cement and the CBR number.

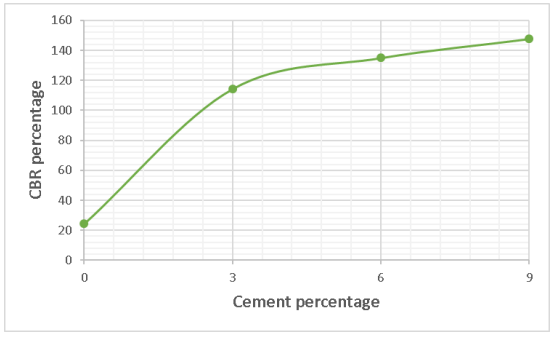


Figure 14: Changes of CBR with different amounts of cement.

Based on the slope of the diagrams and CBR values, it is found that the addition of a minimal amount of cement to the samples (3 %) creates a mutation in the strength of the cementitious samples, but not in that of non-cementitious samples.

4.4. Results of the direct shear tests

A direct shear test is performed for each sample under three vertical loads of 20, 40 and 80 kg. The shear stress-vertical stress, internal friction coefficient and soil adhesion are then obtained. As a result, the vertical stress is calculated from the mentioned loads, and the shear stress is calculated using the maximum shear force that is obtained from the test. Figure 15 shows the diagram of the shear stress-vertical stress for the sand without additives.

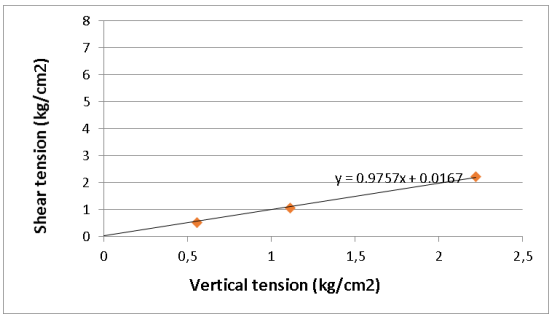


Figure 15: Shear stress- vertical stress diagram for soil without additives.

Figure 16 shows the diagram of the shear stress - vertical stress for the sand with 3 percent cement.

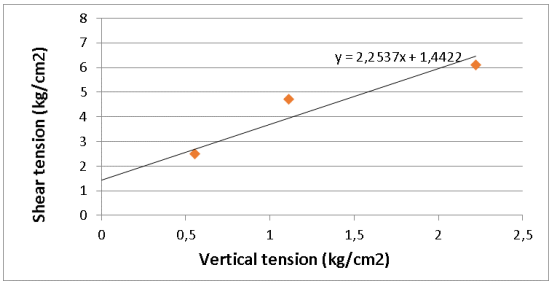


Figure 16: Shear Stress-vertical stress diagram for soil with 3 % cement.

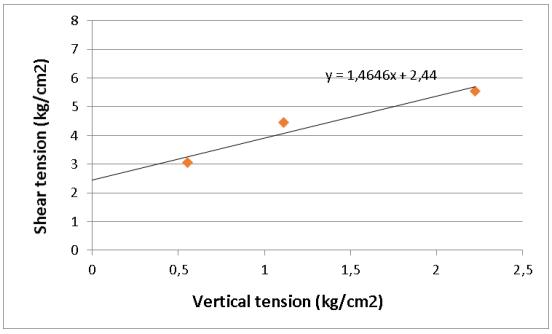


Figure 17: Shear Stress-vertical stress diagram for soil with 6 % cement.

The use of cement alone significantly improves the mechanical properties of the sand. The results of the direct shear test with 6 % cement are as Figure 17.

With 9 % cement, Figure 18 shows the shear stress-vertical stress diagram of this test.

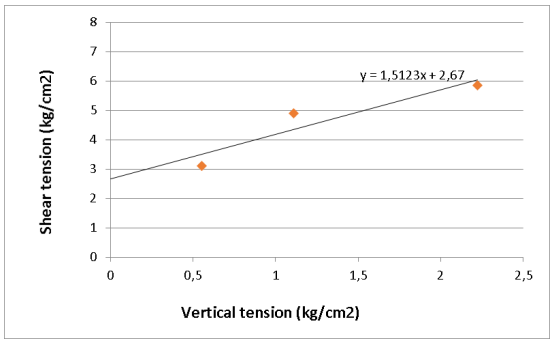


Figure 18: Shear stress - vertical stress diagram for the soil with 9 % cement.

4.4.1. *Interpreting the results of the direct shear test*

Figure 19 shows the changes in the internal friction angle of the soil, and Figure 20 shows the changes of soil adhesion in different proportions of cement mixed with soil.

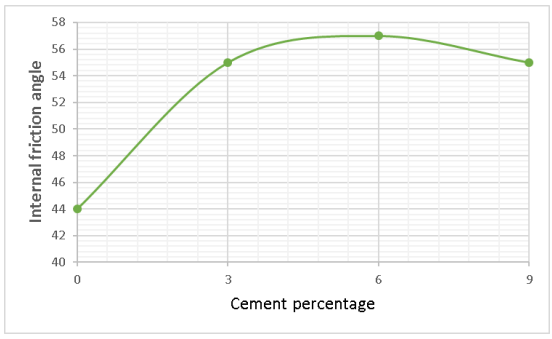


Figure 19: Changes in the internal friction angle of the soil with different cement values.

It can be seen that using a mixture of cement significantly improves the mechanical properties of the sand and increases both the internal friction angle and adhesion of the soil. Using cement both prevents the sudden failure of the soil and considerably increases its adhesion. However, the internal friction angle of the soil is slightly decreased relative to the use of cement alone.

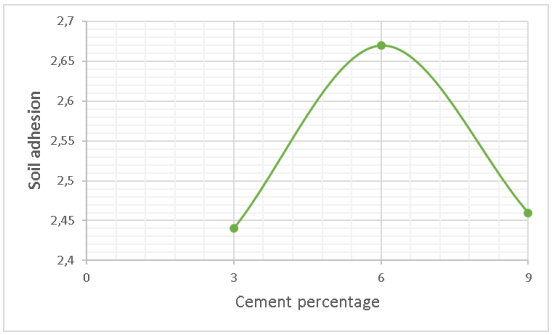


Figure 20: Adhesion changes of the soil with different cement values.

4.5. *Results of the uniaxial test*

The Uniaxial is used for the adhesive soil, because the grainy soil seed can not be in the form of a cylinder without confinement. Because the cement used in the test after mixing it with the sand used in this study makes the soil somewhat sticky, this test can be applied to the mentioned soil. Since, it was not feasible to conduct the test on sand without additives, the test results of cementitious and non-cementitious sand was obtained using the single-axis test, which evaluated the sand with various percentages of cement.

Figure 21 illustrates the axial tension-stress diagram for sand without additives, the maximum compressive strength is 0,29 kg/cm^2, and the maximum shear strength is half of this value and equal to 0,145 kg/cm^2.

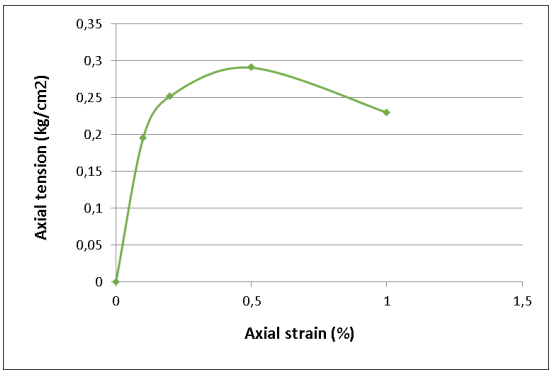


Figure 21: Stress - strain diagram for non-additive sand.

Figure 22 illustrates the axial tension-stress diagram for sand with 3 % cement, the maximum compressive strength is 3,68 kg/cm^2, and the

maximum shear strength is half of this value and equal to 1,84 kg/cm^2.

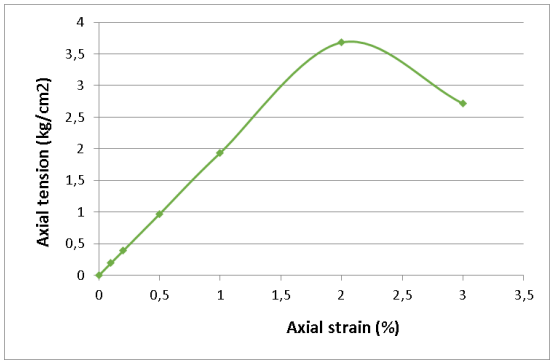


Figure 22: Strain- tension diagram for sand with 3 % cement.

Figure 23 illustrates the axial tension-stress diagram for sand with 6 % cement, the maximum compressive strength to be 10,18 kg/cm^2, and the maximum shear strength to be half of this value and equal to 5,09 kg/cm^2.

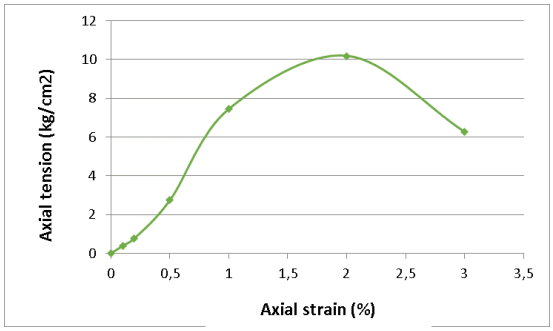


Figure 23: Tension - stress diagram for sand with 6 % cement.

Figure 24 illustrates the axial tension-strain diagram for sand with 9 % cement, the maximum compressive strength is 10 kg/cm^2, and the maximum shear strength is half of this amount and equal to 5 kg/cm^2.

4.5.1. Interpreting the results of the Uniaxial tests

Adding cement to sand significantly increases the compressive and shear strength of the soil. Figure 25 shows the diagram of the compressive strength, and Figure 26 shows the diagram of the maximum shear strength of the soil at different

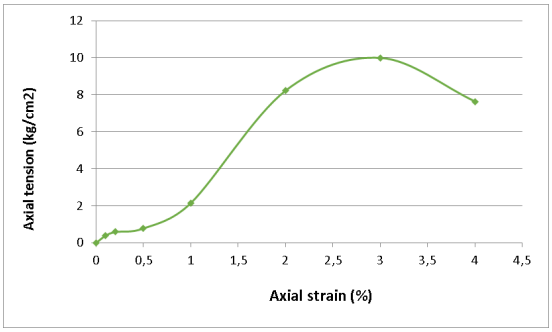


Figure 24: Tension - strain diagram for sand with 9 % cement.

percentages of cement, adding cement to the soil significantly increases the compressive and shear strengths of the soil. This increase has an ascending trend by adding higher levels of cement.

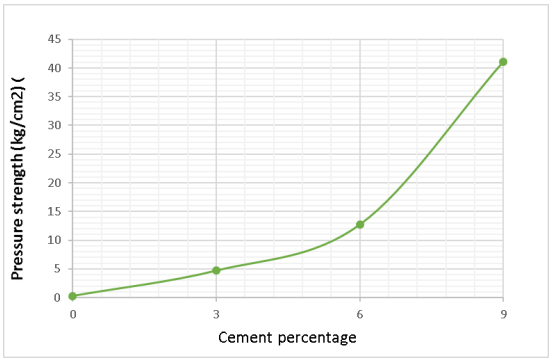


Figure 25: Diagram of soil compressive strength variations in cement percentages.

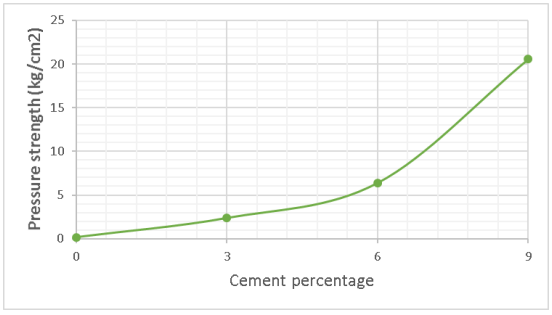


Figure 26: Diagram of the soil shear strength variation in different cement percentages.

According to Figure 27, it can be concluded that adding 3 % cement to the mixture increases the compressive and shear strength. Furthermore, the addition of cement not only increases the strength,

but also changes the sample failure state from a sharp failure to a soft one.

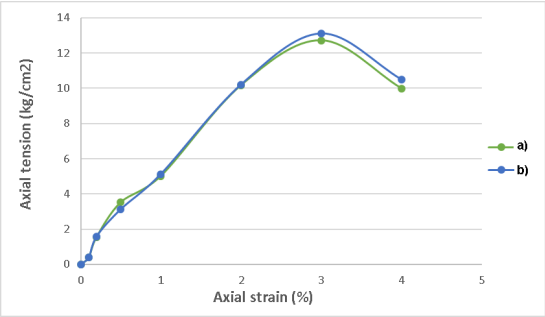


Figure 27: Tension-strain diagram - strain for sand, a) without cement, b) with 3 % cement

In the end, a mixture of 6 and 9 % cement was added to the sand to increase the sample's resistance to moisture and increase its flexibility. The Uniaxial results from this case are presented in the Figures 28 and 29.

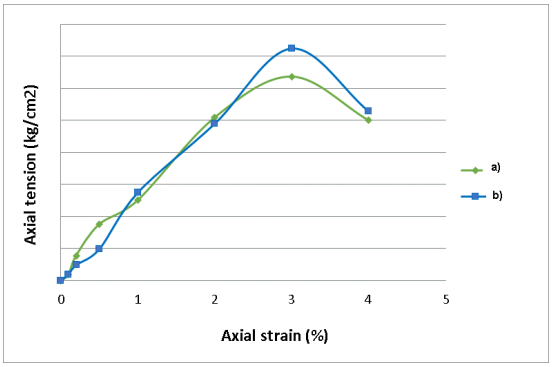


Figure 28: Tension- strain diagram for sand a) without cement, b) with 6 % cement.

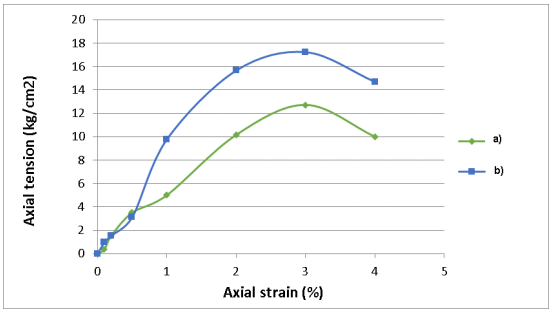


Figure 29: Tension - strain diagram for sand a) without cement, b) with 9 % cement.

According to Figures 28 and 29, it can be concluded that adding a mixture of 9 % cement to the soil has the most contribution on modifying the properties of the sand. As a result, the compressive and shear strengths of the sample are increased, sample plasticity is increased and the simple failure is soft and resistant to moisture.

5. Conclusion

The present study is based on a laboratory analysis to evaluate the effect of cement on improving the mechanical and geotechnical properties of sand. Experiments were conducted to find the optimal amount of cement for improving the CBR, compressive and shear strengths. According to the density results, adding 3 % cement to the soil increases the maximum dry specific gravity and decreases the optimum moisture content. Increasing the cement gradually decreases the maximum dry specific gravity and increases the optimum moisture content. The CBR tests showed that adding cement to the sand significantly increases the CBR strength. The direct shear test results showed that adding 3 % cement increases the shear strength parameters of the soil to a great extent. The single-axis compressive tests showed that the addition of cement improves the shear and compressive strengths of the soil. It was also found that the mixture of 9 % cement with soil has the most effect on the correction of sand characteristics. This is because both the compressive and shear strength of the sample are increased, the sample's flexibility is higher and the sample failure is soft and resistant to moisture.

6. Bibliography

[1] G.W. Clough, N. Sitar, R.C. Bachus, and N.S. Rad. Cemented sands under static loading. *ASCE Journal of Geotechnical Engineering*, 107(6):799–817, 1981.

[2] P.V. Lade and D.D. Overton. Cementation Effects in Frictional Materials. *ASCE Journal of Geotechnical Engineering*, 115(10):1373–1387, 1989.

[3] S. Leroueil and P.R. Vaughan. The general and congruent effects of structure in natural soils and weak rocks. *Geotechnique*, 40(3):467–488, 1990.

[4] J.T. Huang and D.W. Airey. Properties of artificially cemented carbonate sand. *ASCE Journal of geotechnical and geoenviromental engineering*, 124(6):492–499, 1998.

[5] A. Hamidi and S.M. Haeri. Critical state concepts for a cemented gravely sand. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 10(E):1–12, 2005.

[6] A. Hamidi and A. Hasanzadeh. Investigating the compressibility and volume change behavior of cemented sands. *Journal of Civil Engineering, Modarres University*, 11(3):15–26, 2010.

[7] I.A. Pantazopoulos and D.K. Atmatzidis. Dynamic properties of microfine cement grouted sands. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 42:17–31, 11 2012.

[8] K.A. Tariq and T. Maki. Mechanical behaviour of cement-treated sand. *Construction and Building Materials*, 58:54–63, 2014.

[9] M.S. Pakbaz and M. Farzi. Comparison of the effect of mixing methods (dry vs. wet) on mechanical and hydraulic properties of treated soil with cement or lime. *Applied Clay Science*, 105, 2015.

[10] N.C. Consoli. A method proposed for the assessment of failure envelopes of cemented sandy soils. *Engineering Geology*, 169:61–68, 2014.

[11] M. Obermayr, K. Dressler, C. Vrettos, and P. Eberhard. A bonded-particle model for cemented sand. *Computers and Geotechnics*, 49:299 – 313, 04 2013.

[12] S. Maghous, N. Consoli, A. Fonini, and V. Pasa Dutra. A theoretical–experimental approach to elastic and strength properties of artificially cemented sand. *Computers and Geotechnics*, 62:40–50, 10 2014.

[13] N. Zhang, L. Cui, and S. Jin. A size-dependent bond failure criterion for cemented granules based on experimental studies. *Computers and Geotechnics*, 69, 09 2015.

[14] D. Li and X. Liu. Experimental study on artificial cemented sand prepared with ordinary portland cement with different contents. *Materials*, 8:3960–3974, 07 2015.

[15] K. Nusit and P. Jitsangiam. Damage behavior of cement-treated base material. *Procedia Engineering*, 143:161–169, 12 2016.

[16] M. Motamed and M. Latifi. Experimental study of cement effect on mechanical behavior of treated sands. In *10 th Congress in Civil Engineering*, University of Tabriz. Iran-Tabriz, 2015.

[17] R. Mackevičiusa, D. Sližytėa, and T. Zhilkinab. Influence of calcite particles on mechanical properties of grouted sandy soil. *Procedia Engineering*, 172:681–684, 2017.

[18] L. Ho, K. Nakarai, Y. Ogawa, T. Sasaki, and M. Morioka. Strength development of cement-treated soils: Effects of water content, carbonation, and pozzolanic reaction under drying curing condition. *Construction and Building Materials*, 134:703–712, 03 2017.

[19] Y. Dehnavi, H. Shahnazari, H. Salehzadeh, and R. Rezvani. Compressibility and undrained behavior of hormuz calcareous sand. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 15(1):1684–1702, 01 2010.

[20] H. Salehzadeh, M. Hassanlourad, D. Procter, and C. Merrifield. Compression and extension monotonic loading of a carbonate sand. *International Journal of Civil Engineering*, 6(4):266–274, 12 2008.

[21] H. Shahnazari, Y. Jafarian, M. Tutunchian, and R. Rezvani. Undrained cyclic and monotonic behavior of hormuz calcareous sand using hollow cylinder simple shear tests. *International Journal of Civil Engineering*, 14, 06 2016.

[22] M. Baziar, H. Shahnazari, and H. Sharafi. A laboratory study on the pore pressure generation model for firouzkooh silty sands using hollow torsional test. *International Journal of Civil Engineering*, 9:126–134, 06 2011.

Evaluation of a symmetric model to calculate the activity coefficients of a binary liquid mix

Aly J. Castellanos-Suárez*, Aileen E. Lozsán, Issarly Rivas

Centro de Estudios Interdisciplinarios de la Física (CEIF), Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Apartado 20632, Caracas Distrito Federal 1020A, Venezuela.

Abstract.- Capabilities of a SYMMETRIC model for the excess Gibbs free energy, to estimate the vapor-liquid equilibrium both qualitative as quantitatively, are evaluate. This model is based on the conservation of pair molecular interaction, and an adequate definition of effective contact fraction, is used. Thus, is possible to generate an expression for activity coefficient, which is algebraically simpler and allow make easer parameterization. We are show, how this model to reproduce the experimental data of vapor-liquid homogeneous systems with a degree of accuracy comparable to well-known more elaborated models for activity coefficients, as Wilson, UNIQUAC, etc. Mean absolute errors in pressure are below 2 %, and the vapor compositions deviation below 0,015, are obtained. It make highlight on the physical interpretation of its parameters, since these allow elucidating adequately, the predominant molecular mechanisms on thermodynamic behavior of the solution, with more confidence that other semi-empirical model based on local concentration concept. SYMMETRIC model can be used in Chemical Engineering in labors of teaching, research and basic design. Using of extensive and cumbersome computational methods, are not required.

Keywords: activity coefficients; liquid-vapor equilibrium; excess Gibbs energy; binaries mixtures; symmetric model.

Evaluación de un modelo simétrico para calcular los coeficientes de actividad de una mezcla líquida binaria

Resumen.- Las potencialidades de un modelo SIMÉTRICO para la energía libre en exceso de Gibbs son evaluadas, para estimar tanto cualitativa como cuantitativamente, el equilibrio líquido vapor de una mezcla binaria. Este modelo está basado en la conservación de la interacción molecular par y utiliza una adecuada definición de la fracción efectiva de contacto, generando así, una expresión de coeficiente de actividad que es algebraicamente más simple, que permite una fácil parametrización. Mostramos como este modelo reproduce resultados experimentales de sistemas líquido vapor, homogéneos, con un grado de exactitud comparable con los bien conocidos y más elaborados modelos de coeficiente de actividad, como Wilson, UNIQUAC, etc. Los errores promedio absolutos en presión obtenidos, se encuentran por debajo del 2 %, y las composiciones de vapor mostraron desviaciones por debajo de 0,015. Hace hincapié en la interpretación física de sus parámetros, ya que esta permite evidenciar efectos hidrofóbicos, y elucidar adecuadamente los mecanismos moleculares que prevalecen en el comportamiento termodinámico de la solución, con mucha mayor claridad que otros modelos semi-empíricos, basados en el concepto de concentración local. El modelo SIMÉTRICO puede utilizarse en Ingeniería Química en labores de docencia, investigación y diseño básico. Sin necesidad de utilizar extensos y engorrosos métodos computacionales.

Palabras clave: coeficientes de actividad; equilibrio líquido-vapor; exceso de energía libre de Gibbs; mezclas binarias; modelo simétrico.

Recibido: 18 de octubre, 2019.
Aceptado: 13 de diciembre, 2019.

1. Introducción

El equilibrio líquido vapor y el correcto procesamiento de sus datos, es crucial en las operaciones unitarias de destilación. En estas últimas, el proceso de transferencia de masa y energía se encuentra intrínsecamente relacionado con las composiciones en cada fase, y como consecuencia impacta en la definición del número de etapas requeridas para alcanzar un cierto grado de separación.

La predicción e interpretación física adecuada

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*alycastellanos@yahoo.es (Aly Castellanos)

del equilibrio líquido vapor, ha sido objeto de innumerables investigaciones. Los estados de mezclas de cada una de las fases involucradas, se han modelado tomando en cuenta su desviación desde un estado referencial que se denomina "ideal".

En el caso de las propiedades en equilibrio de las mezclas en fase líquida, estas han sido descritas utilizando modelos cada vez más elaborados del coeficiente de actividad. Lo que ha limitado su aplicación en el campo de la Fisicoquímica y del diseño básico de Ingeniería Química, debido a la complejidad algebraica de las expresiones para el exceso de energía libre y la poca información física que proveen sus parámetros. Entre los modelos más exitosos se encuentran aquellos derivados del concepto de concentración local, tales como el modelo de Wilson [1], que supone un sesgo de concentración con una distribución aleatoria en torno a cada molécula. El modelo NRTL [2], cuya concentración local supone una distribución no aleatoria. El modelo UNIQUAC [3], el cual considera factores estéricos, incluyendo en su tratamiento los radios y áreas moleculares de van der Waals, tanto en la distribución espacial (Configuracional), así como en el contacto efectivo (Residual). Muchos sistemas binarios tratados con estos modelos, arrojan parámetros energéticos con signos positivos y negativos simultáneamente. Como consecuencia, con una simple inspección de los resultados, no es suficiente para inferir si la mezcla tratada presenta una desviación positiva o negativa.

Adicionalmente, este enfoque de concentración local, ha enfrentado una serie de críticas, uno de los argumentos lógicos más fuerte, fue expuesto por Flemr [4] quién señalo que dichos modelos no satisfacen la condición de "conservación par". Si se toma en cuenta que el número del total de pares (i, j), puede determinarse contabilizando el número total de moléculas i alrededor de todas las moléculas j del líquido, es decir: $N_j N_{ji}$. Y que de manera similar, también es posible determinar el total de moléculas j alrededor de las moléculas central i, usando: $N_i N_{ij}$ de acuerdo con Lin[5]. Entonces, la conservación de las interacciones por pares exige que $N_i N_{ij} = N_j N_{ji}$. La condición anterior implica que para moléculas de tamaño semejantes puede expresarse en términos de las fracciones molares, es decir: $x_i x_{ij} = x_j x_{ji}$. Mientras que, para el caso donde las interacciones son descritas usando la fracción de área local θ_{ij}, como lo fórmula el modelo UNIQUAC [5], esta condición debe expresarse: $\theta_i \theta_{ij} = \theta_j \theta_{ji}$. Ninguna de las condiciones antes expuestas se satisface cuando se define la concentración local utilizando una función de peso tipo Boltzmann $\left\{W_{ij} = \exp[-(u_{ii}-u_{ij})/RT]\right\}$ donde u_{ij} denota la energía de interacción del par $i-j$, lo que pone en duda la representación física de dichas expresiones. Otros trabajos [6, 7] incorporan una dependencia de la composición al peso W_{ij}, pero aun así, puede verificarse fácilmente que no cumplen con "la condición de conservación par".

Por otro lado, Lin *et al*. [5] demostraron que el modelo del coeficiente de actividad de expansión de Wohl cumple con la conservación de interacción por pares. Este coeficiente se obtiene a partir de las ecuaciones (1) y (2)

$$\frac{g^E}{(x_i v_i + x_j v_j)} = -\sum_i \sum_j z_i z_j \left(\beta_{ij} + \beta_{iij} z_i + \beta_{ijj} z_j + \beta_{iiij} z_i^2 + \beta_{iijj} z_i z_j + \beta_{ijjj} z_j^2 + \cdots\right), \tag{1}$$

$$z_i = \frac{x_i v_i}{x_i v_i + x_j v_j}. \tag{2}$$

En la ecuación (1), g^E viene definida como $\Delta G^E/RT$, donde ΔG^E es la energía libre en exceso de Gibbs, z_i es la fracción del tamaño efectivo v_i, los términos $\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ijj}$, etc, son parámetros ajustables. Realizando ciertas modificaciones en la definición de z_i es posible obtener expresiones simples para el coeficiente de actividad [8] tales como: las ecuaciones de Margules, Van Laar, Scatchard-Hamer, etc. También, se ha empleado una versión truncada de la ecuación (1) tomando la razón v_j/v_i como un tercer parámetro ajustable y en algunos sistemas se han logrado buenos ajustes de la data experimental, comparado con el que da el método NRTL [9].

Más aún, la expresión de Wohl se ha utilizado para correlacionar eficientemente datos del Equilibrio

Líquido Vapor (ELV) de sistemas alcano/alcano a temperatura constante [10]. En este último trabajo los sistemas estudiados mostraron una interesante relación entre la razones $\nu_j\nu_i$ y q_j/q_i, siendo q_i el área superficial molecular de la especie i [11].

La limitación más importante que presenta la ecuación (1), es que las expresiones para los coeficientes de actividad derivados de ella son algebraicamente complicadas de evaluar. Una forma alternativa de escribir la ecuación de Wohl (ecuación (3)) fue presentada por Rogalski y Malanowski [12], la cual da una buena descripción de los resultados experimentales para soluciones altamente no ideales. Nótese, que cada L–término es simétrico con respecto al valor $\nu_{i,L}$.

$$g^E = \sum_L \beta_L z_{i,L} z_{j,L} \tag{3}$$

En la ecuación (3), $z_{i,L}$ es similar a la definida en la ecuación (2), solo que para cada L–término introduce una relación $(\nu_j\nu_i)_L (= p_L^2)$ diferente, es decir, que para cada L–término se requiere dos juegos de parámetros β_L y p_L. Esta alternativa permite simplificar la expresión (ecuación (4)) para los coeficientes de actividad γ_i, pero no elimina la necesidad de un número apreciable de parámetros. Además, se pierde información con respecto al tamaño efectivo molecular.

$$\ln \gamma_i = \sum_L x_j^2 \beta_L \frac{p_L + x_i(p_L - \frac{1}{p_L})}{(\frac{x_i}{P_L} + x_j p_L)^3} \tag{4}$$

2. Modelo SIMÉTRICO

Castellanos-Suárez y García-Sucre [13] propusieron un modelo el cual es algebraicamente sencillo y su parametrización e implementación no involucran engorrosos procedimientos computacionales. Este modelo puede verse como una versión más simplificada de la ecuación (1), y sugiere la existencia de una relación de contactos efectivos que simetriza la energía libre de Gibbs en exceso. Es por ello, que en su trabajo comienzan analizando el comportamiento y la situación física bajo la cual la relación de contactos efectivos, ν_j/ν_i, puedan expresarse como una función dependiente de sus áreas superficiales y de la composición dada en la ecuación (5)

$$\frac{\nu_j}{\nu_i} = f(q_j/q_i, x_j). \tag{5}$$

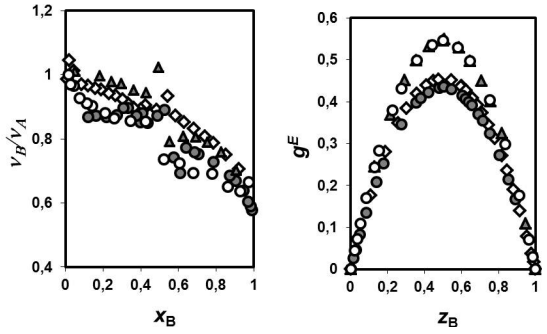
Con este propósito y de manera intuitiva, puede esperarse que en el seno de la solución para concentraciones intermedias las moléculas tiendan a auto-asociarse o presentar asociación cruzada, lo que a su vez, traerá efectos importantes sobre el número de contactos efectivos. Si imaginamos el proceso de solvatación de una molécula (B) que posea una cola hidrofóbica, a bajas concentraciones las pequeñas moléculas de solvente (A) tendrán acceso a todas áreas de contactos disponibles. Sin embargo, en la medida que la concentración de (B) incrementa, parte de la cola hidrofóbica puede auto-asociarse, restringiendo espacialmente el acceso del solvente (A), disminuyendo así el cociente del área superficial total disponible para interacción de las moléculas A y el número total de moléculas B en solución.

Habitualmente, el tratamiento para una mezcla del tipo alcohol-hidrocarburo se ha llevado a cabo considerando la auto-asociación del alcohol como factor predominante en la desviación de la idealidad de este tipo de mezcla [14], y las expresiones para la energía libre en exceso resultantes dependen básicamente de la constante de asociación del alcohol (K_A). En estos desarrollos, Heintz [15], Dohnal [16] y Browarzik [17], no se considera la posibilidad de formación de asociaciones del tipo hidrocarburo-hidrocarburo, ya que estos compuestos son considerados "inertes". Sin embargo, cuando la energía de interacción AB es mayor que las de AA y BB, la auto-asociación de los hidrocarburos o cadenas hidrocarbonadas, podría ser un mecanismo que disminuyera la energía total del sistema al minimizar el número de contactos efectivos AB. Por otro lado, al liberarse una cantidad importante de moléculas A que solvatan a la especie B (Se ha propuesto que el agua se estructura "iceberg" alrededor de las cadenas hidrocarbonadas [18, 19, 20]) provocan un incremento de entropía favorable. Este efecto importante justifica termodinámicamente la

formación de meso-estructuras miscelares [21]. Complementariamente, existen nuevos tratamientos para líquidos asociados SAFT [22, 23], los cuales consisten en agregar un término adicional a la energía libre de Helmholtz en exceso. Los resultados son muy interesantes y precisos, sin embargo, están muy lejos de simplificar la expresión final del coeficiente de actividad. Otro esfuerzo para representar la energía libre en exceso tomando en cuenta los contactos entre vecinos-cercanos (ecuación (6)), fue planteada por Deiters [24]. Sin embargo, en su análisis no toma en consideración los efectos de concentración, además hace énfasis en el uso de una razón de diámetros moleculares en lugar de una relación de superficie.

$$g^E = \beta_{ij} z_i z_j. \tag{6}$$

La forma propuesta por Castellanos-Suárez y García-Sucre [13] para evidenciar la dependencia funcional de los contactos efectivos, ν_j/ν_i, con la composición, consiste en determinar explícitamente, punto a punto, aquellos valores de ν_j/ν_i que simetricen el exceso de energía libre de Gibbs con respecto a la fracción de volumen efectivo.



(a) relación de tamaños efectivos. (b) simetrización del exceso de energía libre de Gibbs.

Figura 1: Comportamiento de las mezclas: Etanol + n-Octano a 338 K (○), 2-propanol + n-hexano a 328 K (◊), n-Butanol + n-Hexano a 333 K (●) y Etanol + n-Hexano a 313 K (▲).

La Figura 1 muestra el comportamiento de la razón de contacto efectivo $\nu_A\nu_B$, para varias mezclas: A) Alcohol + B) Hidrocarburo. En dicha gráfica se puede apreciar una tendencia general a disminuir el número de contactos efectivos en la medida que aumenta la concentración del hidrocarburo x_B. Esto es indicativo que los efectos hidrofóbicos pueden tener un peso importante en este tipo de mezclas. Los autores adjudicaron este efecto a lo que denominaron *segregación local*, que consiste en una restricción espacial promovida por una parcial y progresiva auto-asociación de las cadenas hidrocarbonadas y que al final conllevaría a la formación de microheterogenizaciones [25, 26] en el seno de la solución.

El modelo SIMÉTRICO [13] utiliza como parámetro la razón de áreas moleculares de Van der Waals, q, los cuales se pueden estimar por el método de contribución de grupos desarrollado por Bondi [11]. Adicionalmente, para recoger los efectos de auto-asociación o asociación cruzada sobre el número de contactos efectivos, fue introducida una función que depende de la concentración de uno de los componentes, entonces la razón de contacto vendría dada por la ecuación (7)

$$\frac{\nu_B}{\nu_A} = \left(\frac{q_B}{q_A}\right)^{1/3} \exp(\alpha_{AB} x_B), \tag{7}$$

donde α_{AB}, es un parámetro ajustable cuyo signo definirá cuál de las asociaciones moleculares predomina sobre el comportamiento de la solución. En cuanto al coeficiente de actividad γ_i de la especie i en solución, este fue definido utilizando su relación con $g^E = \Delta G^E/RT$, según la ecuación (8)

$$\ln \gamma_i = g^E + \left(\frac{\partial g^E}{\partial x_i}\right)_{P,T,x_{j\neq i}} - \sum_k x_k \left(\frac{\partial g^E}{\partial x_k}\right)_{P,T,x_{j\neq k}}. \tag{8}$$

Luego, tomando en cuenta la relación simétrica expresada por la ecuación (6) y desarrollándola para una mezcla binaria genérica ($A + B$), de la ecuación (8) se obtuvieron las ecuaciones (9) y (10)

$$\ln \gamma_A = \beta_{AB}\left[z_A z_B + x_B \Psi_{AB}\right] \tag{9}$$

$$\ln \gamma_B = \beta_{AB}\left[z_A z_B - x_A \Psi_{AB}\right], \tag{10}$$

aquí Ψ_{AB} está dada por la ecuación (11) :

$$\Psi_{AB} = \frac{(z_B - z_A)}{\Omega_{AB}} \left(\frac{z_B}{x_B}\right)^2 \left[1 + \alpha_{AB} x_A x_B\right], \tag{11}$$

donde Ω_{AB} representa la razón de contacto, $\Omega_{AB} = v_B/v_A$ y como consecuencia, z_A y z_B quedan redefinidas por la ecuación (12)

$$\begin{cases} z_A = \frac{x_A}{x_A + x_B\Omega_{AB}}, \\ \\ z_B = \frac{x_B\Omega_{AB}}{x_A + x_B\Omega_{AB}}. \end{cases} \quad (12)$$

Debido a la forma funcional de Ω_{AB}, estas expresiones guardan cierto parecido con la concentración local propuesta en la teoría de red de Aranovich–Donohue [6]. Sin embargo, como se discutió más arriba, las cantidades z_A y z_B se refieren a fracciones globales.

El propósito de este trabajo es mostrar los alcances y limitaciones que presenta el modelo SIMÉTRICO, para describir tanto cualitativa como cuantitativamente el equilibrio líquido vapor de una mezcla binaria.

Parametrización del Modelo SIMÉTRICO

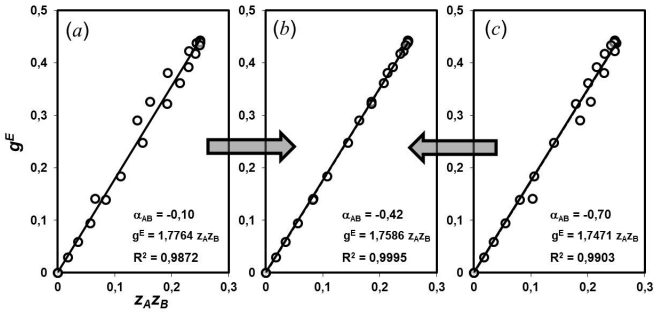
Convencionalmente se utiliza el método de reducción de datos propuesto por Barker [27], donde el ajuste de los parámetros de cualquier modelo que describa la actividad en fase líquida, se realiza por el procesamiento computacional de los datos líquido-vapor. Usando para ello, robustas estrategias de optimización [28] definiendo con este fin, diferentes funciones objetivos (FO) las cuales deben ser minimizadas. Estas FO, a su vez dependen de gradientes que aparecen entre los valores medidos experimentalmente y aquellas obtenidas como resultado de aplicar el modelo en cuestión. Dependiendo de la definición y estrategia numérica empleada para minimizar la FO, la forma algebraica del modelo de actividad, puede facilitar o complicar el proceso de optimización [29]. Por ejemplo, los modelos de coeficiente de actividad con dos parámetros, como aquellos que se basan en el modelo de concentración local (ej., Wilson) sus parámetros se ajustan de manera independiente, y es necesario formular una adecuada función objetivo, que minimice cuando dichos parámetros caigan en un rango solución (generalmente descrita por una elipse [28, 30]).

En cuanto al modelo SIMÉTRICO, este es muy versátil, pues permite varias formas de parametrización, incluyendo la anteriormente descrita. Sin embargo, en este trabajo mostraremos dos procedimientos más expeditos de parametrizarlo, basados en el comportamiento de g^E con la composición y que está más de acuerdo con el procedimiento sugerido por Abbott, *et al* [31]. El primer método, puede verse como una aproximación gruesa, ya que depende mucho de errores de lectura o de interpolación. Y se realiza con una simple inspección gráfica del comportamiento funcional de g^E, con la composición del componente B (x_B). En ella es posible estimar un punto máximo de energía libre en exceso g^E_{MAX}. Posteriormente, se puede utilizar la relación geométrica que existe entre este punto máximo, g^E_{MAX}, y la pendiente de la recta (β_{AB}), según la ecuación (13)

$$\beta_{AB} = \frac{g^E_{MAX}}{0{,}25} \Rightarrow = 4 * g^E_{MAX}. \quad (13)$$

Mientras que α_{AB}, esta relacionada con la composición del líquido donde es máxima (x_B^{MAX}) a través de la ecuación (14)

$$\alpha_{AB} = \frac{1}{x_B^{MAX}} \ln\left[\left(\frac{q_A}{q_B}\right)^{1/3} \frac{1 - x_B^{MAX}}{x_B^{MAX}}\right]. \quad (14)$$

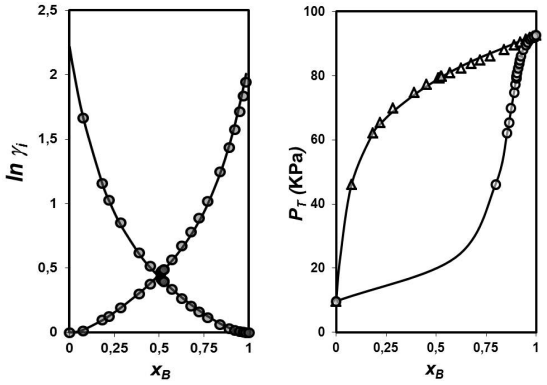


(∘) datos experimentales de la energía libre en exceso de Gibbs [32] y (−) modelo SIMÉTRICO

Figura 2: Ejemplo de ajuste de α_{AB} ($R^2 \rightarrow 1$) para el sistema binario 2-Propanol(A)+ n-Nonano(B), a 353,15 K.

La segunda forma de parametrizar, es más rigurosa y es la que empleamos en este trabajo, y

consiste en garantizar que la energía libre de Gibbs alcance la simetría. Si partimos del hecho que debe existir un valor de α_{AB} tal que simetrice la energía libre de Gibbs, de acuerdo con lo expresado en la ecuación (6). Entonces en este punto, g^E vs $z_A z_B$ debe presentar un comportamiento lineal (factor de correlación $R^2 \rightarrow 1$). Note, que aunque no existe una relación algebraica entre sus parámetros, sin embargo, la pendiente de la recta (β_{AB}) guarda una dependencia implícita con α_{AB}. Este procedimiento de simetrización, convierte a las Ecuaciones (9). (10) y (11) en un conjunto de ecuaciones con un sólo parámetro ajustable con se visualiza en la Figura 2.



(a) coeficiente de actividad. (b) presión.

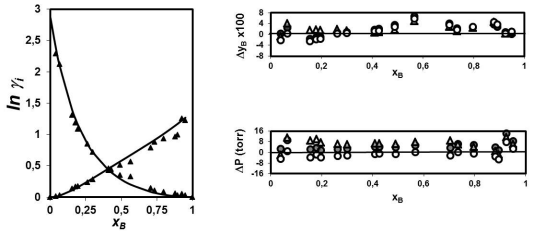
(●) coeficiente de actividad experimental, (Δ) composición del líquido, (○) composición del vapor y (−) Modelo SIMÉTRICO. Datos tomados de la referencia [26]

Figura 3: Estimación del equilibrio líquido–vapor para el sistema binario 2-Propanol(A) + n-Nonano(B), a 353,15 K, utilizando los parámetros ajustados previamente en la Figura 2.

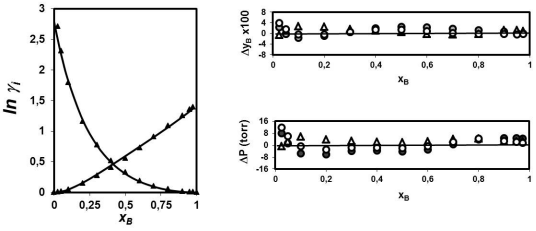
En la Figura 3, se puede apreciar como el modelo SIMÉTRICO puede representar con precisión aceptable el equilibrio líquido–vapor del sistema 2-Propanol(A)+ n-Nonano(B), usando los parámetros de simetrización mostrados en el recuadro (b) de la Figura 2. Como se observa, este sistema binario presenta una desviación positiva de la ley de Raoult, y por el uso del modelo SIMÉTRICO, se obtiene una desviación absoluta promedio de 0,42 bar y una desviación absoluta promedio en composición de vapor de 0,0013. Esto parece indicar que en esta mezcla el n-Nonano genera efectos hidrofóbicos y es posible que la auto-asociación del mismo influya significativamente sobre el comportamiento de la mezcla.

Es importante hacer notar, que para utilizar apropiadamente el modelo SIMÉTRICO, debe seleccionarse adecuadamente el componente *B* en la mezcla a ser tratada. Esta selección tiene una connotación física, ya que el comportamiento asociativo del componente *B* definirá si este último excluye de su esfera de coordinación de manera gradual al componente *A*, este fenómeno fue etiquetado como *segregación local,* o si tiene preferencia por asociarse con *A*. El ajuste del modelo a los datos experimentales, dependerán fuertemente de la selección adecuada del componente *B* [13].

Alcances del Modelo SIMÉTRICO



(a) datos 1 [33].



(b) datos 2 [34].

(−, ○) modelo SIMÉTRICO, (Δ) Wilson y (●) UNIQUAC. Las desviaciones para los modelos Wilson y UNIQUAC son los reportados por Gmehling-Onken [28]

Figura 4: Desviaciones que presenta el sistema binario: A) Agua + B) n-Propanol a 60 °C.

Aunque en este trabajo no hacemos un extenso estudio comparativo con otros modelos de coeficiente de actividad. Sin embargo, los resultados muestran de manera general, que en sistemas homogéneos que presentan algún

Tabla 1: Cálculo del equilibrio Líquido-Vapor para sistemas binarios asociados, aplicando el modelo SIMÉTRICO

Mezcla Polar	**T/K**	**R^2**	$\alpha_A B$	e_{AB} **(J/mol)**	$\lvert\Delta P\rvert/P \times 100$	$\lvert\Delta y_A\rvert \times 100$	**Ref.**
Metanol + Agua	298	0,9950	0,05	1268,16	0,63	0,30	[35]
Etanol + Agua	298	0,9980	0,00	2977,06	0,57	0,47	[36]
Etanol + Agua	323	0,9986	-0,13	3338,52	0,78	0,31	[37]
Etanol + Agua	333	0,9988	-0,14	3366,57	1,17	0,52	[37]
n-Propanol + Agua	298	0,9999	-0,17	4435,10	1,11	0,85	[38]
t-Butanol + Agua	323	0,9952	-0,20	4688,08	1,47	1,05*	[39]
s-Butanol + Agua	323	0,9973	-0,05	5320,37	2,03	1,91*	[39]
i-Butanol + Agua	323	0,9970	-0,08	5810,55	4,13	3,74*	[39]
n-Butanol +Agua	323	0,9931	-0,08	5531,31	4,40	3,44*	[39]
Ácido Fórmico + Agua	303	0,9498	0,42	-1442,21	0,42	1,29	[40]
Ácido Fórmico + Agua	318	0,8908	0,63	-1485,66	1,27	1,71	[40]
Ácido Fórmico + Agua	333	0,9692	0,88	-1329,94	0,60	1,46	[40]
Agua + Ácido Acético	293	0,9819	-0,19	2075,88	0,90	0,65	[41]
Agua + Ácido Acético	313	0,9878	-0,15	2095,54	0,67	0,58	[28]
Agua + Ácido Acético	315	0,9870	-0,35	2133,04	0,70	0,68	[28]
Ácido Acético + Agua	353	0,9958	-0,25	2185,70	0,53	0,75	[28]
Ácido Acético + Agua	353	0,9970	-0,30	2236,65	0,40	0,65	[28]
Etilen Glycol+ Agua	323	0,8263	0,12	-384,02	0,40	- - -	[42]
Etilen Glycol+ Agua	333	0,9907	0,10	-423,22	1,41	- - -	[43]
2-Metoxi-Etanol +Agua	343	0,9851	0,00	1720,04	1,00	1,06	[44]
2-Etoxi-Etanol +Agua	343	0,9550	-0,30	2738,83	0,86	1,48	[44]
1-Metoxi-2-Propanol +Agua	353	0,9993	-0,06	3228,82	0,79	0,56	[44]
2-Isopropoxi-Etanol +Agua	358	0,9880	-0,35	3886,44	2,45	1,35	[44]
Metanol + n-Heptano	298	0,9981	-0,78	6482,92	4,18	2,39	[45]
Etanol + n-Butano	293	0,9908	-0,56	5368,53	3,63	0,37	[46]
Etanol + n-Pentano	303	0,9990	-0,48	5600,81	1,67	0,58	[47]
Etanol + n-Hexano	313	0,9994	-0,50	5671,52	1,11	0,94	[48]
Etanol + n-Heptano	343	0,9996	-0,44	5997,09	0,48	0,49	[49]
Etanol + n-Octano	338	0,9990	-0,48	6108,56	1,02	0,51	[50]
Etanol + n-Nonano	343	0,9994	-0,48	6132,13	0,83	0,26	[49]
n-Propanol + n-Pentano	317	0,9992	-0,37	5448,6	2,49	0,51	[51]
n-Propanol + n-Hexano	298	0,9967	-0,52	4924,7	1,86	0,67	[52]
n-Propanol + n-Heptano	303	0,9989	-0,56	5092,19	1,99	1,53	[53]
n-Propanol + n-Heptano	313	0,9990	-0,54	5222,16	1,25	1,06	[54]
n-Propanol + n-Octano	363	0,9990	-0,46	5317,16	0,95	0,75	[55]
n-Propanol + n-Octano	313	0,9974	-0,48	5318,22	0,87	0,98	[55]
n-Propanol+2,2,4-Trimetil- Pentano.	328	0,9971	-0,54	5202,75	1,50	1,31	[56]
n-Propanol + n-Nonano	333	0,9979	-0,48	5361,24	1,15	0,49	[57]
n-Butanol + n-Octano	373	0,9968	-0,38	5126,04	0,84	0,38	[58]
t-Butanol + 2Metil-Butano	303	0,9999	-0,50	3660,36	1,26	0,87	[59]
n-Pentanol + n-Heptano	313	0,9979	-0,58	4404,13	2,42	0,46	[60]

grado de asociación y polaridad, el modelo SIMÉTRICO es más preciso que los clásicos modelos de dos parámetros como los de Margules y VanLaar. En cuanto al modelo de Wilson, los valores de las desviaciones son bastante similares. Veamos el caso ilustrativo: Agua + n-Propanol a 60°C, el cual es un sistema binario donde esperamos que existan simultáneamente auto-asociación, asociación cruzada, además de un cierto grado de repulsión hidrofóbica. La Figura 4 muestra la representación de dos conjuntos de datos diferentes y sus respectivas desviaciones en Presión (ΔP) y composición de vapor (Δy). En el recuadro (a), se muestra un conjunto de datos con

mucha dispersión, el cual fue desaprobado por la aplicación del test consistencia de Herington [28]. Vemos que este grado de dispersión afecta por igual la precisión de todos los modelos. Con respecto al conjunto de datos mostrado en el recuadro (*b*), este muestra una dispersión menor y mucha mayor consistencia [28]. Pudiéndose comprobar, que la desviación para este tipo de sistema, es comparable las obtenidas por los clásicos modelos Wilson y UNIQUAC.

La Tabla 1 muestra los resultados para varias mezclas binarias isotérmicas, formada por líquidos que presentan carácter polar y que usualmente presentan asociaciones fuertes. Vemos que el presente modelo puede representar la energía libre en exceso para estos sistemas con buena aproximación, ya que la correlación lineal R^2 en la mayoría de ellos se encuentra muy cerca de la unidad. También, es posible observar bajos valores en las desviaciones de Presión ($\Delta P/P$) y de composición de vapor (Δy) en mezclas líquidas que son completamente miscibles. Es interesante resaltar que las mezclas cuyos componentes poseen características asociativas similares, el parámetro α_{AB} se ajusta en valores muy cercanos a cero. En la Tabla 1 la energía de interacción, e_{AB}, viene dada por la ecuación (15)

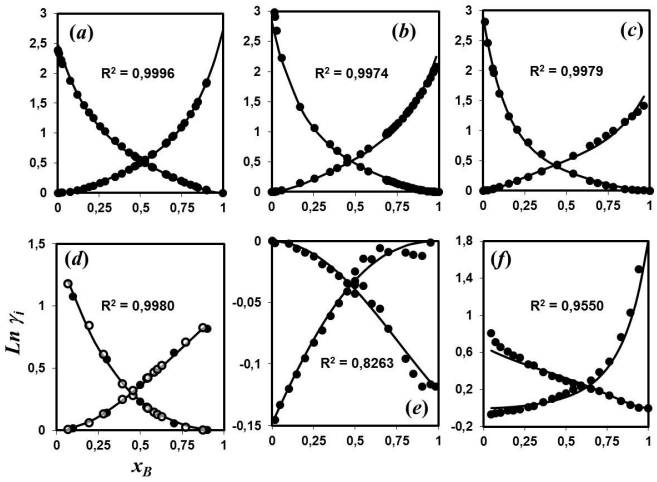
$$e_{AB} = \beta_{AB} RT \tag{15}$$

y también por su definición molecular, según la ecuación (16):

$$e_{AB} = \left(\epsilon_{AB} - \frac{1}{2}\epsilon_{AA} - \frac{1}{2}\epsilon_{BB} \right) N_{Av} \tag{16}$$

donde ϵ_{ij} es la energía de interacción molecular asociada al par ij, y N_{Av}, es el número de Avogadro [13].

Con respecto a los valores de α_{AB}, en las mezclas tratadas se han identificado dos combinaciones predominantes, como se aprecia en la Tabla 1. A saber, cuando e_{AB} y α_{AB} poseen los signos (+) y (−) respectivamente, indicando una desviación positiva de la ley de Raoult causada por la acción de una *segregación local* (por ejemplo: auto-asociaciones y/o efectos hidrofóbicos). Mientras que la combinación (−) y (+), representa una desviación negativa de la ley de Raoult causada por el predominio de asociaciones cruzadas. Las otras posibles combinaciones se encuentran restringidas por ser energética y entrópicamente desfavorecidas [13].

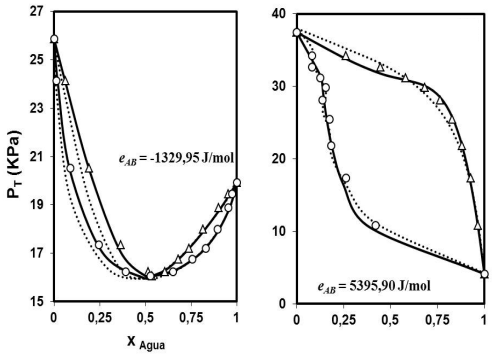


Datos (•) [36] y (○) [61]; (−) modelo SIMÉTRICO

Figura 5: Representación de Coeficientes de Actividad para las mezclas asociadas: (*a*) A) Etanol + B) n-Heptano a 70°C, (*b*) A) n-Propanol + B) n-Octano a 40°C, (*c*) A) n-Pentanol + B) n-Heptano a 40°C (*d*) A) Etanol + B) Agua a 25°C; (*e*) A) Etilen-Glicol + B) Agua a 50°C, (*f*) A) 2-Etoxi-etanol + B) Agua a 70°C

En la Figura 5 podemos ver la capacidad que tiene el modelo SIMÉTRICO para ajustarse al comportamiento de mezclas que presenta algún grado de asociación predominante, pudiendo identificarse la presencia de *segregación local* causada por efectos hidrofóbicos, representado por los casos (*a*, *b* y *c*), ninguna asociación preferencial en el sistema (*d*), predominio de asociación cruzada como lo representa la mezcla (*e*), así como, *segregación local* predominando la auto-asociación con formación de enlaces de hidrógeno evidenciado en la mezcla (*f*). Es importante hacer notar, que aquellos sistemas binarios que no presentan algún tipo de asociación predominante, no necesariamente implica que sean ideales o atérmicos, esto puede verse en el comportamiento del sistema etanol+agua a 25°C, representado en el recuadro (*d*).

Interpretación energética usando el Modelo SIMÉTRICO



(a) Ácido fórmico + Agua [40]. (b) Acetona + Agua [28].

(○) composición de vapor, (Δ) composición de líquido, (· · ·) Modelo UNIQUAC, (–) Modelo SIMÉTRICO. Los valores de P_T e y se calcularon usando los datos reportados por Gmehling-Onken [28]

Figura 6: Equilibrio líquido–vapor para los sistemas (Ácido fórmico + Agua) y (Acetona+Agua).

Una de las ventajas de este modelo, aparte de la facilidad de ajuste, consiste en la interpretación física que se le puede dar a su parámetro energético e_{AB}. Como ejemplo podemos considerar los sistemas mostrados en la Figura 6. En ella se observan el equilibrio líquido-vapor para el sistema binario ácido fórmico + agua (Figura 6a), aquí puede observarse que el parámetro energético de nuestro modelo acusa una desviación negativa con su signo (*atractivo*). Sin embargo, los parámetros energéticos del modelo de UNIQUAC para este mismo sistema son: $(u_{12} - u_{11}) = -617{,}52$ cal/mol y $(u_{21} - u_{22}) = 373{,}57$ cal/mol [28]. La Figura 6b representa el sistema binario acetona+agua, la cual posee una desviación positiva de la ley de Raoult, nuestro modelo se ajusta a este sistema con un parámetro energético de signo positivo (*repulsivo*) y al igual que en el caso anterior el modelo de UNIQUAC presenta una ambigüedad en los signos en sus parámetros $(u_{12} - u_{11}) = 1052{,}99$ cal/mol y $(u_{21} - u_{22}) = -286{,}12$ cal/mol [28]. Esta ambigüedad no permite reconocer por simple inspección si la interacción energética resultante es repulsiva o atractiva. Esta incertidumbre, se consigue con frecuencia en los modelos basados en el concepto de concentración local (WILSON, NRTL, etc). Es decir, no hay manera de interpretar físicamente estas cantidades de forma que podamos a través de ellas entender el comportamiento general de las mezclas líquidas.

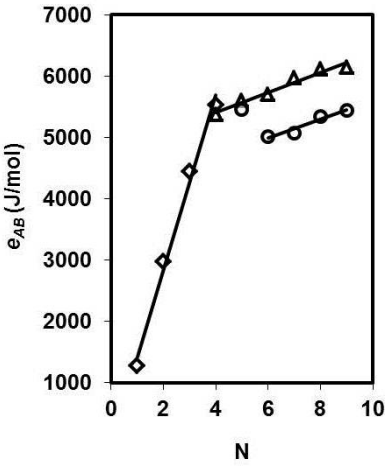
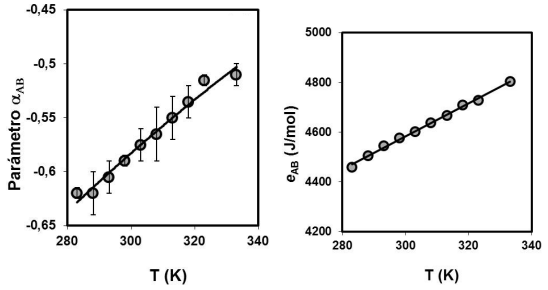


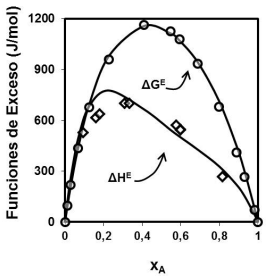
Figura 7: Comportamiento de la energía interacción resultante e_{AB} con el incremento del grupos (-CH_2-) en solutos de cadena lineal sobre los sistemas: (◊) Agua + n-Alcohol, (Δ)Etanol + n-Alcano, y (○) n-Propanol + n-Alcano [13].

En cuanto a los efectos hidrofóbicos, la Figura 7 muestra la energía de interacción resultante (e_{AB}) para los sistemas: Agua + n-Alcohol, Etanol + n-Alcano y n-Propanol + n-Alcano. Para estas gráficas los datos se extrajeron de la Tabla 1. En ella se observa que a excepción del sistema n-Propanol + n-Pentano, que la energía de interacción resultante se hace más repulsiva (*incrementa*), en la medida que la cadena hidrocarbonada del compuesto hidrofóbico aumenta (grupo –CH_2–), que es concordante con el incremento en la desviación positiva de la ley de Raoult, observada en estas mezclas. Por otro lado, es importante resaltar que el efecto que causa el incremento del grupo –CH_2– sobre e_{AB}, es más pronunciado para el caso Agua + n-Alcohol. Mientras que en los otros sistemas, tiene un incremento casi constante, puesto que la respuestas, tanto para Etanol + n-Alcano, como n-Propanol + n-Alcano, muestran rectas casi paralelas. Estas

respuestas parecen guardar correspondencia con las constantes dieléctricas, puesto que el Agua posee un alto valor (82), mientras que el Etanol y n-Propanol poseen valores más bajos (24 y 20 respectivamente), haciéndolos más tolerantes la presencia del grupo –CH_2–, por ser éstos últimos, solventes que poseen menor carácter polar.



(a) parámetro α_{AB}. (b) energía de interacción resultante e_{AB}.



(c) Funciones de exceso.

(○) Energía libre de Gibbs en exceso, (◊) datos experimentales de entalpía en exceso a 308,1 K [62], (−) modelo SIMÉTRICO (ecuaciones (6) y (18))

Figura 8: Efectos de la temperatura sobre el equilibrio líquido-vapor del sistema A)n-butanol + B)n-hexano

Se ha estudiado de manera preliminar el efecto de la temperatura sobre los parámetros del modelo SIMÉTRICO, y se ha encontrado que ellos varían con la temperatura en forma suave y continua, mostrando generalmente un comportamiento lineal. Es decir, que en la mayoría de los casos tanto e_{AB} como α_{AB}, pueden representarse con una simple línea recta. En la Figura 8a y la Figura 8b, se pueden observar los parámetros e_{AB} y α_{AB} que simetrizan la energía libre en cada una de las temperaturas tratadas para el sistema n-Butanol + n-Hexano [63, 64]. Mostrando así que en un amplio rango de temperatura, estos parámetros se pueden representar empleando las correlaciones lineales: $e_{AB} = 2584{,}115 + 6{,}66047T$ y $\alpha_{AB} = -1{,}3374 + 0{,}0025T$.

Adicionalmente, la entalpía en exceso también se puede estimar usando para ello la dependencia funcional que tienen sus parámetros con la temperatura, y el exceso de energía libre de Gibbs según la ecuación (17).

$$\frac{\Delta H^E}{R} = \left(\frac{\partial g^E}{\partial e_{AB}}\right)\left(\frac{\partial e_{AB}}{\partial\,(1/T)}\right) + \left(\frac{\partial g^E}{\partial \alpha_{AB}}\right)\left(\frac{\partial \alpha_{AB}}{\partial\,(1/T)}\right). \tag{17}$$

Para el caso particular en que se pueda representar los parámetros linealmente: $e_{AB} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 T$ y $\alpha_{AB} = a_1 + a_2 T$, entonces el desarrollo la ecuación (17), permite escribir la ecuación (18)

$$\frac{\Delta H^E}{R} = \frac{\varepsilon_1}{R} z_1 z_2 - \beta_{AB}\left[x_2 z_1^2 z_2 - x_1 \frac{z_2^3}{\Omega_{AB}}\right] a_2 T^2. \tag{18}$$

En la Figura 8(c), se pueden ver los valores de ΔH^E experimentales para el sistema n-Butanol + n-Hexano (a 308,1 K) y los calculados empleando la ecuación (18), observándose que éstos últimos mantienen aproximadamente la tendencia de los valores experimentales.

La facilidad para parametrizar el modelo y su simplicidad algebraica, puede emplearse en Ingeniería Química, en labores de investigación y docencia, como por ejemplo: el tratamiento de datos líquido vapor medidos en laboratorios, la interpretación molecular de los parámetros obtenidos, etc. Potencialmente, el modelo SIMÉTRICO puede emplearse también en la formulación de ecuaciones, tales como, volatilidad relativa y acortamiento de procedimientos (Shortcut) frecuentemente empleados en diseños preliminares de unidades de destilación. También pudiera usarse para calcular la transferencia de calor, puesto que este modelo permite estimar la entalpía de vaporización de la mezcla.

Finalmente, debemos reseñar que este modelo no es aplicable en mezclas cuya energía libre de Gibbs presentan puntos de inflexión o tengan lugar cambios de signos, como ocurre en mezclas con

poliazeotropía [65], ya que estas no son susceptibles a simetrización. Este comportamiento se debe a que este tipo de mezcla no puede describirse con un sólo tipo de asociación preferencial, ya que el predominio asociativo cambia su comportamiento con la concentración. Otra limitante aparece cuando el comportamiento mezclas líquido-vapor presenta miscibilidad parcial, o se encuentra cerca del límite de solubilidad mutua. Bajo estas condiciones la precisión del modelo SIMÉTRICO baja significativamente, este aspecto será objeto de estudio en futuros trabajos.

3. Conclusiones

El modelo SIMÉTRICO, está basado en la conservación de la interacción par y utiliza una adecuada definición de la fracción efectiva de contacto, para generar así, una expresión para la energía libre en exceso que es algebraicamente más simple, y que permite una fácil parametrización. Adicionalmente, esté modelo reproduce los resultados experimentales del equilibrio líquido vapor, homogéneos, con un grado de exactitud comparable con los bien conocidos y más elaborados modelos de coeficiente de actividad. Los errores promedio absolutos en presión obtenidos se encuentran por debajo del 2 %, y en cuanto a la composición de vapor, éstos mostraron una desviación por debajo de 0,015. Con respecto a sus parámetros, la interpretación física de estos, permite elucidar adecuadamente los mecanismos moleculares que prevalecen en el comportamiento termodinámico de la solución. Finalmente, podemos concluir que el presente modelo puede ser una herramienta útil para la Ingeniería Química en labores de docencia, investigación y diseño básico. Sin necesidad de utilizar extensos y engorrosos métodos computacionales.

4. Referencias

[1] G. M. Wilson. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2):127–130, 1964.

[2] H. Renon and J.M. Prauznitz. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, 14(1):135–144, 1968.

[3] D.S. Abrams and J.M. Prauznitz. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1):116–128, 1975.

[4] V. Flemr. A note on excess Gibbs energy equations based on local composition concept. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 41(11):3347–3349, 1976.

[5] S.T. Lin, M.K. Hsieh, C.M. Hsieh, and C.C. Hsu. Towards the development of theoretically correct liquid activity coefficient models. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(10):1145–1153, 2008.

[6] G.L. Aranovich and M.D. Donohue. A new model for lattice systems. *The Journal of Chemical Physics*, 105(16):7059–7063, 1996.

[7] E. Ruckenstein and I. Shugin. Modified local composition and Flory–Huggins equations for nonelectrolyte solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(10):4092–4099, 1999.

[8] H.R. Null. *Phase Equilibrium in Process Design*. Willey-Interscience, New York, 1970.

[9] J. Wisniak, E. Fishman, and R. Shaulitch. Isobaric vapor–liquid equilibria in the systems 2-butanone+heptane and 2-butanone+oxolane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43(4):537–540, 1998.

[10] S. Kato, D. Hoshino, H. Noritomi, and K. Nagahama. Prediction of activity coefficients using UNIQUAC interaction parameters correlated with constant-temperature VLE data for alkane/alkane binaries. *Fluid Phase Equilibria*, 219(1):41–47, 2004.

[11] A. Bondi. Van der Waals volumes and radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(3):441–451, 1964.

[12] M. Rogalski and S. Malanowski. A new equation for correlation of vapour-liquid equilibrium data of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 1(2):137–152, 1977.

[13] A. Castellanos-Suárez and M. García-Sucre. Symmetrization of excess Gibbs free energy: A simple model for binary liquid mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(3):442–451, 2011.

[14] I.A. Wiehe and E.B. Bagley. Thermodynamic properties of solutions of alcohols in inert solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 6(2):209–217, 1967.

[15] A. Heintz, E. Dolch, and R.N. Lichtenthaler. New experimental VLE-data for alkanol/alkane mixtures and their description by an extended real association (ERAS) model. *Fluid Phase Equilibria*, 27:61–79, 1986.

[16] V. Dohnal and P. Vrbka. Limiting activity coefficients in the 1-alkanol+ n-alkane systems: survey, critical evaluation and recommended values, interpretation in

terms of association models. *Fluid Phase Equilibria*, 133(1–2):73–87, 1997.

[17] D. Browarzik. Phase-equilibrium calculations for n-alkane+ alkanol systems using continuous thermodynamics. *Fluid Phase Equilibria*, 217(2):123–135, 2004.

[18] K. Shinoda. "Iceberg" formation and solubility. *The Journal of Physical Chemistry*, 81(13):1300–1302, 1977.

[19] E. Ruckenstein and R. Nagarajan. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir*, 7(12):2934–2969, 1991.

[20] I. Shungin and E. Ruckenstein. Range and energy of interaction at infinite dilution in aqueous solutions of alcohols and hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(23):4900–4905, 1999.

[21] M.J. Schick. *Nonionic Surfactants*, volume 23 of *Physical Chemistry Surfactant Science Series*. Marcel Dekker Inc., New York, 1987.

[22] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz. New reference equation of state for associating liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(8):1709–1721, 1990.

[23] Y.H. Fu, S.I. Sandler, and H. Orbey. A modified UNIQUAC model that includes hydrogen bonding. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(12):4351–4363, 1995.

[24] U.K. Deiters. Coordination numbers for rigid spheres of different size-estimating the number of next-neighbour interactions in a mixture. *Fluid Phase Equilibria*, 8(2):123–129, 1982.

[25] R. Gupta and G.N. Patey. Association and micro-heterogeneity in aqueous 2-butoxyethanol solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(51):15323–15331, 2011.

[26] J.L. Finneya, D.T. Bowronb, R.M. Danielc, P.A. Timminsd, and M.A. Robertse. Molecular and mesoscale structures in hydrophobically driven aqueous solutions. *Biophysical Chemistry*, 105:391–409, 2003.

[27] J.A. Barker. Determination of activity coefficients from total pressure measurements. *Australian Journal of Chemistry*, 6(3):207–210, 1953.

[28] J. Gmehling and U. Onken. *Vapor-liquid equilibrium data collection*, volume 1, Part 1. Dechema, Fankfurt-Germany, 2 edition, 1991.

[29] A.W. Islam and M.H. Rahman. A review of Barker's activity coefficient method and VLE data reduction. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 44(1):31–37, 2012.

[30] J. M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, and E. Azevedo. *Molecular Thermodynamic of the Balances of Phases*. Prentice Hall, Madrid, 3 edition, 2000.

[31] M.M. Abbott and H.C. Van Ness. Vapor-Liquid equilibrium: Part III. Data reduction with precise expressions for GE. *AlChE Journal*, 21(1):62–71, 1975.

[32] C. Berro and J. Weclawski. Liquid-vapor equilibrium. 2-propanol-nonane system. *International Data Series: Selected Data on Mixture*, 3:224, 1986.

[33] E. Schrfiber, E. Schuettau, D. Rant, and H. Schuberth. Die Beeinfluβbarkeit des isothermen Phasengleichgewichtsverhaltens der Systeme 1-propanol/wasser und n-butanol/wasser durch einige metallchloride. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 247(1):23–40, 1976.

[34] P.S. Murti and M. Van Winkle. Vapor-liquid equilibria for binary systems of methanol, ethyl alcohol, 1-propanol, and 2-propanol with ethyl acetate and 1-propanol-water. *Industrial & Engineering Chemistry Chemical and Engineering Data Series*, 3(1):72–81, 1958.

[35] Z.S. Kooner, R.C. Phutela, and D. V. Fenby. Determination of the equilibrium constants of water-methanol deuterium exchange reactions from vapour pressure measurements. *Australian Journal of Chemistry*, 33(1):9–13, 1980.

[36] R.C. Phutela ans Z.S. Kooner and D.V. Fenby. Vapour pressure study of deuterium exchange reactions in water-ethanol systems: equilibrium constant determination. *Australian Journal of Chemistry*, 32(11):2353–2359, 1979.

[37] K. Kurihara, T. Minoura, K. Takeda, and K. Kojima. Isothermal vapor-liquid equilibria for methanol+ ethanol+ water, methanol+ water, and ethanol+ water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(3):679–684, 1995.

[38] R.S. Hansen and F.A. Miller. A new method for determination of activities of binary solutions of volatile liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(3):193–196, 1954.

[39] K. Fischer and J. Gmehling. Px and. gamma.. infin. Data for the Different Binary Butanol-Water Systems at 50. degree. C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39(2):309–315, 1994.

[40] V.V. Udovenko and L.P.Aleksandrova. Vapor pressure of tri-component systems. 3. The system formic acid-1, 2-dichloroethane-water. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 34(6):1366–1372, 1960.

[41] M.S. Lazeeva and N.P. Markuzin. Experimental Data on Phase Equilibrium and on Chemical Equilibrium in the Vapor in the System Acetic Acid-Water at 20 deg. *Zhurnal Pikladnoi Khimii (Leningrad)*, 46:360–363, 1973.

[42] C. Gonzalez and C.H. Van Ness. Excess thermodynamic functions for ternary systems. 9. Total-pressure data and GE for water/ethylene glycol/ethanol at 50. degree. C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 28(4):410–412, 1983.

[43] M.A. Villama nan, C. Gonzalez, and H. C. Van Ness. Excess thermodynamic properties for water/ethylene glycol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 29(4):427–429, 1984.

[44] O. Chiavone-Filho, P. Proust, and P. Rasmussen. Vapor-liquid equilibria for glycol ether+water systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 38(1):128–

131, 1993.

[45] M. Hongo, T. Tomoya, K. Fukuchi, and Y. Arai. Vapor-liquid equilibria of methanol+ hexane, methanol+ heptane, ethanol+ hexane, ethanol+ heptane, and ethanol+ octane at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39(4):688–691, 1994.

[46] G. Dahlhoff, A. Pfenning, H. Hammer, and M. vanOorschot. Vapor– liquid equilibria in quaternary mixtures of dimethyl ether+ n-butane+ ethanol+ water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 45(5):887–892, 2000.

[47] J.L. Reimers, V.R. Bhethanabotla, and S.W. Campbell. Total pressure measurements for pentane+ methanol+ ethanol at 303.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 37(1):127–130, 1992.

[48] B. Janaszeuwski, P. Oracz, M. Goral, and S. Warycha. Vapour-liquid equilibria. I. An apparatus for isothermal total vapour pressure measurements: binary mixtures of ethanol and t-butanol with n-hexane, n-heptane and n-octane at 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 9(3):297–310, 1982.

[49] C. Berro, M. Rogalski, and A. Peneloux. A new ebulliometric technique. Vapour-liquid equilibria in the binary systems ethanol-n-heptane and ethanol-n-nonane. *Fluid Phase Equilibria*, 8(1):55–73, 1982.

[50] L. Boublikova and B.C.Y. Lu. Isothermal vapour–liquid equilibria for the ethanol–n-octane system. *Journal of Applied Chemistry*, 19(3):89–92, 1969.

[51] P. Rice, A. El-Nikheli, and A.S. Teja. Isothermal vapour liquid equilibrium data for the system n-pentane/n-propanol. *Fluid Phase Equilibria*, 56:303–312, 1990.

[52] M.V. Alekseeva and M. Moiseenko. Eksperimentalnoe issledovanie i rascheti ravnovesiya zhidkost-par v syste-me n-propilovij spirt-hexan-n-dezilovij spirt. *Khimiya Termodinamika Rastvorov (Leningrad)*, 5:179–195, 1982.

[53] H.C. Van Ness, C.A. Soczek, G.L. Peloquin, and R.L. Machado. Thermodynamic excess properties of three alcohol-hydrocarbon systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 12(2):217–224, 1967.

[54] J. Zielkiewicz. (Vapour + liquid) equilibria in (propan-1-ol+ heptane+ octane) at the temperature 313.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24(5):455–462, 1992.

[55] C. Berro. *International DATA Serie. Selected Data on Mixtures Series*, chapter 1, pages 73–78. Serie A. Texas Engineering Experiment Station, Texas A & M University, 1987.

[56] C. Berro, E. Neau, and M. Rogalsk. *International DATA Serie. Selected Data on Mixtures Series*, chapter 2, pages 90–96. Serie A. Texas Engineering Experiment Station, Texas A & M University, 1987.

[57] C. Berro, J. Weclawski, and E. Neau. *International DATA Serie. Selected Data on Mixtures Series*, chapter 3, pages 221–228. Serie A. Texas Engineering Experiment Station, Texas A & M University, 1986.

[58] T. Hiaki, A. Taniguchi, T. Tsuji, and M. Hongo. Isothermal vapor–liquid equilibria of octane with 1-butanol, 2-butanol, or 2-methyl-2-propanol. *Fluid phase equilibria*, 144(1–2):145–155, 1998.

[59] W.V. Wilding, N.F.Giles, and L.C. Wilson. Phase equilibrium measurements on nine binary mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(6):1239–1251, 1996.

[60] J. Zielkiewicz. (Vapour+liquid) equilibria in (heptane+propan-2-ol or butan-1-ol or 2-methylpropan-1-ol or 2-methylpropan-2-ol or pentan-1-ol) at the temperature 313.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 26(9):919–923, 1994.

[61] S.G. d'Avila and R.S.F. Silva. Isothermal vapor-liquid equilibrium data by total pressure method. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 15(3):421–424, 1970.

[62] I. Brown, W. Fock, and F. Smith. Heats of mixing. V. Systems of n-alcohols with n-hexane. *Australian Journal of Chemistry*, 17(10):1106–1118, 1964.

[63] M. Gracia, F. Sánchez, P. Pérez, J. Valero, and C.G. Losa. Vapour pressures of (butan-1-ol+ hexane) at temperatures between 283.10 K and 323.12 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 24(5):463–471, 1992.

[64] C. Berro, M. Rogalski, and A. Peneloux. Excess Gibbs energies and excess volumes of 1-butanol-n-hexane and 2-methyl-1-propanol-n-hexane binary systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 27(3):352–355, 1982.

[65] J. Wisniak, H. Segura, and R. Reich. Polyazeotropy in binary systems. *Industrial Engineering Chemical Research*, 35:3742–3758, 1996.

Heterogeneous globally coupled chaotic maps systems

Argenis López[a,*], Orlando Alvarez-Llamoza[b]

[a] *Departamento de Física. Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología. Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela*
[b] *Grupo de Investigación en Simulación, Modelado, Análisis y Accesibilidad, Universidad Católica de Cuenca, Cuenca, Ecuador*

Abstract.- This study is about the emergence of non-trivial collective behaviors in globally coupled chaotic maps with heterogeneous parameters. We use gaussian and uniform distributions of probability in order to introduce heterogeneity in system parameters, namely, the map parameter or local parameter and the coupling parameter. As local dynamic in the globally coupled chaotic systems we employ the logistic map and the singular map. We found that, the presence of heterogeneity unequivocally contributes to the appearance of non-trivial collective behaviors, characterized by periodic evolution of the macroscopic variables in the presence of uncorrelated local dynamics at the microscopic level. In addition, dynamic domains or cluster was observed in the logistic map. Heterogeneity in system's parameters can be related, in a sense, to the presence of diversity in the social and biologica environments. Heterogeneity coexists with coherence and consensus in nature.

Keywords: collective behavior; globally coupled maps; heterogeneity.

Sistemas heterogéneos de mapas caóticos acoplados globalmente

Resumen.- Se estudió la aparición de comportamientos colectivos no triviales en mapas caóticos acoplados globalmente con parámetros heterogéneos. Se utilizaron distribuciones gaussianas y uniformes de probabilidad para introducir la heterogeneidad en los parámetros del sistema, a saber, el parámetro del mapa o parámetro local y el parámetro de acoplamiento. Como dinámica local en los sistemas caóticos acoplados globalmente empleamos el mapa logístico y el mapa singular. La presencia de heterogeneidad contribuye inequívocamente a la aparición de comportamientos colectivos no triviales, caracterizados por la evolución periódica de las variables macroscópicas en presencia de dinámicas locales no correlacionadas a nivel microscópico. Además, en el mapa logístico se observaron dominios dinámicos o clusters. La heterogeneidad en los parámetros del sistema puede estar relacionada, en cierto sentido, con la presencia de diversidad en los entornos sociales y biológicos. La heterogeneidad coexiste con la coherencia y el consenso en la naturaleza.

Palabras clave: comportamiento colectivo; mapas acoplados globalmente; heterogeneidad.

Recibido: 06 de junio, 2019.
Aceptado: 18 de noviembre, 2019.

1. Introducción

El estudio de comportamientos colectivos no triviales en sistemas de elementos dinámicos acoplados tiene implicaciones fundamentales para la comprensión de propiedades universales en los sistemas complejos y ha sido foco de mucha atención recientemente [1]. Este fenómeno consiste en el surgimiento de orden en la evolución temporal de cantidades macroscópicas de un sistema de elementos caóticos acoplados [2]. Por ejemplo, el campo medio del sistema puede ser periódico, al mismo tiempo que la evolución de los elementos que lo constituyen es caótica y desincronizada [3, 4]. En la mayoría de las investigaciones acerca de redes de mapas acoplados se ha asumido homogeneidad, en el sentido de que la dinámica de los elementos y las interacciones entre ellos son idénticas [5, 2]. Sin embargo, muchos sistemas de elementos son heterogéneos. En una matriz de unión Josephson, cada unidad no es idéntica. En un sistema óptico, la ganancia de cada modo depende de su número de onda. En un sistema biológico, cada unidad como una neurona o una célula es heterogénea. Por lo tanto, se estudia el comportamiento colectivo de mapas acoplado globalmente, considerando tres fuentes de heterogeneidad: en el primer caso sobre los

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*argenis.296@gmail.com (A. López)

parámetros de la dinámica local [6]; en el segundo caso en el parámetro de acoplamiento, esto hace que cada mapa del sistema reciba y/o procese una información diferente [7]; y por último se toman en cuenta, interacciones parciales, donde solo una fracción de los mapas del sistema recibe la influencia de la función de acoplamiento global [8].

La dinámica local de los mapas estará descrita por el mapa logístico [9], ampliamente estudiado y que pertenece a la clase de universalidad estándar de los mapas unimodales; y el mapa singular [10], que exhibe caos robusto en una región bien definida de su parámetro local.

Existen dos tipos principales de interacciones que se emplean para el estudio de la emergencia de comportamientos colectivos: la primera se basa en la suposición de que fuerzas externas existen, que causan los cambios y rigen el comportamiento de los elementos. En este caso se habla de Sistemas Forzados, es decir, existe un campo global externo que posee una dinámica propia, independiente de la dinámica de los elementos. La segunda interacción describe que las propiedades del sistema surgen debido a las interacciones locales entre los elementos, sin ningún comando externo. En este caso se habla de Sistemas Autónomos, donde existe un campo global regido por la misma dinámica de los elementos constituyentes [11]. Existen trabajos que demuestran la analogía entre sistemas autónomos globalmente acoplados y sistemas sujetos a interacciones globales externas [12].

2. Redes de mapas acoplados

Las redes de mapas acoplados (RMA) constituyen modelos dinámicos con espacio y tiempo discretos, pero variables locales continuas, fueron introducidos en 1984 por K. Kaneko [14], y por I. Waller y R. Kapral [15] de forma independiente.

En general las RMA pueden ser escritas en la forma que muestra la ecuación (1):

$$x^i_{t+1} = f(x^i_t) + \sum_{j\epsilon\aleph_i} g_j(x^i_t), \qquad (1)$$

donde x^i_t es la variable que especifica el estado del elemento i ($i = 1, 2, \ldots, N$) de una red de N elementos en el tiempo t, $f(x)$ es la función no-lineal descrita por el mapa local que depende de uno o varios parámetros (llamados parámetros locales) y el último término de la ecuación (1), da razón del acoplamiento entre los elementos. En el término de acoplamiento, la sumatoria es sobre todos los sitios j en una vecindad $\aleph_i$ del elemento i y la función g_j es una función lineal o no lineal de las variables dinámicas.

Las dimensiones espaciales juegan un importante rol en la aplicación de las redes de mapas acoplados y en muchos problemas de la mecánica estadística. En todo caso, el presente estudio, se asume un acoplamiento global dado por la ecuación (2):

$$x^i_{t+1} = (1-\epsilon) f(x^i_t) + \frac{\epsilon}{N} \sum_{j=1}^{N} f(x^j_t), \qquad (2)$$

donde x_i representa el estado del elemento *i-ésimo* de la red en el tiempo discreto t, N es el número de elementos de la red, $f(x_t)$ describe la dinámica interna de cada elemento i y ϵ es el parámetro de acoplamiento correspondiente al sistema; en el intervalo de $[0; 1]$.

Este tipo de modelo se puede considerar como un caso límite de un sistema con interacciones a gran escala. El concepto de espacio pierde significado y solamente las propiedades temporales se vuelven relevantes en estos sistemas. Esta característica permite descripciones más simples en cuanto al comportamiento del campo medio de la red. La interacción global se caracteriza por el campo medio del sistema, es decir, la media del estado de los mapas locales en el tiempo t, que se define según la ecuación (3):

$$\overline{x}_t = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} x^j_t. \qquad (3)$$

La ecuación (2) es estrictamente representación de un acoplamiento global homogéneo, es el caso donde cada elemento que conforma la red siente la misma información, y que además todos los

elementos se conectan de la misma forma con todos los demás.

Otro caracterizador del sistema empleado para medir el grado de la sincronización es el promedio para largos períodos de tiempo $\langle\sigma\rangle$, después de descartar los estados transitorios, de la desviación estándar σ_t de los estados de los elementos del sistema acorde con la ecuación (4):

$$\sigma_t = \left[\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}(x_t^j - \overline{x}_t)^2\right]^{1/2}. \quad (4)$$

2.1. Dinámica local heterogénea

Este tipo de heterogeneidad consiste en un modelo de acoplamiento cuyos mapas $f(x_t^i)$ del sistema no presenten igual parámetro local. Para el caso del mapa logístico [9], $x_{t+1} = f(x_t) = rx_t(1 - x_t)$, tenemos para los N mapas del sistema una distribución uniforme de la forma mostrada en la ecuación (5),

$$f^i(x_t^i) = r(i)x_t^i(1 - x_t^i), \quad (5)$$

donde ahora existe un $r(i)$ $(i = 1, 2, \ldots, N)$ diferente para cada mapa. El primer cambio que se da al sistema definido por la ecuación (2), es sobre el parámetro local bajo la condición definida por la ecuación (5). De esta forma, la red con heterogeneidad en el parámetro local r del mapa logístico queda como se muestra en la ecuación (6):

$$x_{t+1}^i = (1 - \epsilon)f^i(x_t^i) + \frac{\epsilon}{N}\sum_{j=1}^{N} f(x_t^j), \quad (6)$$

donde $f^i(x_t^i)$ describe la dinámica local del elemento i (ecuación (5)), y ϵ sigue siendo el parámetro de acoplamiento para todos los elementos del sistema.

Para el mapa singular $x_{t+1} = f(x_t) = b - |x_t|^z$, la heterogeneidad recae en el parámetro b, así se tiene para el sistema ecuación (6), N mapas distribuidos, bajo dos tipos de distribuciones; uniforme y normal, de la forma expresada a través de la ecuación (7):

$$f^i(x_t^i) = b(i) - |x_t^i|^z, \quad (7)$$

donde $|z| < 1$ es un exponente fijo para los mapas que describe el orden de singularidad en el origen que separa las dos ramas de la función [10, 13].

2.2. Acoplamiento heterogéneo

El acoplamiento heterogéneo en la red, está definido como se muestra en la ecuación (8):

$$x_{t+1}^i = (1 - \epsilon(i))f(x_t^i) + \frac{\epsilon(i)}{N}\sum_{j=1}^{N} f(x_t^j), \quad (8)$$

donde $\epsilon(i)$ es el parámetro de acoplamiento correspondiente al elemento i, la variedad de este parámetro obedece a una distribución uniforme y normal. $f(x_t^i)$ describe la dinámica interna de cada elemento, con parámetro local igual para todos los elementos.

2.3. Iteraciones Parciales

Se considera el sistema discreto parcialmente acoplado propuesto por Alvarez [8] según la ecuación (9):

$$x_{t+1}^i = \begin{cases} (1 - \epsilon)f(x_t^i) + \dfrac{\epsilon}{N}\displaystyle\sum_{j=1}^{N} f(x_t^j), & \text{si } i \in R_t, \\ f(x_t^i), & \text{si } i \notin R_t, \end{cases} \quad (9)$$

donde R_t es un subconjunto que contiene pN elementos del sistema $(p \leq 1)$, los cuales son elegidos aleatoriamente en cada tiempo t. Así, solamente una fracción p de los mapas recibe la función de acoplamiento en cada tiempo t, siendo el parámetro p la probabilidad de conexión de un elemento con el campo medio en un tiempo t.

3. Resultados

3.1. Heterogeneidad en el parámetro local

El sistema dado por la ecuación (6) se modela distribuyendo aleatoriamente el parámetro local, $r(i)$ para el mapa logístico y $b(i)$ para el singular, en intervalos determinados, para cada elemento i del sistema. Estos valores del parámetro local permanecen fijos durante toda la simulación para cada mapa. A continuación se parte de condiciones iniciales aleatorias uniformemente distribuidas de

los estados x_0^i de los N elementos del sistema, dentro de su rango del atractor, se coloca el valor de ϵ fijo y se deja evolucionar el sistema. Luego de grandes tiempos se descartan los estados transitorios y se caracterizan las propiedades del sistema.

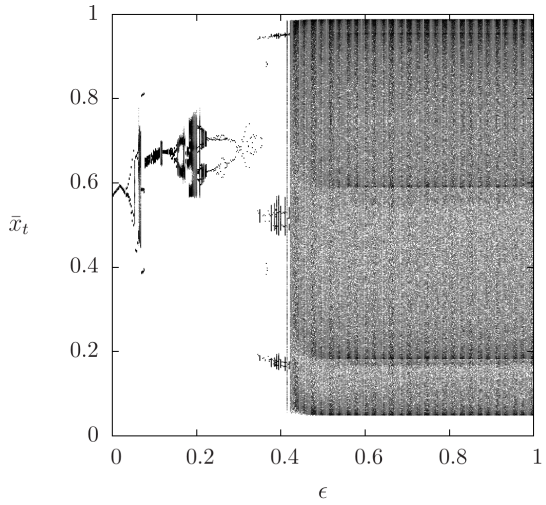


Figura 1: Diagrama de bifurcación $\bar{x}$ vs. ϵ, correspondiente al sistema de la ecuación (6) con dinámica local dada por el mapa logístico, parámetro $r(i) \in [3{,}9; 4{,}0]$, y número de elementos $N = 10^5$.

3.1.1. *Parámetro local r(i) heterogéneo del mapa logístico*

Se elige el intervalo de distribución aleatoria uniforme cercano a $r = 4$, donde el mapa logístico exhibe comportamiento caótico.

En la Figura 1 se observa el diagrama de bifurcación del campo medio del sistema dado por la ecuación (3) en función del parámetro de acoplamiento ϵ. Adicionalmente la Figura 2 muestra la convergencia a estados caóticos sincronizados a partir de $\epsilon = 0{,}5$, determinado a través de la desviación estándar media (ecuación (4)), la cual va disminuyendo hasta $\langle\sigma\rangle = 0$ en $\epsilon = 1$, donde el sistema se sincroniza.

A nivel microscópico se observa un gran número de elementos cuyos estados están agrupados. La Figura 3 permite apreciar la distribución de probabilidad instantánea $P_t(x)$ de los estados de los elementos del sistema x_t^i para dos valores del parámetro de acoplamiento ϵ, ambos para

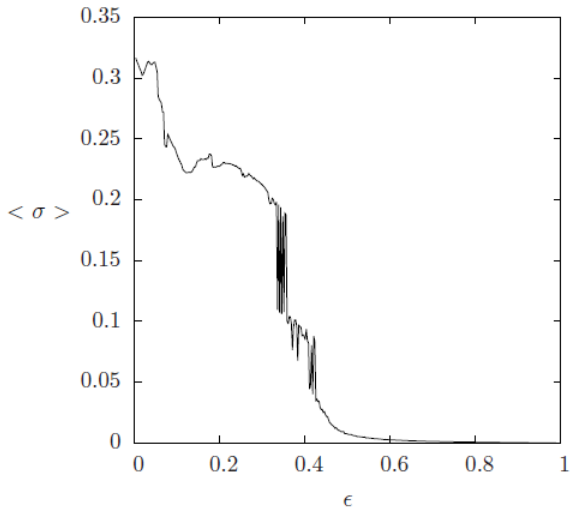
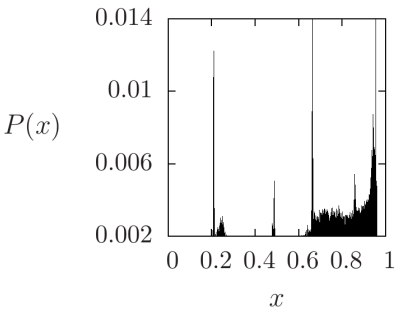


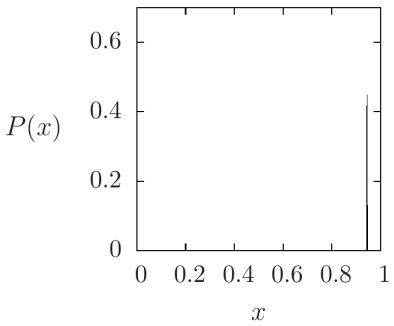
Figura 2: Desviación estándar media en función del parámetro de acoplamiento ϵ del sistema correspondiente a la ecuación (6) con el mapa logístico, $r(i) \in [3{,}9; 4{,}0]$. Número de elementos $N = 10^5$.

un mismo tiempo $t = 12000$. Para $\epsilon = 0{,}10$ se constata que los elementos del sistema están parcialmente ordenados, se distribuyen en el rango permitido del mapa local y se observan algunos picos en la distribución, lo que indica que ciertos elementos se agrupan en dominios dinámicos o clusters: conglomerados ordenados de elementos que comparten el mismo estado. Para $\epsilon = 0{,}80$ los estados colectivos pertenecientes a los elementos tienden a un único pico, sin haber alcanzado la sincronización, como lo demuestra la Figura 2.

Para el caso de $\epsilon = 0{,}30$ los elementos tienden a moverse juntos en dos grupos diferenciables, como se puede apreciar en la Figura 4. Por otro lado, la Figura 5 ilustra la evolución temporal de un elemento escogido al azar, y se observa que sigue un período 2, es decir, a lo largo del tiempo el elemento puede alternar su estado entre dos valores posibles, tal como lo predice la probabilidad $P_t(x)$ de la Figura 4, calculada para dos tiempo consecutivos. Este es un fenómeno de comportamientos colectivo no trivial (CCNT), donde los estados de los elementos muestran una evolución temporal regular a pesar de la dinámica caótica de los mapas para esos valores

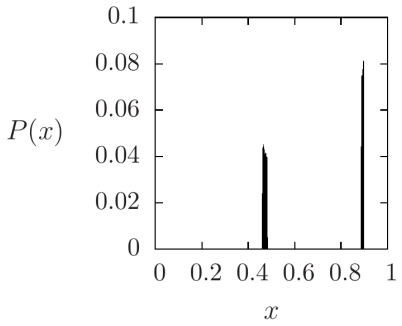


(a) ϵ = 0,10.

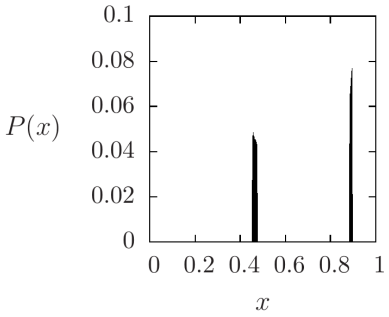


(b) ϵ = 0,80.

Figura 3: Distribución de probabilidad de los estados x^i de los elementos del sistema correspondiente a la ecuación (6), con el mapa logístico, $r(i) \in [3{,}9; 4{,}0]$, para t=12000 y N=10^5.



(a) t=11999.



(b) t=12000.

Figura 4: Distribución de probabilidad de los estados x^i de los elementos del sistema ecuación (6), con el mapa logístico, $r(i) \in [3{,}9;4{,}0]$, para ϵ=0,3 y N=10^5.

del parámetro local r.

3.1.2. *Parámetro local b(i) heterogéneo del mapa singular*

Para este caso, al igual que en la sección anterior se distribuye de manera uniformemente aleatoria el parámetro b, en un intervalo donde el mapa singular exhibe caos robusto, para cada elemento i del sistema. También se considera el caso de una distribución aleatoria normal o gaussiana.

Las figuras 6 y 7 muestran el diagrama de bifurcación de $\overline{x}$ en función de ϵ, para dos intervalos diferentes de la distribución uniforme. Para la Figura 6 $b(i)$ se distribuye entre $[0; 1]$ y en la Figura 7 $b(i) \in [0; 2]$. En ambos casos se observa el surgimiento de CCNT, que no se puede atribuir a la dinámica del mapa singular, ya que este exhibe solamente período uno, sin presencia de bifurcaciones ni períodos de orden superior, y caos robusto, sin ventanas de periodicidad. El CCNT se puede atribuir al acoplamiento y a la heterogeneidad del sistema.

Cuando mayor es el intervalo de distribución en el espacio del parámetro local b,se observa una pérdida en la diversidad de las estructuras en los diagramas de bifurcación a favor de comportamientos colectivos periódicos, como se puede apreciar en la Figura 7.

Por otro lado, la Figura 8 muestra la distribución de probabilidad instantánea $P_t(x)$ de los estados de los elementos del sistema x_t^i para un valor fijo de ϵ en el tiempo t = 12000, en el caso $b(i) \in [0; 2]$. No se observa formación de clúster, como con el mapa logístico.

En la Figura 9 se puede apreciar el diagrama de bifurcación de $\overline{x}$ en función de ϵ cuando se asigna aleatoriamente el parámetro local $b(i)$ siguiendo una distribución normal, en este caso en particular, para una media μ = 0,5 y una desviación estándar ρ = 0,5. Si se compara con las figuras 6 y 9, los valores de periodicidad de $\overline{x}$ están más cercanos y las bandas caóticas reducen su ancho, producto de una menor dispersión de los $b(i)$ con a la media.

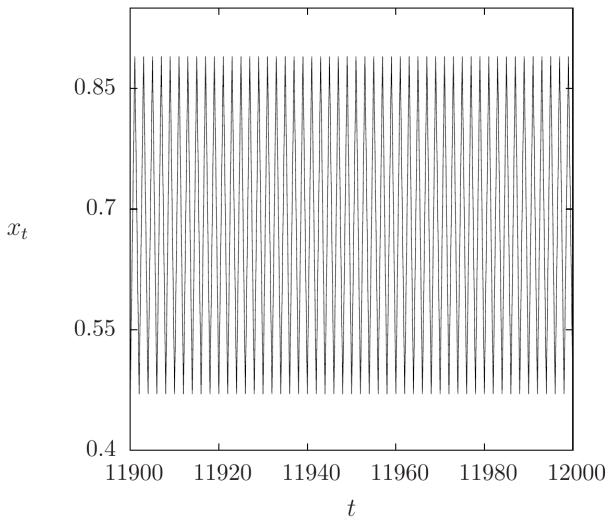


Figura 5: Iterados correspondientes al estado x_t del elemento i=500, para el sistema ecuación (6) con el mapa logístico, $r(i) \in$ [3.9,4.0]. ϵ=0.30 y $N = 10^5$.

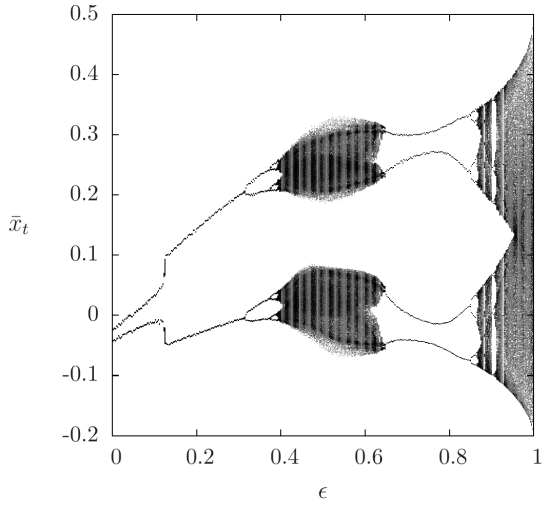


Figura 6: Diagrama de bifurcación $\bar{x}_t$ vs. ϵ del sistema ecuación (6) con dinámica local dada por el mapa singular, parámetro local $b(i) \in$ [0;1] y singularidad z=0,5. Tamaño del sistema $N = 10^5$ elementos.

3.2. *Heterogeneidad en el parámetro de acoplamiento ϵ*

A continuación se estudia el efecto de la heterogeneidad en el parámetro de acoplamiento ϵ, dejando fijo el parámetro local para todos los elementos del sistema, como se indica en la ecuación (8).

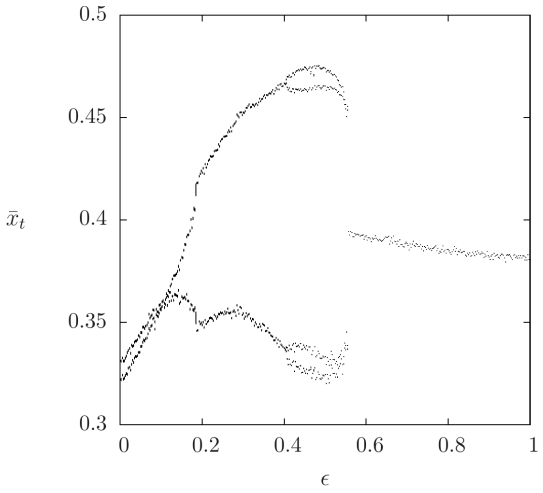


Figura 7: Diagrama de bifurcación $\bar{x}_t$ vs. ϵ del sistema ecuación (6) con dinámica local dada por el mapa singular, parámetro local $b(i) \in$ [0;2] y singularidad z=0,5. Tamaño del sistema $N = 10^5$ elementos.

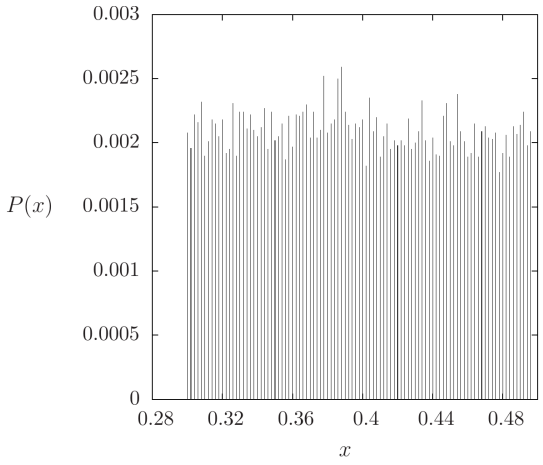


Figura 8: Distribución de probabilidad en el evolución temporal de los elementos x^i (ecuación (6)), con dinámica local dada por el mapa singular en un tiempo t=12000, parámetro local $b(i) \in$ [0;2] y singularidad z = 0,5. Tamaño del sistema $N = 10^5$ elementos.

3.2.1. *$\epsilon(i)$ en RMA con dinámica local dada por el mapa logístico*

La Figura 10 exhibe el diagrama de bifurcación del $\overline{x}$ en función del parámetro local r, para el sistema dado por la ecuación (8). Se puede apreciar la aparición de período 2, lo cual puede ser es atribuido a la dinámica local del mapa logístico, particularmente para el intervalo de

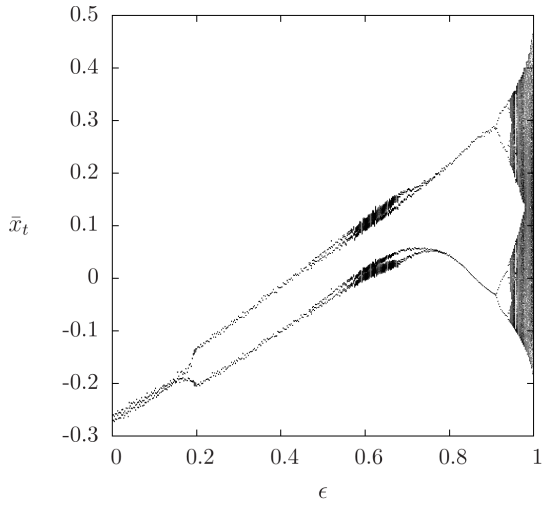


Figura 9: Diagrama de bifurcación $\bar{x}_t$ vs. ϵ para el sistema 6, con distribución normal $b(i)$ en el mapa singular, μ = 0,5, ρ=0,5 y singularidad z=0,5, para N=10^5 elementos.

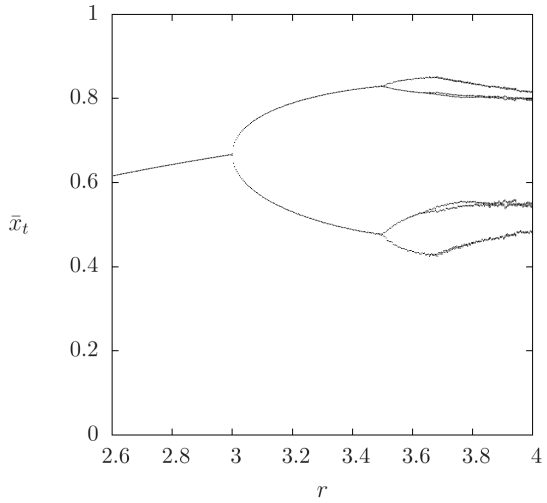


Figura 10: Diagrama de bifurcación $\bar{x}$ vs. r, correspondiente al sistema ecuación (8), con dinámica local dada por el mapa logístico, parámetro $\epsilon(i) \in [0;1]$. Tamaño del sistema $N = 10^5$ elementos.

$r \in [0; 3,57]$ aproximadamente (donde no hay comportamiento caótico). La heterogeneidad de la fuerza de acoplamiento no genera cambio alguno en el ordenamiento de los elementos del sistema. A partir de $r = 3,57$ aproximadamente, donde a nivel local se comienza alternar el caos con ventanas periódicas, el parámetro de acoplamiento ejerce influencia sobre el sistema; para valores mayores a este parámetro local la distribución uniforme del parámetro de acoplamiento $\epsilon(i)$ elimina la presencia de la dinámica local del mapa logístico, dando lugar a pequeñas bandas caóticas colectivas reflejadas en las propiedades macroscópicas del sistema.

3.2.2. *$\epsilon(i)$ en RMA con dinámica local dada por el mapa singular*

La distribución normal de $\epsilon(i)$ para el sistema ecuación (8) con dinámica local dada por el mapa singular, no exhibe una diferenciación considerable entre el comportamiento local de los mapas y las características macroscópicas exhibidas por el sistema acoplado, sin embargo induce CCNT expresado como bandas caóticas colectivas bien definidas exhibida por la variables macroscópicas del sistema en un rango donde la dinámica local de este mapa es caótico sin ventanas periódicas, además no se observan estados sincronizados, de acuerdo con la Figura 11.

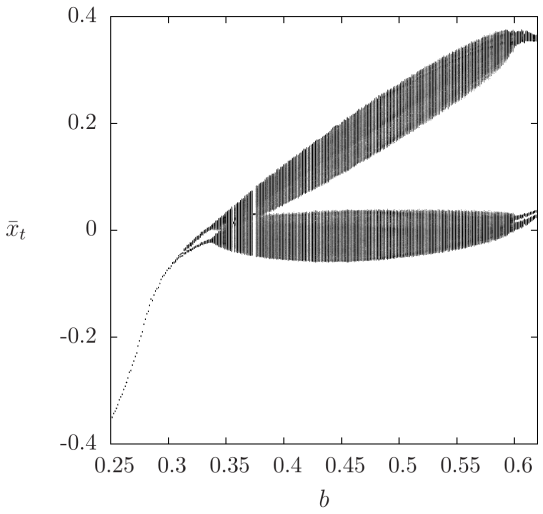


Figura 11: Diagrama de bifurcación $\bar{x}$ vs. b, correspondiente al sistema ecuación (8), con dinámica local dada por el mapa singular, z = 0,5 y distribución normal $\epsilon(i)$ con valores de μ = 0,5, ρ = 0,5. Tamaño del sistema $N = 10^5$ elementos.

3.3. *RMA con interacciones parciales aleatorias*

Por último se introduce heterogeneidad en la aplicación de la interacción. Se considera el sistema definido por la ecuación (9), donde solo una

fracción al azar de los elementos recibe la función de acoplamiento en un tiempo t, y la otra fracción evoluciona según su propia dinámica.

3.3.1. *Interacción parcial con dinámica local dada por el mapa logístico*

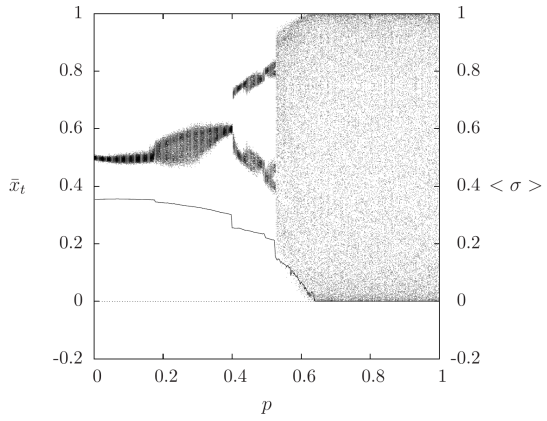


Figura 12: Diagrama de bifurcación de $\bar{x}_t$ (eje vertical izquierdo) y $\langle\sigma\rangle$ (eje vertical derecho), vs. ϵ, correspondiente al sistema (ecuación 9) para el mapa logístico con $r = 4{,}0$, acoplamiento ϵ =0,80 y $N = 10^4$ elementos.

En la Figura 12 se observa el diagrama de bifurcación de $\overline{x}$ (eje vertical izquierdo), sobrepuesta con la desviación estándar promedio asintótica del sistema $\langle\sigma\rangle$ (eje vertical derecho), ambas como función de la fracción de los elementos que recibe la función de acoplamiento p. Se exhibe la emergencia de CCNT y el cambio de fase a estados sincronizados; la influencia de que una pequeña fracción de elementos tenga la posibilidad de acoplarse induce a la presencia de una primera banda caótica, que se bifurca a partir de un p=0,4 aproximadamente. La desviación estándar del sistema revela que la reinyección de la función global de acoplamiento a una fracción de elementos seleccionados al azar en el sistema es suficiente para que este se sincronice a partir de $p = 0{,}63$ aproximadamente [8].

La Figura 13 muestra el diagrama de bifurcación de $\overline{x}$ vs. ϵ para $p = 0{,}5$. Se comprueba que mientras menor sea el número de elementos acoplados mayor será la probabilidad de CCNT. Por otra lado, la Figura 14 corresponde a $p = 1$ (todos los elementos acoplados, ecuación (2)), donde se evidencia la formación de clústers, (sub-estructuras ordenadas) para pequeños valores del acoplamiento ϵ y el surgimiento de sincronización a partir de $\epsilon = 0{,}5$, caracterizado por $\langle\sigma\rangle = 0$.

3.3.2. *Interacción parcial con dinámica local dada por el mapa singular*

La Figura 15 muestra el diagrama de bifurcación de $\overline{x}$ en función de la probabilidad p con $\epsilon = 0{,}4$, para el mapa singular. La Figura 15 revela la emergencia de diversos tipos de CCNT en relación a $\overline{x}$: i) una región de turbulencia en el intervalo $p \in [0{,}0; 0{,}071]$, donde $\bar{x}$ sigue un comportamiento estadístico normal alrededor de un valor medio «un punto fijo colectivo» con fluctuaciones que reflejan el promedio de los N elementos caóticos completamente desincronizados; ii) estados colectivos periódicos: periodo-2 a partir de $p \simeq 0{,}071$, periodo-4 en $p \simeq 0{,}38$, periodo-8 en $p \simeq 0{,}47$, correspondiente a fluctuaciones intrínsecas de órbitas periódicas del campo medio; iii) bandas caóticas a partir de $p \simeq 0{,}58$; y iv) estados sincronizados a partir de $p \simeq 0{,}80$, como se evidencia en la Figura 16.

La Figura 17 representa el diagrama de bifurcación de $\bar{x}_t$ vs. ϵ, correspondiente al sistema ecuación (9) con probabilidad fija $p = 0{,}5$ y $N = 10^5$ elementos. Se pueden distinguir los

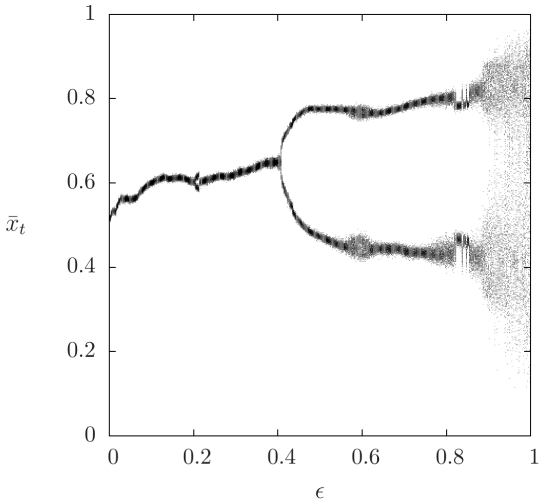


Figura 13: Diagrama de bifurcación de $\bar{x}_t$ vs. ϵ,correspondiente al sistema en la ecuación (9) para el mapa logístico con $r = 4{,}0$, $p = 0{,}5$ y $N = 10^5$ elementos.

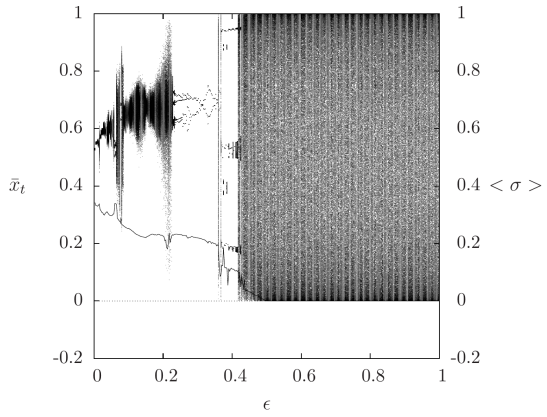


Figura 14: Diagrama de bifurcación $\bar{x}$ (eje vertical izquierdo) y desviación estándar media $\langle\sigma\rangle$, vs. ϵ, correspondiente al sistema en ecuación (2) con el mapa logístico, parámetro r=4, y número de elemento $N = 10^5$.

estados colectivos de periodo 2 y 4 además de una banda caótica.

En todos los casos anteriores la amplitud del comportamiento colectivo periódico manifestado en el $\bar{x}$ no decrece con el incremento del tamaño del sistema N [8]. Las iteraciones mostradas en esta sección revelan la existencia de CCNT, donde las cantidades macroscópicas en la dinámica espaciotemporal del sistema exhibe una evolución

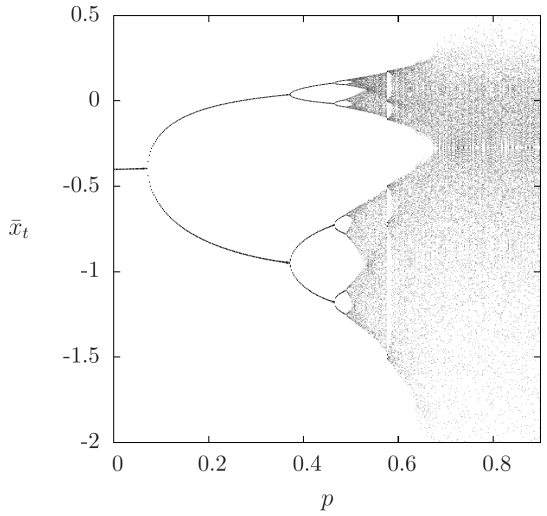


Figura 15: Diagrama de bifurcación de $\bar{x}_t$ vs. p, correspondiente al sistema (ecuación (9)), para valores fijos de la dinámica singular b=1,11 y z=−0,25, acoplamiento ϵ = 0,4. Tamaño del sistema N=10^5 elementos.

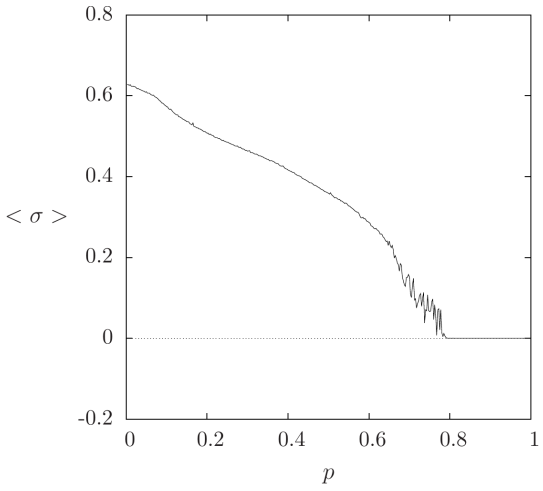


Figura 16: Desviación estándar media vs. probabilidad p, correspondiente al sistema (ecuación (9)), para valores fijos de la dinámica singular b = 1,11 y z = −0,25, acoplamiento ϵ = 0,4. Tamaño del sistema N=10^5 elementos.

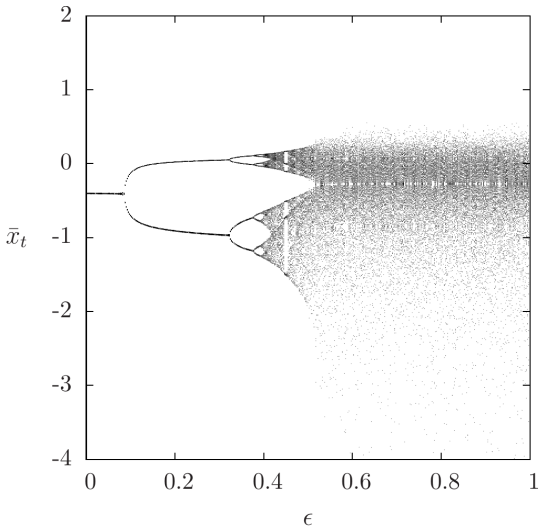


Figura 17: Diagrama de bifurcación de $\bar{x}_t$ vs. ϵ, correspondiente al sistema ecuación9, para valores fijos de la dinámica singular b = 1,11 y z = −0,25, con probabilidad p = 0,5. Tamaño del sistema $N = 10^5$ elementos.

ordenada, coexistiendo con el caos local [16].

4. Conclusiones

Se han investigado los efectos de introducir heterogeneidad en sistemas de mapas acoplados, proponiendo modelos dinámicos con ingredientes mínimos capaces de generar comportamientos

colectivos no triviales. Se han elegido dos tipos de dinámicas caóticas: la primera corresponde a un mapa unimodal clásico, el mapa logístico, que exhibe una ruta al caos por bifurcación de períodos y la presencia de ventanas periódicas intercaladas dentro de los estados caóticos; la segunda dinámica corresponde a una familia de mapas que exhibe período uno y caos robusto (sin ventanas periódicas en su interior) denominados mapas singulares.

La heterogeneidad en estos modelos se ha introducido con el empleo de distribuciones uniformes o gaussianas de los parámetros dinámicos que rigen la evolución del sistema, así como también por la aplicación parcial de la función de acoplamiento sobre los elementos que lo conforman. Se ha caracterizado el comportamiento de estos sistemas mediante el promedio de las variables de estado, el cálculo de la desviación estándar, la distribución de probabilidad de los estados de los elementos y las series de tiempo.

Se ha constatado que la heterogeneidad en los parámetros locales, produce el surgimiento de diversos comportamientos macroscópicos, conocidos como comportamientos colectivos no triviales: estados periódicos, bandas caóticas y clústers. Si bien, la presencia de ventanas periódicas en las dinámicas locales, exhibidas por el mapa logístico, no parece determinante en la aparición de conducta ordenada colectiva en los mapas acoplados [18], si tiene un rol determinante en la formación de clústers.

De igual forma, se observó que, la variedad en el parámetro de acoplamiento da lugar a la emergencia de CCNT, excluyendo la formación de clústers. Tanto en la heterogeneidad de los parámetros locales como en el de acoplamiento, no se observó la emergencia del fenómeno de sincronización, lo cual se puede atribuir a que la diversidad introducida en los sistema no permite que los elementos lleguen a tener estados exactamente iguales.

En relación con el acoplamiento parcial, la desviación estándar del sistema revela que la reinyección de la función de acoplamiento a una fracción de elementos seleccionados al azar del sistema, en un tiempo t, es suficiente para que este se sincronice [8]. Sin embargo, se comprueba que mientras menor sea el número de elementos que recibe la interacción, mayor será la tendencia de que emerja CCNT. El valor crítico de p para la presencia de sincronización sigue dependiendo de los parámetros del sistema. Por ejemplo, es conocido que al aumentar la fuerza de acoplamiento se está aumentando el flujo de información entre los elementos de la red [17], originando que estos sigan un mismo patrón de conducta. Al sobrepasar un valor crítico del parámetro de acoplamiento ϵ, el sistema tiende definir un comportamiento único y sincronizado de sus elementos.

La distribución uniforme empleada para introducir variedad en los parámetros del sistema parece promover con más facilidad la aparición de CCNT, en comparación con la distribución gaussiana. Esto puede ser debido a que el número de valores que tienen una diferencia determinada con la media de la distribución uniforme es el mismo, en cambio, con la distribución normal los valores tienden a agruparse en torno a la media y mientras tengan más diferencia con la media, menor es el número de estos valores. Así podemos decir que la distribución uniforme introduce una mayor diversidad en los sistemas.

Con respecto a las dinámicas locales utilizadas en los modelos se observó que el mapa singular es más apropiado para exhibir CCNT que el mapa logístico. Éste último solamente mostró bandas caóticas en casi todos los casos y comportamientos periódicos con el parámetro de acoplamiento distribuido uniformemente, no obstante, mostró la formación de clústers con la distribución uniforme del parámetro local, fenómeno no exhibido con el mapa singular.

Finalmente, se puede aseverar que muy a pesar de las variaciones individuales en un sistema, e independientemente de su contexto: físico, químico, social o biológico, es posible alcanzar estados con cierto grado apreciable de consenso y coherencia.

Agradecimientos

Agradecemos a la Corporación Ecuatoriana para el Desarrollo de la Investigación y Academia

(CEDIA) por el financiamiento otorgado a la presente investigación mediante el proyecto CEPRA-XIII-2019-10: *Interacciones Globales en Sistemas Complejos*.

5. Referencias

[1] S. Manrubia, A. Mikhailov, and D. Zanette. *Emergence of Dynamical Order*. WORLD SCIENTIFIC, 2004.

[2] K. Kaneko. Relevance of clustering to biological networks. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 75(1-3):55–73, August 1994.

[3] M. Cosenza and J. González-Estévez. Synchronization and Collective Behavior in Globally Coupled Logarithmic Maps. *Progress of Theoretical Physics*, 100(1):21, 07 1998.

[4] H. Chaté, A. Lamaitre, and P. Manneville. Non-trivial collective behavior in extensively-chaotic dynamical systems: an update. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 224(1-2):447–457, 1996.

[5] K. Kaneko. Overview of coupled map lattices. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, 2(3):279, 1992.

[6] J. González-Estévez. Inducción de orden colectivo por heterogeneidad en sistemas de elementos caóticos acoplados. Tesis de maestría, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 2001.

[7] A. Valdéz y M.G. Consenza. Comportamientos colectivos inducidos por diversidad en sistemas dinámicos espaciotemporales. *Revista Ciencias e Ingeniería. Edición especial "Jornadas de Modelado y Simulación"*, pages 135–140, 2011.

[8] O. Alvarez-Llamoza, K. Tucci, M. Cosenza, and M. Pineda. Random global coupling induces synchronization andnontrivial collective behavior in networks of chaotic maps. *The European Physical Journal Special Topics*, 143(1):245–247, 2007.

[9] R.M. May. Simple Mathematical Models With Very Complicated Dynamics. *Nature*, 261(1):459–467, 1976.

[10] M.G. Cosenza and O. Alvarez-Llamoza. Chaotic singular maps. *Revista Ciencia*, 15(4):438–443, 2007.

[11] O. Alvarez-Llamoza. *Sincronización Generalizada y Comportamientos Colectivos en Sistemas Forzados y en Sistemas Autónomos*. Tesis Doctoral, Universidad de Los Andes, Venezuela, 2008.

[12] A. Parravano and M.G. Cosenza. Driven maps and the emergence of ordered collective behavior in globally coupled maps. *Physical Review E*, 58(2):1665, 1998.

[13] O. Alvarez-Llamoza and M.G. Cosenza and G.A. Ponce. Critical behavior of the Lyapunov exponent in type-III intermittency. *Chaos, Solitons & Fractals*, 36(1):150-156, 2008.

[14] K. Kaneko. Period-Doubling of Kink-Antikink Patterns, Quasiperiodicity in Antiferro-Like Structures and Spatial Intermittency in Coupled Logistic Lattice. *Progress of Theoretical Physics*, 72(3):480–486, September 1984.

[15] I. Waller and R. Kapral. Spatial and temporal structure in systems of coupled nonlinear oscillators. *Physical Review A*, 30:2047–2055, Oct 1984.

[16] H. Chaté and P. Manneville. Emergence of Effective Low-Dimensional Dynamics in the Macroscopic Behaviour of Coupled Map Lattices. *EPL (Europhysics Letters)*, 17(4):291–296, 1992.

[17] H. Ming-Chung and S. Fu-Chi. Information flow and nontrivial collective behavior in chaotic-coupled-map lattices. *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, 67:056214–1–056214–6, 06 2003.

[18] M. Cosenza and J. González. Synchronization and collective behavior in globally coupled logarithmic maps. *Prog. Theor. Phys*, 100(1), 1998.

Optimization of analytical method for simultaneous determination of organoclorine and organophosphorus pesticides in quinoa samples using GC/MS

Janeth Salas[a,*], Bárbara Torrez[b], Rosa Amaro[b], Carlos Ibarra[c], Irán González[c],

[a]*Laboratorio de Espectrometría de Masas, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, Venezuela.*
[b]*Laboratorio de Métodos Cromatográficos,Centro de Química Analítica, Escuela de Química Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.*
[c]*Laboratorio de Bioanalítica, Centro de Estudios Especializados en Química Medicinal, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC),Caracas, Venezuela.*

Abstract.- In the present work, a simultaneous study was carried out for the determination of organophosphorus and organochlorine pesticides in Quínoa samples from different sources using the GC/MS technique. The commercial samples were of Ecuadorian and Venezuelan origin, subjected to grinding treatment to study the effect of particle size on the QuEChERS extraction process, two different concentrations was considered for the recovery of the pesticides evaluated. The results found showed greater sensitivity of the method for organophosphorus pesticides compared to organochlorines, obtaining good resolution and reproducibility of the results in the simultaneous analysis of pesticides. The recovery study yielded better values for the concentration of 0,1 mg/kg of added pesticide compared with those of 0,01 mg/kg and at particle sizes of the smaller samples.

Keywords: quinoa; QuEChERS; pesticides; organochlorine; organophosphorus; GC/MS.

Optimización de un método analítico para determinación simultánea de pesticidas organoclorados y organofosforados en muestras de quínoa usando GC/MS

Resumen.- En el presente trabajo se realizó un estudio simultáneo para la determinación de pesticidas organofosforados y organoclorados en muestras de quínoa de diferentes procedencias empleando la técnica de GC/MS. Las muestras comerciales fueron de origen ecuatorianas y venezolanas, sometidas a tratamiento de molienda para estudiar el efecto del tamaño de partícula sobre el proceso de extracción QuEChERS, se consideraron dos concentraciones diferentes para la recuperación de los pesticidas evaluados. Los resultados encontrados mostraron mayor sensibilidad del método para los pesticidas organofosforados comparados con los organoclorados, obteniéndose buena resolución y reproducibilidad de los resultados en el análisis simultáneo de los pesticidas. El estudio de recuperación arrojó mejores valores para la concentración de 0,1 mg/kg de pesticida añadido comparados con los de 0,01 mg/kg y a tamaños de partículas de las muestras más pequeñas.

Palabras clave: quínoa; QuEChERS; pesticidas; organoclorados; organofosforados, GC/MS.

Recibido: 25 de octubre, 2019.
Aceptado: 13 de diciembre, 2019.

1. Introducción

Los plaguicidas han sido usados como mecanismos eficientes para la protección de los cultivos, sin embargo, su producción, distribución y utilización debe regirse por un control y una reglamentación estricta ya que su alta persistencia en el ambiente y su comprobada toxicidad generan efectos carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos tanto en animales como en humanos expuestos, siendo necesario hacer un seguimiento regular de sus residuos en los alimentos especialmente en frutas

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*jsalashplc@gmail.com (Janeth Salas)

y vegetales. El estudio de los niveles de residuos de pesticidas y el control de sus límites permitidos en alimentos es de gran interés y preocupación a nivel mundial [1]. El maíz, la patata, la judía, el tomate y la quínoa, son consideradas plantas sagradas de culturas ancestrales, [2, 3]. La quínoa (*Chenopodium Quínoa Wild*) tanto por sus características nutricionales como por su versatilidad agronómica se presenta como una importante opción de subsistencia. Esta planta se produce en todos los Andes, principalmente en Perú y Bolivia desde hace más de 7.000 años por culturas pre inca e inca [4]. Históricamente la quínoa se ha cultivado desde el norte de Colombia hasta el sur de Chile [2, 5].

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) ha seleccionado a la quínoa como uno de los cultivos destinados a ofrecer seguridad alimentaria en el siglo XXI [6], por su excelente calidad nutricional, ya que posee alto contenido en minerales, vitaminas, proteínas y no contiene gluten, también este pseudo cereal es rico en compuestos como polifenoles, fitoesteroles y flavonoides con posibles beneficios nutracéuticos [7]. Por otra parte, en la última década la quínoa ha ganado un espacio en los mercados de consumo a nivel internacional, lo cual abre oportunidades económicas para los productores de los países andinos. Por la importancia que posee este grano la Unión Europea ha establecido límites máximos residuales (LMR) para algunos pesticidas considerando la estabilidad y toxicidad de estos compuestos [8]. La validación de métodos analíticos para el estudio de pesticidas a bajas concentraciones es de suma importancia, estos requieren de un tratamiento eficiente, previo de la muestra para su posterior análisis. Existen diferentes métodos de extracción tradicionales para la determinación de pesticidas en matrices de alimentos [9], estos resultan costosos y tediosos debido a que requieren de múltiples pasos, cantidad de muestra apreciable, largo tiempo de análisis, gran cantidad de solventes, etc.

El método QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) por sus siglas en inglés, es uno de los métodos de extracción más novedoso ampliamente usado para la determinación de pesticidas en este tipo de matrices, diversos autores Wilkowska [9], Herrmann [10], Vilca [11], Ortega [12] han reportado la aplicación y modificación de este método considerando algunas características presentes en los tipos de pesticidas analizados, tales como el pH. Otro aspecto a considerar en cuanto al tratamiento de la muestra es la influencia que tiene el tamaño de partícula y la homogenización sobre los procesos de extracción de los pesticidas [11, 10]. Pocos estudios han sido reportados sobre la determinación de pesticidas en muestras de quínoa. Vilca en el 2012 [11], realizó el estudio de siete pesticidas en quínoa proveniente del Perú usando el método QuEChERS, con la técnica de cromatografía de gases con detector de captura de electrones, en el 2018 este autor también realizó el análisis de 42 pesticidas usando cromatografía líquida con detector de masas (LC/MS). La aplicabilidad de la cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS) en el análisis de residuos de pesticidas se resume en manuales analíticos de pesticidas [13, 14]. Las capacidades de la espectrometría de masas (MS) en combinación con la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida (LC) para la determinación de una multitud de pesticidas han sido evaluadas, por Alder [15]. El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto que tiene el tamaño de partícula de las muestras sobre la extracción simultánea de pesticidas organoclorados y organofosforados en muestras de quínoa usando el método QuEChERS y posterior análisis por GC/MS.

2. Materiales y métodos

Reactivos

Se usaron estándares de pesticidas organofosforados en ciclohexano marca Chiron AS, que contiene de 5 mg/L de los pesticidas: diazinón, malatión, fenitrotión, etilparatión y etión. Estándar de pesticidas organoclorados en ciclohexano marca Chiron AS, que contiene de 5 mg/L de cada pesticida: heptacloro, aldrín, epoxyheptacloro cis y trans, dieldrín. Acetonitrilo Sigma Aldrich, Sulfato de Magnesio anhidro grado analítico marca

Mallinckrodt, Cloruro de sodio grado analítico, Reagents S.A, Agua desionizada Milli-Q.

Materiales

Para la extracción QuEChERS se emplearon cartuchos de extracción en fase sólida modelo BOND ELUT-PSA 500 mg 6 mL, marca Agilent Technologies, California, USA.

Muestras

Se usaron muestras de procedencia ecuatoriana y venezolana: Quínoa Ecuatoriana: QUINOA VERDE PAMBA, envasada por Sucesores de Jacobo Paredes M.S.A, Cusubamba, Quito – Ecuador, fecha de elaboración 30 de enero de 2017, lote de producción 04030.Quínoa Venezolana: TOP QUINOA, Distribuido y producido por Agro Oro Branco, el Tejero, Sector Casual, Estado Monagas – Venezuela, lote de producción 852675.

Equipos

Para la molienda de las muestras se utilizó un Molino de Bolas modelo 8000 D MIXER/MILL, marca Spex, New Jersey, USA. Centrífuga modelo PowerSpin C8704, marca UNICO, New Jersey. USA. pH-metro modelo HI 2223, marca HANNA-Instruments, Podova, Italia. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), modelo Inspect F-50, equipado con EDX Apollo X EDAX, marca FEI, Japón. Cromatógrafo de Gases modelo TRACE GC ULTRA con detector de masas modelo ISQ, marca Thermo SCIENTIFIC, Mass, USA. Columna capilar modelo TR-50 MS con 50 % fenilpolisilfenileno-siloxano de polaridad media de 30 metros de longitud, diámetro interno de 0,25 mm y recubrimiento de 0,25 μm, marca Thermo SCIENTIFIC, Mass, USA.

Tratamiento de la muestra

Las muestras de quínoa ecuatoriana y venezolana se sometieron a un proceso de molienda utilizando un molino de bolas Spex 8000 D MIXER/MILL, procesadas a dos tiempos de molienda: 15 minutos y 30 minutos, el tamaño de las partículas en función de los tiempos de molienda se analizaron por microscopía electrónica de barrido usando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), FEI Inspect F-50, equipado con EDX Apollo X EDAX, con el fin de verificar la influencia del tamaño de partícula sobre la absorción de los pesticidas estudiados. Los procesos de molienda se llevaron a cabo por 5 minutos continuos seguido por 2 minutos de reposo entre cada molienda, con repeticiones hasta completar los tiempos establecidos. Los parámetros considerados en la molienda de las muestras a los diferentes tiempos se muestran en la Tabla 1.

Proceso de fortificación de la muestra

La muestra de quínoa de procedencia ecuatoriana fue fortificada por duplicado a dos concentraciones 0,01 mg/kg y 0,10 mg/kg, rango comprendido para todos los pesticidas de interés, luego se le aplicó la técnica de extracción en fase sólida QuEChERS.

Método de extracción QuEChERS

Para llevar a cabo este método de extracción se pesó por duplicado, 5 gramos de cada muestra de quínoa ecuatoriana previamente molida (a 15 min y 30 min), se colocó en un tubo de polipropileno, se añadió la mezcla de pesticidas organoclorados y organofosforados para concentraciones finales de 0,01 ppm y 0,10 ppm respectivamente dejando impregnar por 5 minutos, se agitó en un vortex por 5 minutos y se dejó reposar por una hora. Posteriormente se homogeneizó la muestra con 5 mL de agua Milli-Q, se le agregó 10 mL de acetonitrilo como agente extractivo, se agitó vigorosamente 1 minuto, se agregó 1 g de cloruro de sodio y 6 g de sulfato de magnesio para la limpieza del extracto. Se agitó la muestra en vortex durante 1 minuto y luego se centrifugó por 5 minutos a 400 rpm, se tomó 5 ml del sobrenadante y se purificó empleando un cartucho de extracción en fase sólida de amina primaria - secundaria PSA, el extracto final fue analizado por duplicado en un cromatografía de gases masas.

Análisis cromatográfico

La separación cromatográfica de los compuestos fue llevada a cabo bajo las siguientes condiciones experimentales: temperatura del inyector: 250°C,

Tabla 1: Parámetros considerados en la molienda de las muestras de quínoa ecuatoriana y venezolana

Parámetros	Tiempo = 15 min	Tiempo = 30 min
Masa de la muestra de quínoa	(25,00 ± 0,01) g	(25,00 ± 0,01) g
Relación masa carga	≈ 1	≈ 1
Tiempo de molienda continuo	5 min	5 min
Tiempo de descanso	2 min	2 min
Repeticiones	3 repeticiones	6 repeticiones
Total tiempo de la molienda	15 min	30 min
Total tiempo del trabajo	19 min	40 min

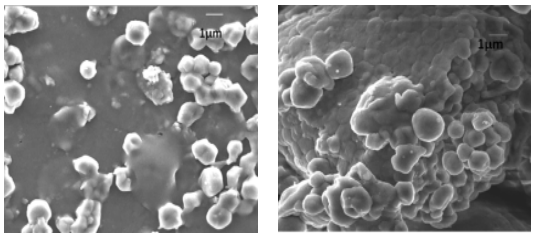
tiempo total de corrida: 30 minutos, volumen de inyección: 1 μL, en modo splitless temperatura del horno: 350°C isotérmico, flujo del gas de helio: 1 mL/min. El programa térmico utilizado para la separación de los diferentes pesticidas fue: temperatura inicial 80°C por 2,5 min, luego a 20°C/min hasta 175°C por 1 minuto, luego a 10°C/min hasta 245°C por 1 minuto, y finalmente a 20 °C/min hasta llegar a 295 °C por 5 minutos.

Preparación de patrones y curva de calibración

A partir de una mezcla de estándares certificados marca Chiron AS de concentración 5 ppm de pesticidas organoclorados y organofosforados respectivamente, se preparó la curva de calibración en un rango comprendido desde 0,05 ppm hasta 0,50 ppm.

3. Discusión de resultados

Análisis micro estructural de las muestras

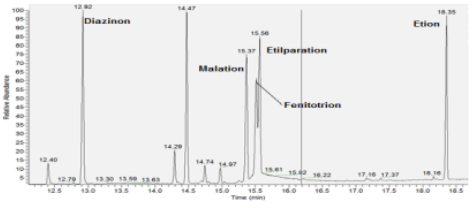


(a) a 15 minutos. (b) a 30 minutos.

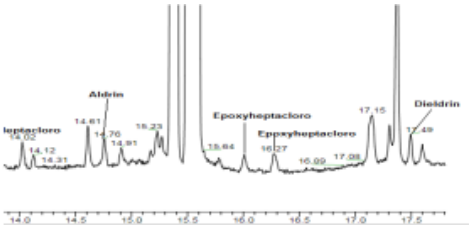
Figura 1: Microscopía electrónica de barrido para muestras de quínoa molidas.

Las muestras molidas a 15 minutos y a 30 minutos, fueron analizadas en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), con el fin de determinar el tamaño y morfología de las partículas del producto generado. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 1. Las micrografías muestran la presencia de partículas con diferentes tamaños y morfologías. Para la muestra molida a 15 minutos (Figura 1a) se observan partículas de forma casi circular con un tamaño promedio de 1,20 μm, mientras que para la muestra molida a 30 minutos (Figura 1b) se observan partículas aglomeradas también de formas esféricas pero de menor tamaño promedio de 0,88 μm, indicando que el tiempo de molienda afecta el tamaño de partículas, disminuyendo el tamaño de estas al aumentar el tiempo de molienda, la medida del tamaño de partícula se realizó considerando una población con $n = 15$.

Análisis por Cromatografía de Gases



(a) original.



(b) ampliación.

Figura 2: Cromatograma de la mezcla de pesticidas.

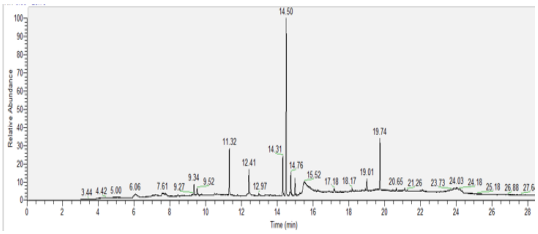
La Figura 2, muestra el orden de elución de los pesticidas evaluados bajo las condiciones optimizadas. La Figura 2a muestra el cromatograma de la mezcla de los 10 pesticidas evaluados, la Figura 2b es una ampliación del cromatograma para visualizar la presencia de los pesticidas organoclorados, debido a que estos compuestos mostraron picos con intensidades mucho menores que los pesticidas organofosforados mostrando que los pesticidas organoclorados son menos sensibles que los organofosforados.

Evaluación de los parámetros analíticos

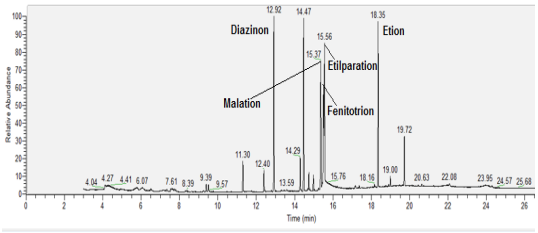
A fin de verificar el procedimiento analítico a usar, se evaluaron los parámetros analíticos, linealidad, límite de detección, límite de cuantificación y sensibilidad, calculados a partir de la construcción de la curva de calibración obtenida de patrones en un rango de concentraciones de 0,05 mg/L hasta 0,50 mg/L. Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 2, donde se observa que todos los compuestos presentaron coeficientes de correlación $r^2 \geq 0{,}99$ excepto el Epoxiheptacloro CIS que arrojó un valor de 0,9667. Los límites de detección (LD) variaron desde 0,00013 mg/kg hasta los 0,01819 mg/kg, los límites de cuantificación (LC) desde 0,00018 mg/kg hasta 0,04416 mg/kg. Las pendientes de las curvas de calibración muestran valores mayores para los compuestos organofosforados que para los compuestos organoclorados evidenciando que los pesticidas organofosforados son más sensibles que los organoclorados.

Evaluación del método QuEChERS

La quínoa es una muestra compleja que contiene componentes que pudieran interferir en la identificación y cuantificación de los pesticidas evaluados, a fin de solventar los problemas presentados por el efecto de matriz se aplicó el método QuEChERS a una muestra de quínoa ecuatoriana sin pesticidas y otra enriquecida con una concentración conocida de los pesticidas organoclorados y organofosforados de interés luego de realizada la extracción QuEChERS, con el fin de verificar la presencia de los mismos. Estos resultados son mostrados en la Figura 3.



(a) extraída con QuEChERS.



(b) enriquecida con una mezcla de pesticidas y extraída con d QuEChERS.

Figura 3: Muestra de quínoa ecuatoriana.

Si comparamos los cromatogramas mostrados en las Figuras 3a y 3b se puede observar que no existen señales (picos) que muestren interferencia entre los pesticidas analizados y los componentes orgánicos naturales de la quínoa, se evidencia la presencia de cada pico de pesticida sin superponerse con algún otro pico presente que pudiera corresponder a algún ácido graso de la matriz de la quínoa, se observó un pico ancho en la muestra sin pesticidas a los 15,52 minutos, el cual se determinó que corresponde a un ácido graso, sin embargo, se logró diferenciar del pesticida fenitrotión que eluye en estas condiciones cromatográficas en el tiempo de 15,53 minutos, cabe destacar que aunque en la Figura 3b solo se ve identificada la presencia de los pesticidas organofosforados se verificó de igual forma la presencia de los compuestos organoclorados ampliando la escala y los mismos tampoco interfieren con los componentes naturales del pseudo cereal.

Estudio de recuperación de los pesticidas

El estudio de recuperación fue llevado a cabo sobre la muestra ecuatoriana. Los resultados obtenidos para todos los pesticidas analizados bajo las condiciones estudiadas considerando la variable tamaño de partícula (0,88 μm y 1,20 μm) y concentración de pesticida añadido (M1=0,01

Tabla 2: Límites de detección (LD) y límite de cuantificación (LC).

Pesticida	TR (min)	($LD = Y0 + 3S$) (mg/kg)	($LC = Y0 + 10S$) (mg/kg)	(r^2)	Pendiente $y = ax + b$
Diazinón	12,91	0,00013	0,00018	0,9948	7E+09
Heptacloro	14,03	0,00861	0,00667	0,9976	2E+07
Aldrin	14,74	0,00708	0,01767	0,9991	9E+06
Malatión	15,36	0,00036	0,00082	0,9984	8E+09
Fenitrotión	15,51	0,01075	0,01668	0,9990	3E+08
Etilparatión	15,56	0,00747	0,01354	0,9993	2E+08
Epoxyheptacloro CIS	16,01	0,01456	0,02859	0,9667	9E+06
Epoxyheptacloro TRANS	16,27	0,00439	0,00889	0,9961	7E+06
Dieldrin	17,5	0,01819	0,04416	0,9954	2E+07
Etión	18,37	0,00034	0,00079	0,9910	6E+09

Tabla 3: Porcentaje de recuperación de los compuestos estudiados, enriquecidos con 0,01 mg/kg de pesticidas.

	Recuperación (%)			
Pesticidas	M1(1,20 μm)		M1(0,88 μm)	
	Promedio	RSD	Promedio	RSD
Heptacloro	0,00	0,00	0,00	0,00
Aldrin	3314	1,33	37,13	1,58
Epoxiheptacloro Cis	39,86	5,78	0,00	0,00
Epoxiheptacloro Trans	72,32	3,63	76,20	0,68
Dieldrin	79,77	3,25	84,86	0,77
Diazinon	43,50	2,76	44,74	0,48
Malation	60,49	3,54	63,68	1,36
Fenitrotion	61,89	3,78	64,82	0,83
Etilparation	71,10	3,40	70,30	0,92
Etion	66,38	4,04	73,84	0,81
Promedio	52,85	22,80	51,56	19,08

Tabla 4: Porcentaje de recuperación de los compuestos estudiados, enriquecidos con 0,10 mg/kg de pesticidas.

	Recuperación (%)			
Pesticidas	M1(1,20 μm)		M1(0,88 μm)	
	Promedio	RSD	Promedio	RSD
Heptacloro	71,85	1,51	77,76	0,07
Aldrin	68,59	1,45	72,00	0,23
Epoxiheptacloro Cis	79,92	1,62	81,98	0,36
Epoxiheptacloro Trans	77,44	1,51	81,34	1,31
Dieldrin	84,94	0,96	91,10	0,52
Diazinon	89,04	0,55	90,29	1,50
Malation	75,94	4,04	79,01	2,65
Fenitrotion	79,36	1,04	82,19	1,57
Etilparation	92,40	0,73	94,75	1,09
Etion	86,94	0,34	90,32	1,58
Promedio	80,64	21,63	84,13	20,10

mg/kg y M2=0,10 mg/kg) se muestra en las Tablas 3 y 4. Como puede observarse en la Tabla 3, los porcentajes de recuperación obtenidos cuando las muestras son enriquecidas con 0,01mg/kg de los pesticidas estudiados, varían desde 0,00 % hasta 79,77 % cuando el tamaño de partícula es de 1,20 μm y desde 0,00 % hasta 84,86 % cuando el tamaño es de 0,88 μm. Sin embargo el promedio en los porcentajes de recuperación en ambos tamaños de partícula son de 52,85 % y 51,56 % con porcentajes de variación del 22,80 % y 19,08 %. Los criterios establecidos por la Unión Europea [16] para la validación de métodos analíticos multiresiduales establecen que los porcentajes de recuperación deben estar entre un 70 y 110 % con coeficientes de variación menores o iguales al 20 % para rangos de concentración de 0,01 a 0,1 mg/kg. Los resultados encontrados en esta investigación muestran que en estas condiciones los valores arrojados en los porcentajes de recuperación no cumple con los criterios establecidos, sin embargo si evaluamos de forma individual los valores cuando el tamaño de partícula es de 1,2 μm los pesticidas epoxiheptacloro trans, dieldrin y etil paratión están dentro de los limites establecidos, mientras que cuando el tamaño de partícula es de 0,88 μm cumple para los pesticidas epoxiheptacloro trans, dieldrin, etil paratión y etión.

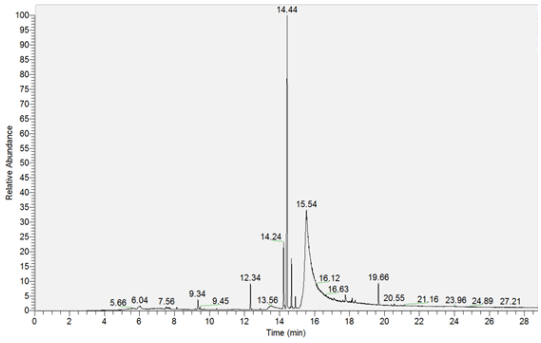
La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos cuando las muestras son enriquecidas con 0,10 mg/kg de pesticidas. Los valores arrojados

para las muestras con tamaño de partícula de 1,20 μm varían desde un 68,59 % hasta 92,40 %, indicando que es más eficiente recuperar los pesticidas evaluados cuando las concentraciones de pesticidas son más altas, y que a excepción del aldrin todos los compuestos entran en los límites establecidos por la Comisión Europea para la validación del método multiresidual. La Tabla 4 también muestra los resultados obtenidos para las muestras con tamaño de partícula 0,88 μm observándose que para estas condiciones de estudio se obtienen porcentajes de recuperación por encima del 70 % para todos los compuestos analizados con un promedio de recuperación de 84,13 % y un coeficiente de variación del 20 %, indicando que bajo estas condiciones de estudio el método multiresidual usado es preciso para el análisis de los pesticidas estudiados.

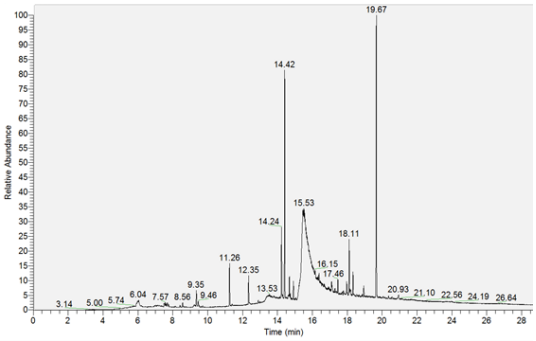
En el 2016 Ortega y colaboradores [12] también consideraron el estudio de algunos pesticidas organoclorados entre los cuales analizaron el heptacloro, modificando las concentraciones de pesticida añadido, ellos evaluaron las concentraciones añadidas de 0,01 mg/kg y 0,1 mg/kg obteniéndose recuperación del 128 % para la concentración de 0,1 y del 103 % para la de 0,01. Resultados similares a los encontrados por Ortega y colaboradores [12], fueron obtenidos en esta investigación para los pesticidas dieldrin y el heptacloro donde se aprecia que las recuperaciones son mejores cuando la concentración de pesticida añadido es de 0,1 mg/kg. De estos resultados se infiere que la variable concentración de pesticida añadido, debe ser considerada como una variable determinante en los estudios de recuperación de pesticidas en alimentos, ya que representa un compromiso cuando las concentraciones añadidas son muy altas o muy bajas. Por otra parte cabe destacar que estos autores realizaron su trabajo usando como solvente de extracción el acetato de etilo el cual posiblemente permitió mejor eficiencia en la recuperación de los compuestos analizados.

Estudio de la presencia de pesticidas en muestras de quínoa ecuatoriana y venezolana

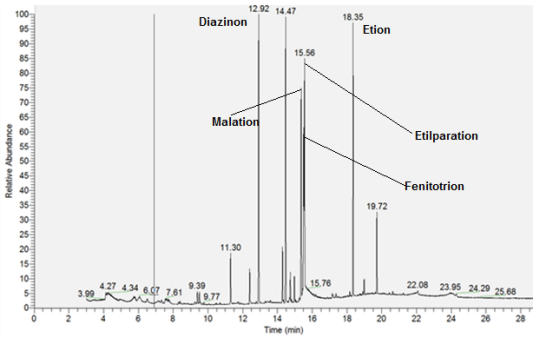
La determinación de la presencia de los pesticidas estudiados fue llevada a cabo en muestras



(a) Extracción QuEChERS para la muestra de quínoa ecuatoriana.



(b) Extracción QuEChERS para la muestra de quínoa venezolana.



(c) Muestra ecuatoriana extraída por QuEChERS y contaminada con pesticidas.

Figura 4: Comparación cromatográfica para distintas muestras de quínoa.

de quínoa ecuatoriana y venezolana siguiendo el mismo protocolo de extracción QuEChERS, considerando el tiempo de molienda de 30 minutos tamaño de partícula de 0,88 μm. La Figura 4 muestra los cromatogramas obtenido luego de la extracción QuEChERS para las muestras analizadas. Para ambas muestras extraídas con QuEChERS (Figura 4a y Figura 4b), se observa la ausencia de los pesticidas organoclorados y organofosforados estudiados. Existe cierta similitud

en los tiempos de retención de los picos observados a 14,24 minutos y entre 15,54 a 15,56 minutos con algunos de los tiempos de retención de los picos de los pesticidas evaluados, sin embargo usando la librería NIST [17], se corroboró que los espectros de masas corresponden a compuestos que son co-extraíbles en solventes orgánicos propios del pseudocereal como lo son los ácidos grasos [18], sin embargo a fin de verificar el efecto de matriz que pudiera causar estos compuestos, a la muestra de quínoa ecuatoriana después de aplicar el método QuEChERS fue contaminada con los pesticidas evaluados (Figura 4c). En la Figura se puede apreciar tanto la presencia de los ácidos grasos característicos de la quínoa como la de los picos correspondientes a los pesticidas analizados, mostrando que no existe coelución entre los picos de los analitos de interés y los compuestos presentes en la muestra de quínoa, esto corrobora que no hay efecto de matriz en el análisis de las muestras.

4. Conclusiones

El método de extracción QuEChERS fue preciso y exacto para los 10 pesticidas estudiados a las concentraciones añadidas de 0,10 mg/kg y a un tamaño de partícula de 0,88 μm, obteniéndose recuperaciones mayores al 72 %, con valores de CV de 20 %. No se detectó la presencia de los pesticidas organoclorados ni organofosforados estudiados en las muestras de quínoa venezolana ni ecuatoriana. La cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas es una técnica sensible y versátil que permite medir simultáneamente los pesticidas organoclorados y organofosforados estudiados en muestras de quínoa de diferente procedencia usando el método QuEChERS.

5. Referencias

[1] J. Tadeo. *Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples*. Taylor, 2008.

[2] Á. Mujica y E. Sven. *Botánica Económica de los Andes Centrales*, chapter La quinua (Chenopodium quinoa Willd.) y sus parientes silvestres, pages 449–457. Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, 2006.

[3] D. Vargas, M. Boada, L. Araca, W. Vargas, y R. Vargas. Agrobiodiversidad y economía de la quinua (chenopodium quínoa) en comunidades aymaras de la cuenca del titicaca. *Idesia (Arica)*, 33(4):81–87, 2015.

[4] S. Elsohaimy, T.M Refaay, and M. Zaytoun. Physico-chemical and functional properties of quinoa protein isolate. *Annals of agricultural Science*, 60(2):297–305, 2015.

[5] G. Bastidas, R. Díaz, E. Roura, T. Massanés, and R. Gomis. Quinoa (chenopodium quinoa willd), from nutritional value to potential health benefits: An integrative review. *Journal of Nutrition & Food Sciences*, 6(3):1–10, 2016.

[6] Food and agriculture organizations (FAO). Energy and protein requirements report of a joint fao/who/unu meeting. Technical report, Food and agriculture organizations of the United States/World Health organizations, Geneva, 1995.

[7] L.E.A. James. Chapter 1. Quinoa (Chenopodium quinoa Willd.): composition, chemistry, nutritional and functional properties. *Advances in food and nutrition research*, 58(3):1–31, 2009.

[8] F. Vilca, G. Rossi, M. Andrade, W. Zamalloa, and V.Tornisielo. Determination of pesticides residues in quinoa (chenopodium quinoa wild) using quechers and lc-ms. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 30(5):421–427, 2018.

[9] A. Wilkowska and M. Biziuk. Determination of pesticide residues in food matrices using the quechers methodology. *Food Chemistry*, 125(3):803–812, 2011.

[10] S. Herrmann, P. Hajeb, G. Andersen, and E. Poulsen. Effects of milling on the extraction efficiency of incurred pesticides in cereals. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 34:1948–1958, 2017.

[11] F. Vilca, N. Torres, C. Nazato, and V. Tomisielo. Effect of the particle size of the quinoa simple (Chenopodium quinoa Wild) on the validation process of the QuEChERS method for seven pesticides using GC-ECD. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, 8:352–357, 2012.

[12] R. Ortega, W. Zamalloa, V. Tornisielo, and F. Vilca. Determination of organochlorine pesticides in organic quinoa grains (Chenopodium quinoa Willd.) by GC-µECD, using the QuEChERS method. *Revista Investigaciones Altoandinas*, 18(1):19–26, 2016.

[13] H. Zeumer HP. Thier. *Manual of pesticide residue analysis*, volume II. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 1992.

[14] P. Van Zoonen. *Analytical methods for residues of pesticides in foodstuffs, Part I, P.A. Greve (edit.)*. Government Publishing Office, The Hague, Netherlands, 6th edition, 1998.

[15] L. Alder, K. Greulich, and G. Kempe. Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC–MS or LC–MS/MS? *Mass spectrometry reviews*, 25:838–865, 2006.

[16] European Commission. Quality control procedures for pesticides residues analysis. Document SANCO/10232/2006, European Union, Brussels, Belgium, 2006.

[17] S. Stein, Y. Mirokhin, D. Tchekhovskoi, and G. Mallard. The NIST Mass Spectral Search Program for NIST/EPA/NIH, Mass Spectral Library. Technical report, Agilent Technologies for use with the GC/MS and LC/MS Chemstation, USA, 2008. Version 2.0.

[18] M. Miranda, A. Vega, E. Martínez, J. López, M. Rodríguez, K. Henríquez, and F. Fuentes. Genetic diversity and comparison of physicochemical and nutritional characteristics of six quinoa (Chenopodium quinoa willd.)genotypes cultivated in Chile. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 32(4):835–843, 2012.

Proposal for the design of an activated carbon production line from sugarcane and coconut

Gabriel Ojeda, Arleth Orozco, Tony Espinoza*

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

Abstract.- The present investigation began by characterizing the physicochemical properties of the precursors under study, resulting in the bagasse containing a higher fixed carbon content. Then, an analysis was carried out to define the most viable equipment in the process, resulting in the rotary dryer, the hammer mill and the rotary kiln. Subsequently, an experimental design for the carbonization and activation stage was proposed, obtaining as best operating conditions (400 ± 1) °C for (120,00 ± 0,01) min and (700 ± 1) °C for (120,00 ± 0,01) min, respectively, in addition that the most suitable mixing ratio was 100:0, 0:100 and 80:20 coco-bagasse correspondingly, having an activated carbon suitable for water treatment.

Keywords: physical activation; sugarcane bagasse; activated carbon; coconut; experimental design.

Propuesta del diseño de una línea de producción de carbón activado a partir de caña de azúcar y coco

Resumen.- La presente investigación inició caracterizando las propiedades fisicoquímicas de los precursores en estudio, resultando que el bagazo contiene mayor contenido de carbono fijo. Luego, se realizó un análisis para definir los equipos más viables en el proceso, resultando, el secador rotatorio, el molino de martillo y el horno rotatorio. Posteriormente, se planteó un diseño experimental para la etapa de carbonización y activación obteniéndose como mejores condiciones de operación (400 ± 1) °C por (120, 00 ± 0, 01) min y (700 ± 1) °C por (120, 00 ± 0, 01) min respectivamente, además que la proporción de mezcla más adecuada fue 100:0, 0:100 y 80:20 de coco-bagazo correspondientemente, teniéndose un carbón activado apto para el tratamiento de agua. A partir de esta información se dimensionaron los principales equipos que conforman el proceso productivo.

Palabras clave: activación física; bagazo de caña de azúcar; carbón activado; coco; diseño experimental.

Recibido: 07 de octubre, 2019.
Aceptado: 16 de diciembre, 2019.

1. Introducción

El carbón activado es un adsorbente preparado a partir de materiales carbonosos que se caracteriza por poseer una alta superficie interna, variedad de grupos funcionales y una buena distribución de poros, propiedades que le permiten atrapar una gran diversidad de moléculas. La preparación de este tipo de material se lleva a cabo a través de procesos físicos o químicos, mediante la interacción con gases o la adición de químicos, respectivamente. Los carbones activados son utilizados generalmente en procesos de descontaminación de aguas, recuperación de solventes, control de emisiones, decoloración de líquidos, eliminación de olores, soportes catalíticos, entre otros procesos. Entre los contaminantes de aguas más comunes se encuentran los compuestos fenólicos, presentes ampliamente en los efluentes de industrias refinadoras de petróleo, carboníferas, transformadoras de plástico, cuero, pintura, farmacéuticas, y del acero. La adsorción de compuestos fenólicos con carbón activado es uno de los métodos más usados, especialmente para efluentes con concentraciones bajas y moderadas [1].

La elección del precursor es fundamentalmente una función de su disponibilidad, precio y pureza, pero el proceso de fabricación y la posible aplicación del producto final deben ser considerados [2]. Es por esta razón que los carbones activados comerciales son preparados a partir

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*tony_paz@hotmail.com (Tony Espinoza)

de materiales precursores con un alto contenido en carbono, especialmente, materiales orgánicos como: madera, huesos, cascaras de semillas de frutos, como también, carbón mineral, breas, turba y coque [3].

En la actualidad, el carbón activado es un producto cotizado en diferentes mercados a nivel mundial, por su aplicabilidad en diferentes áreas que dependen de sus propiedades fisicoquímicas de acuerdo a la materia prima utilizada para la producción del carbón [4]. Es por esta razón que la presente investigación, tuvo como finalidad proponer el diseño de una línea de producción de carbón activado a partir de los residuos obtenidos en el proceso productivo de ICYCA C.A. y comprobar la factibilidad de utilizar estos precursores para obtener un carbón activado con las mejores características exigidas por el mercado para satisfacer la demanda nacional.

2. Metodología

2.1. Caracterización de la materia prima en estudio.

En esta fase se determinó el porcentaje de humedad, material volátil, contenido de cenizas y carbono fijo de los precursores en estudio. El cual se realizó de acuerdo a los procedimientos previstos en las Normas COVENIN [5][6][7][8].

2.2. Selección de la tecnología a utilizar

Mediante tormentas de ideas con los expertos de la empresa, se seleccionó la activación del material carbonizado a través de la activación física con vapor de agua. Luego, se hizo uso de una matriz de selección [9], permitiendo el análisis entre las diferentes tecnologías disponibles en cada etapa del proceso, es decir, para la etapa de secado (secador rotatorio, secador de circulación directa y secador de tambor); para la etapa de molienda (trituradora de rodillos derivados, molino de bolas y molino de martillo) y para la etapa de secado–carbonización–activación (reactor de lecho fluidizado, reactor de lecho fijo y horno rotatorio). Donde se analizó con expertos y/o revisión bibliográfica [10] los aspectos más importantes, ponderando cada uno de los criterios tales como costo, eficiencia con la materia prima, consumo de servicios, mano de obra no especializada, entre otros del 1 al 10, siendo 10 más eficiente.

3. Diseño del experimento de mezclas

En esta etapa, se siguió el procedimiento establecido por [11], donde primeramente se identificó mediante tormentas de ideas conjunto a expertos del área, el objetivo del planteamiento del diseño de experimento, el cual era la determinación de las condiciones óptimas para producir carbona activado mediante los precursores en estudio, seguidamente se realizó revisiones bibliográficas [12, 13], para conocer cuáles son las condiciones típicas en la que se produce carbón activado y las variables que más influyen en las propiedades fisicoquímicas de él, por lo que mediante un análisis con expertos, se planteó un diseño factorial 2^2, quedando de la siguiente manera:

Tabla 1: Diseño de experimento para la etapa de carbonización y activación.

Factor	Carbonización		Activación	
	$Nivel_1$	$Nivel_2$	$Nivel_1$	$Nivel_2$
T(°C)	400	600	700	900
t(min)	60	120	60	120

T: temperatura, t: tiempo.

De acuerdo con el diseño mostrado en la Tabla 1, se utilizó para la etapa de carbonización una mezcla de proporciones 100:0, 0:100, 80:20 y 50:50 de coco-bagazo respectivamente, mientras que para la etapa de activación se utilizaron las mezclas seleccionadas en la etapa de carbonización, usando como variable de respuesta el porcentaje de carbono fijo y el índice de azul de metileno para la etapa de carbonización y activación, respectivamente, realizándolo de acuerdo a las Normas COVENIN [5][6][7][8] y la Norma Técnica Colombia NTC 4467 [14].

A partir de estos datos se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para así conocer cuál de las variables en estudio influyen estadísticamente sobre la variable de respuesta, y con esto se definieron las condiciones óptimas de operación.

3.1. *Caracterización del carbón activado producido.*

Al carbón activado producido bajo las condiciones de operación definidas, se le determinó el número de yodo, densidad aparente y pH, realizadas de acuerdo a la Norma Técnica Colombiana NTC 4467 [14], posteriormente estos valores fueron comparados con los establecidos por las Normas ASTM [15][16][17][18] para definir el campo de utilización del carbón activado.

3.2. *Dimensionamiento los principales equipos requeridos para el proceso de producción de carbón activado.*

Se inició por investigar la oferta y demanda del carbón activado, a partir de esto se realizó la proyección del mercado actual (demanda) y se estableció el mercado objetivo, se obtuvo la proyección de la producción dentro de 10 años para definir la capacidad instalada, y con este valor se realizaron balances de masas y energía, así mismo mediante las ecuaciones de diseño se procedió a calcular los parámetros necesarios para cada uno de los equipos que conforman el proceso.

4. Análisis y discusión de resultados

4.1. *Caracterización de la materia prima en estudio.*

Las propiedades fisicoquímicas de los precursores en estudio calculadas experimentalmente se muestran en la Tabla 2, como se observa el porcentaje de humedad de ambos precursores es relativamente alta, lo que indica que se debe llevar un buen proceso térmico. Por otra parte se observa según la Tabla 2 que el bagazo de caña de azúcar tiene mayor contenido de material volátil, contenido de cenizas y porcentaje de carbono fijo en comparación del endocarpio de coco, lo que significa que el bagazo tiene mayor contenido de compuestos como agua, monóxido de carbono, sulfuros, metanos, materia inorgánica y material no volátil en su estructura [12].

Tabla 2: Propiedades fisicoquímicas de las materias prima.

Propiedad	B	C
Humedad % (H ± 0,002)	21,000	84,130
Materia volátil % (MV ±ΔMV)	71,65 ± 0,03	15,57 ± 0,02
Contenido de cenizas (Cenz ±ΔCenz) %	0,391783 ± 0,000 004	0,241851 ± 0,000 002
Carbono fijo (CF ±ΔCF) %	6,96 ± 0,05	0,086 ± 0,002

B: bagazo de caña de azúcar, C: endocarpio de coco.

4.2. *Selección de la tecnología a utilizar.*

Al evaluar las diferentes tecnologías disponibles para la etapa de secado, como lo son el secador rotatorio, el secador de circulación directa y el secador de tambor, se encontró que el equipo más adecuado es el Secador Rotatorio, como se observa en la Tabla 3, puesto que posee una alta disponibilidad en el mercado, tiene el mejor costo entre las opciones estudiadas y funciona bien con la materia prima requerida en este proceso.

Tabla 3: Matriz de puntuación del equipo de secado previo.

Factor	%	S_R	P_{SR}	S_D	P_{SD}	T	P_T
Disponibilidad	20	10	200	1	20	10	200
Costo inicial	25	10	250	1	25	5	125
Eficiencia con la MP	25	8	200	5	125	8	200
Consumo de servicios	15	8	120	5	75	7	105
Mano de obra	15	7	105	3	45	5	75
Total $\sum$	100	-	875	-	290	-	705

SR: secador rotatorio; *SD*: secador de circulación directa;
T: secador de tambor; P_i: ponderación del equipo.

Con respecto a la etapa de molienda, entre las tecnologías usadas para producir carbón activado se encuentran: trituradora de rodillos derivados, molino de bolas y molino de martillos, se determinó mediante el análisis de la matriz de puntuación, que el equipo más adecuado es el molino de martillo, de acuerdo con la Tabla 4, puesto que este equipo posee mayor eficiencia al moler la materia prima en estudio (prueba realizada a escala piloto).

Por último, el equipo más adecuado para la etapa de secado/carbonización/activación, es el horno

Tabla 4: Matriz de puntuación del equipo de molienda.

Factor	%	T	P_T	MB	P_{MB}	M	P_M
Disponibilidad	20	4	80	6	120	8	160
Costo inicial	25	2	50	5	125	6	150
Eficiencia con la MP	25	4	100	6	150	9	225
Uso de equipos	15	5	75	10	150	9	135
Mano de obra	15	3	45	8	120	6	90
Total $\sum$	100	-	309	-	665	-	760

TR: trituradora de rodillos derivados; MB: molino de bolas; M: molino de martillos, P_i: ponderación del equipo.

rotatorio entre las tecnologías en estudio (reactor de lecho fluidizado, reactor de lecho fijo y horno rotatorio) tal como se aprecia en la Tabla 5, debido a que este cuenta con una alta versatilidad y bajo costo, haciéndolo atractivo para ser usado en este proyecto.

Tabla 5: Matriz de selección para el equipo del secado, carbonización y activación.

Factor	%	RF	P_{RF}	LF	P_{LF}	H	P_H
Disponibilidad	10	7	70	5	50	9	90
Costo inicial	20	4	80	4	80	6	120
Transmisión de calor	20	8	160	7	140	8	160
Pérdida de presión	20	6	120	4	80	8	160
Uso de equipos	10	8	80	5	50	5	50
Contacto entre fases	15	8	120	5	75	7	105
Mano de obra	5	2	10	2	10	6	30
Total $\sum$	100	-	309	-	665	-	760

RF: reactor de lecho fluidizado; RL: reactor de lecho fijo; H: horno rotatorio; P_i: ponderación del equipo.

4.3. Diseño del experimento de mezclas.

Para el diseño de experimento se consideró que: (a) los factores son fijos, (b) los diseños son totalmente aleatorizados y (c) se satisfacen los supuestos de normalidad, por lo que a continuación se muestran los resultados

4.3.1. Carbonización

A partir de los datos mostrados en la Tabla 6, se realizó un análisis de varianza, para conocer si las variables en estudio (temperatura y tiempo de residencia) influyen estadísticamente en la variable de respuesta (porcentaje de carbono fijo). Por lo que al procesar los datos en el software Statgraphics18 y asumiendo un nivel de significancia $\alpha = 0,05$; se obtienen los diagramas reflejados en la Figura 1.

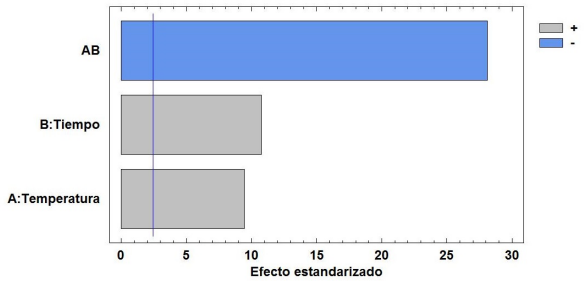
Tabla 6: Porcentaje de carbono fijo a las diferentes condiciones de operación, etapa de carbonización.

Factor		Porcentaje de carbono fijo promedio(%CF ± 0,3) [%]			
T (T ± 1) [°C]	t (t ± 0,01) [min]	B	C	$M_{50:50}$	$M_{80:20}$
400	60	4,9	6,3	5,4	18,6
600	60	11,4	19,9	11,8	17,1
400	120	11,6	36,7	12,1	23,3
600	120	8,4	13,3	11,1	18,7

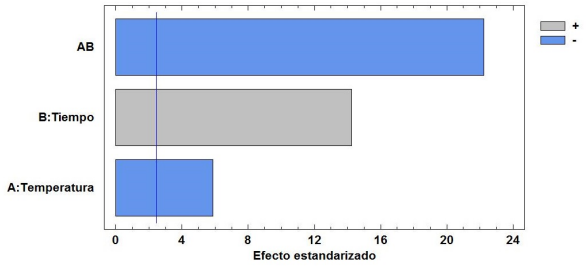
T: temperatura; t: tiempo; B: bagazo de caña de azúcar; C: endocarpio de coco; $M_{50:50}$: mezcla bagazo de caña de azúcar-endocarpio de coco 50:50; $M_{80:20}$: mezcla bagazo de caña de azúcar-endocarpio de coco 80:20.

En la Figura 1 puede apreciarse, para cada uno de los casos en evaluación, que las barras de los efectos estandarizados cruzan la línea de referencia, indicando que estos efectos (temperatura, tiempo de residencia e interacción entre ellas) son estadísticamente significativos sobre la variable de respuesta. Por otra parte, también se puede observar que la interacción entre la temperatura y tiempo de residencia tiene mayor efecto sobre el porcentaje de carbono fijo siguiendo el tiempo de residencia y por último la temperatura.

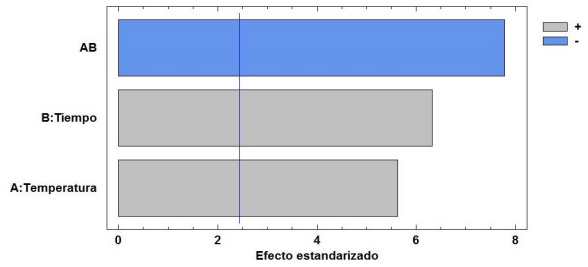
Definiendo la influencia de las variables en estudio sobre la variable de respuesta, en la Figura 2, se muestran las gráficas de efectos principales sobre el porcentaje de carbono fijo, se observa que a una temperatura de 400 °C y tiempo de residencia de 120 min, se tiene un mayor contenido de carbono fijo para cada una de las mezclas en estudio, lo que indica que a estas condiciones de operación se tiene un material carbonizado con mayor contenido de carbono en su estructura, además que al presentar el mismo comportamiento para cada caso, se puede decir que independientemente de la materia prima a utilizar y la proporción usada, a estas condiciones



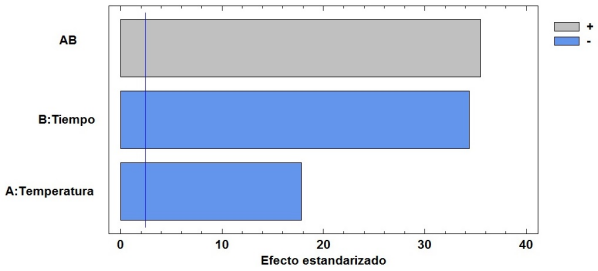
(a) bagazo de caña



(b) endocarpio de coco

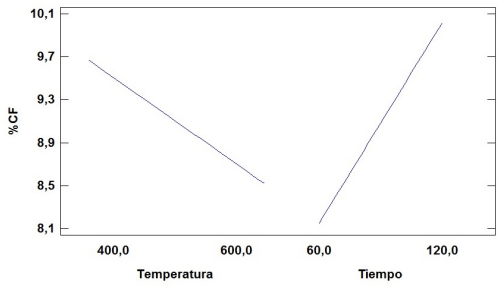


(c) mezcla 50:50

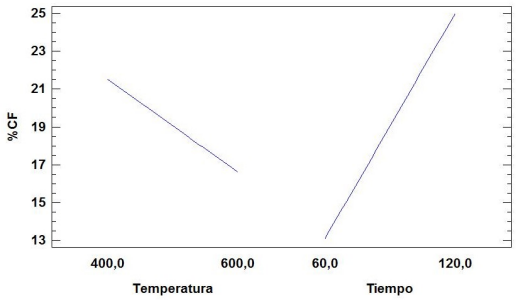


(d) mezcla 80:20

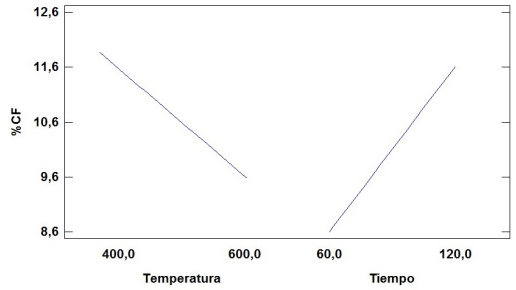
Figura 1: Diagrama de pareto estandarizado del análisis de varianza, etapa de carbonización.



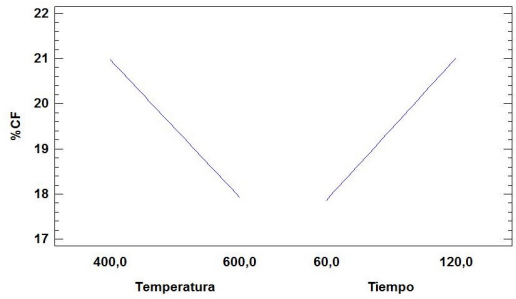
(a) bagazo de caña



(b) endocarpio de coco



(c) mezcla 50:50

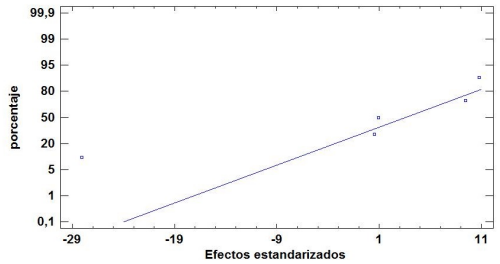


(d) mezcla 80:20

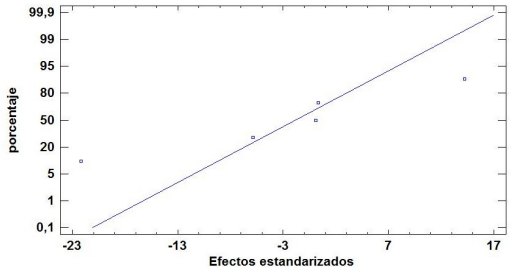
Figura 2: Gráficas de efectos principales, etapa de carbonización.

de operación, se favorece el incremento del carbono fijo.

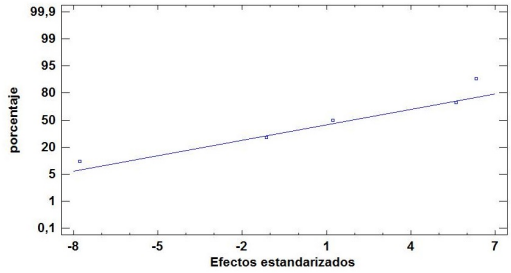
Para comprobar el supuesto de normalidad del experimento, en la Figura 3 se muestra el gráfico de probabilidad normal, donde se puede apreciar una tendencia lineal para cada caso en estudio, lo que esto comprueba el supuesto de normalidad tomado en el diseño de experimento, basándose en lo establecido por Montgomery [11], de acuerdo con los modelos de regresión según las ecuaciones (1), (2), (3) y (4) para el porcentaje de carbono fijo, cuyos resultados se muestran en la Tabla 7.



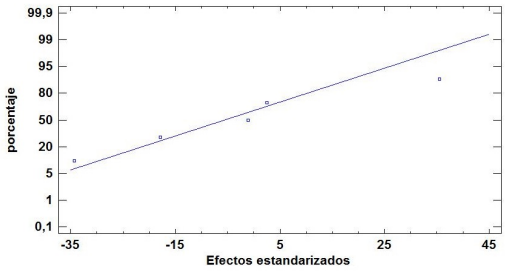
(a) bagazo de caña



(b) endocarpio de coco



(c) mezcla 50:50



(d) mezcla 80:20

Figura 3: Gráfico de probabilidad normal para el porcentaje de carbono fijo, etapa de carbonización

$$\%CF_B = -30 + 0,07T + 0,0365t - 0,00069Tt, \quad (1)$$

$$\%CF_C = -125,8 + 0,254T + 1,74556t - 0,0030Tt, \quad (2)$$

Tabla 7: Coeficientes de la superficie de respuesta de un modelo cuadrático múltiple del porcentaje de carbono fijo, etapa de carbonización.

Precursor	β_0	β_1	β_2	β_3	R^2
Bagazo	-30	0,07	0,0365	-0,0006	0,6227
Coco	-125,8	0,254	1,7455	-0,003	0,9918
$M_{50:50}$	-24,36	0,06	0,2844	-0,0005	0,9328
$M_{80:20}$	11,2	0,007	0,1733	-0,0002	0,8592

$M_{50:50}$: mezcla bagazo de caña de azúcar-endocarpio de coco 50:50; $M_{80:20}$: mezcla bagazo de caña de azúcar-endocarpio de coco 80:20.

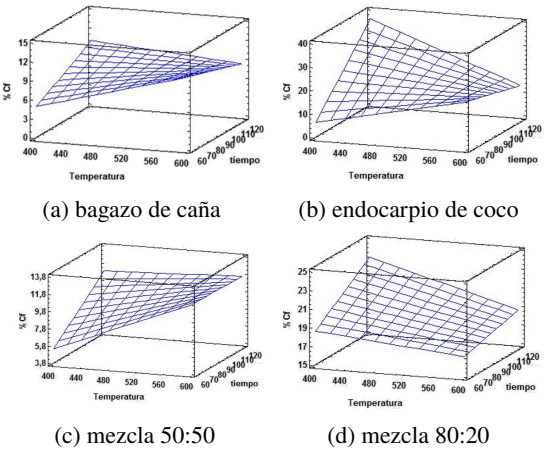
$$\%CF_{50:50} = -24,36 + 0,061T + 0,284t - 0,0004Tt, \quad (3)$$

$$\%CF_{80:20} = 11,2 + 0,007T + 0,1733t - 0,00024Tt, \quad (4)$$

donde:
$\%CF_B$: porcentaje de carbono fijo utilizando bagazo de caña de azúcar, (%).
$\%CF_C$: porcentaje de carbono fijo utilizando endocarpio de coco, (%).
$\%CF_{50:50}$: porcentaje de carbono fijo utilizando una mezcla de bagazo de caña de azúcar y endocarpio de coco 50:50, (%).
$\%CF_{80:20}$: porcentaje de carbono fijo utilizando una mezcla de bagazo de caña de azúcar y endocarpio de coco 80:20, (%).
T: temperatura, (°C).
t: tiempo de residencia, (min).

Al graficar los modelos de regresión, se obtuvieron los gráficos mostrados en la Figura 4, al analizar el comportamiento del porcentaje de carbono fijo se observa que, para una temperatura de 400 °C, se tiene mayor porcentaje de carbono fijo al aumentar el tiempo de residencia, indicando que se descompone la mayor cantidad de material volátil, por lo que se obtiene un material con mayor contenido de carbono. Para una temperatura de 600 °C, se observa que a un mayor tiempo de residencia, el porcentaje de carbono fijo disminuye,

este comportamiento puede ser a consecuencia a que, al tener un mayor tiempo de residencia, no sólo se descompone material volátil, sino también parte de la estructura sólida del carbonizado.



(a) bagazo de caña (b) endocarpio de coco

(c) mezcla 50:50 (d) mezcla 80:20

Figura 4: Superficie de respuesta del porcentaje de carbono fijo del carbón producido a partir de los diferentes casos de producción, etapa de carbonización.

En cada superficie de respuesta, se observa un punto máximo en 400 °C por 120 min mostrado en la Figura 4, indicando que, a éstas condiciones de operación, se obtiene un material carbonizado con un alto contenido de carbono, además que para una mezcla de 100:0, 0:100 y 80:20 de coco-bagazo respectivamente se tiene mayor contendió de carbono fijo a comparación de una mezcla 50:50.

Por lo que todo este análisis estadístico, conlleva a definir que las mejores condiciones de operación para la etapa de carbonización son las mostradas en la Tabla 8.

Tabla 8: Porcentaje de carbono fijo a las diferentes condiciones de operación, etapa de carbonización.

Condiciones de operación para la carbonización	
Temperatura, [°C]	400
Tiempo, [min]	120
Proporción de materia prima	100 % C-0 % B 0 % C-100 % B 80 % C-20 % B

B: bagazo de caña de azúcar; C: endocarpio de coco.

4.3.2. Activación

Una vez realizado el diseño de experimento y procesado los datos obtenidos, se obtuvieron los resultados reportados en la Tabla 9.

Tabla 9: Índice de azul de metileno del carbón activado producido a partir de los diferentes precursores en estudio, etapa de activación.

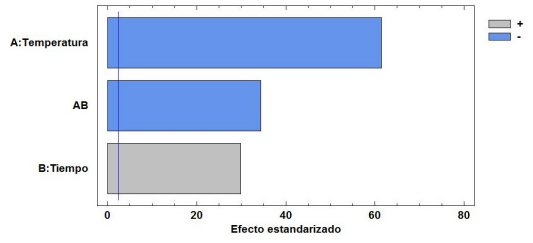
Factor		Índice de azul de metileno prom. $\left(I_{AM_{prom}} \pm 0,3\right)$ [mL/mg]		
T (T±1) [°C]	t (t±0,01) [min]	B	C	$M_{80:20}$
700	60	32,7	38	35,3
900	60	18,7	31,3	23,3
700	120	66	75	68,7
900	120	16,3	21,3	21,3

B: bagazo de caña de azúcar; C: endocarpio de coco. $M_{80:20}$: mezcla bagazo de caña de azúcar-endocarpio de coco 80:20.

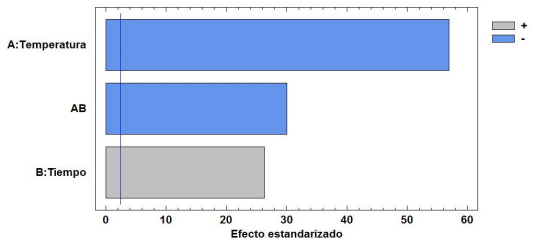
A partir de los resultados mostrados en la Tabla 9, se realizó un análisis de varianza mostrado en la Figura 5, el cual se aprecia que las barras de los efectos estandarizados cruzan a la línea de referencia, lo que indica que la temperatura, el tiempo de residencia y la interacción entre ellas son estadísticamente significativas sobre la variable de respuesta (índice de azul de metileno). Por otra parte, también se observa que la temperatura tiene mayor efecto sobre el índice de azul de metileno en comparación de las otras variables, siguiendo la interacción entre las variables en estudio y por último el tiempo de residencia.

Definiendo la influencia de las variables en estudio sobre la variable de respuesta, en la Figura 6 se muestra los gráficos de efectos principales, en estas se observar que a una temperatura de 700 °C y tiempo de residencia de 120 min, se tiene un mayor índice de azul de metileno en cada uno de los casos, lo que indica que a estas condiciones de operación se tiene mayor adsorción de moléculas de azul de metileno por parte del carbón.

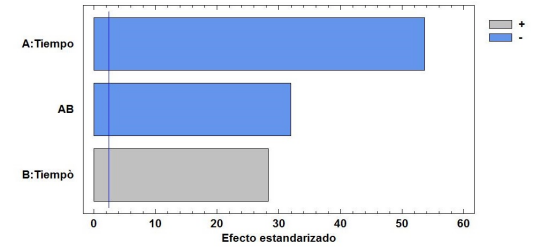
Por otra parte, para comprobar el supuesto de normalidad del diseño de experimento planteado, en la Figura 7, se muestra el gráfico de probabilidad normal para cada caso en estudio. Como se puede



(a) bagazo de caña

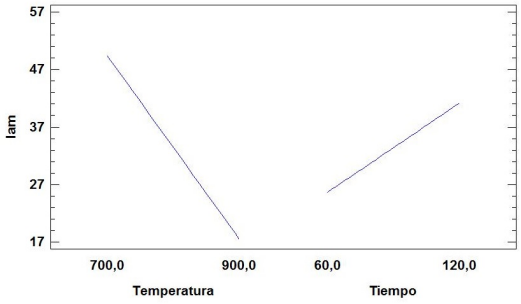


(b) endocarpio de coco

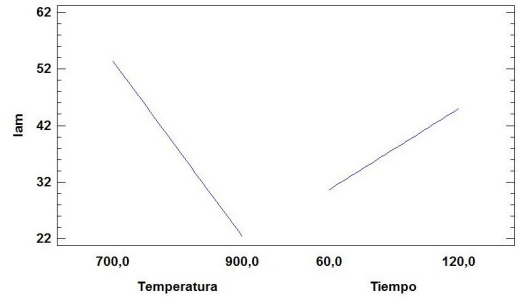


(c) mezcla 80:20

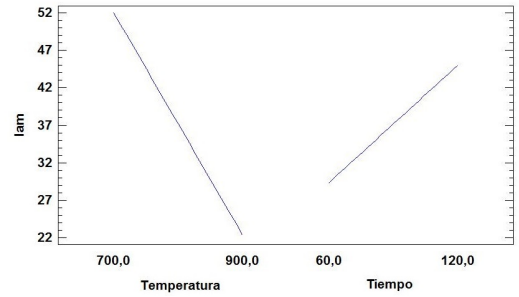
Figura 5: Diagrama de pareto estandarizado del análisis de varianza, etapa de activación.



(a) bagazo de caña



(b) endocarpio de coco



(c) mezcla 80:20

Figura 6: Gráficas de efectos principales, etapa de activación.

apreciar los datos se ajustan a una tendencia lineal, por lo que basándose en lo estipulado por Montgomery [11], el supuesto de distribución normal se cumple.

Comprobada la distribución normal, es de interés representar los datos en un modelo de regresión, por lo que partiendo de un modelo matemático lineal múltiple de acuerdo con la ecuación (5), se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 10.

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \varepsilon \qquad (5)$$

El coeficiente de determinación R^2, como se observa en la Tabla 10, es cercano a uno para cada caso en evaluación; por lo que, basándose en el concepto de este coeficiente, se tiene una alta confiabilidad del modelo de regresión, según las ecuaciones (6), (7) y (8):

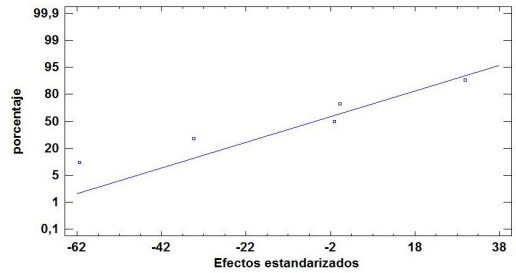
Tabla 10: Coeficientes de la superficie de respuesta de un modelo cuadrático múltiple del índice de azul de metileno, etapa de activación.

Precursor	β_0	β_1	β_2	R^2
Bagazo	137,5	-0,1592	0,2583	0,7966
Coco	133,5	-0,1425	0,2528	0,6848
Mezcla 80:20	132,3	-0,1483	0,2611	0, 7817

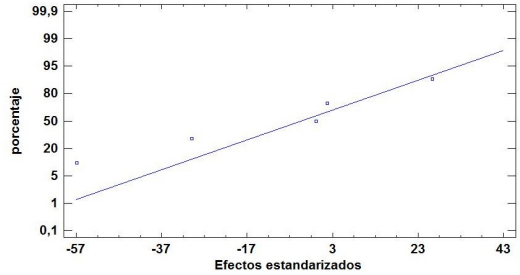
$$\%Iam_B = 137,5 - 0,1592T + 0,2583t \qquad (6)$$

$$\%Iam_C = 133,5 - 0,1425T + 0,2528t \qquad (7)$$

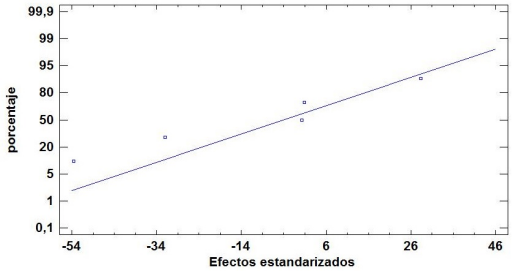
$$\%Iam_{80:20} = 132,3 - 0,1483T + 0,2611t \qquad (8)$$



(a) bagazo de caña



(b) endocarpio de coco

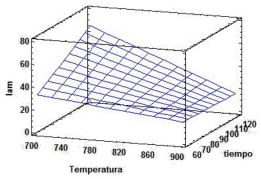


(c) mezcla 80:20

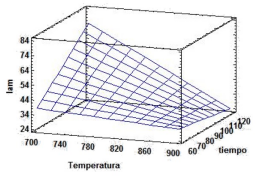
Figura 7: Gráfico de probabilidad normal para el porcentaje de carbono fijo, etapa de activación.

donde:
$\%Iam_B$: índice de azul de metileno de carbón activado producido a partir del bagazo de caña de azúcar.
$\%Iam_C$: índice de azul de metileno de carbón activado producido a partir del endocarpio de coco.
$\%Iam_{80:20}$: índice de azul de metileno de carbón activado producido a partir de una mezcla 80:20 de endocarpio de coco y bagazo de caña de azúcar.

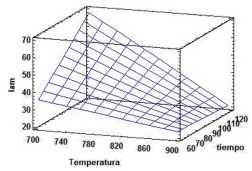
Al graficar los modelos de regresión, se obtienen las superficies de respuesta mostradas en la Figura 8, donde se evidencia que para una temperatura de 700 °C, se tiene mayor índice de azul de metileno al aumentar el tiempo de residencia, este comportamiento es a consecuencia de un mayor tiempo de reacción del vapor de agua con el material carbonizado lo cual aumenta el área superficial, por lo que este puede adsorber una mayor cantidad de moléculas de azul de metileno. Por otra parte, para una temperatura de 900 °C se observa que el índice de azul de metileno disminuye al aumentar el tiempo de residencia, esto puede ser a causa de un alto tiempo de reacción, el material carbonizado sufre daños en su estructura, que además es favorecido por la alta temperatura de reacción.



(a) bagazo de caña



(b) endocarpio de coco



(c) mezcla 80:20

Figura 8: Superficie de respuesta del índice de azul de metileno del carbón activado producido a partir de diferentes precursores, etapa de activación.

Además se puede observar que en cada superficie de respuesta reflejada en la Figura 8, se encuentra un punto máximo en 700 °C por 120 min lo que indica que a estas condiciones de operación, se obtiene una máxima adsorción de moléculas de azul de metileno por parte del carbón activado, para todos los precursores en estudio.

Por lo que todo este análisis estadístico, conlleva a definir que las mejores condiciones de operación para la etapa de activación son las mostradas en la Tabla 11:

4.4. Caracterización del carbón activado producido.

Al procesar los datos de las pruebas fisicoquímicas del carbón activado, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 12 con los parámetros típicos para el carbón activado destinado a tratamiento de aguas según las normas

Tabla 11: Condiciones de operación para la etapa de activación.

Condición	
Temperatura, [°C]	700
Tiempo, [min]	120
Precursor utilizado	100 % C-0 % B 0 % C-100 % B 80 % C-20 % B

B: bagazo de caña de azúcar; C: endocarpio de coco.

ASTM [15, 16, 17, 18], por lo que al analizar los resultados de las propiedades fisicoquímicas de cada precursor en estudio, se observa que éstos se encuentran dentro del rango especificado, por lo que el carbón activado producido a partir del bagazo de caña de azúcar, endocarpio de coco y una mezcla entre ellos de 20 % y 80 % respectivamente, bajo las condiciones de operaciones establecidas, pueden ser utilizado en esta área.

4.5. Dimensionamiento de los principales equipos requeridos para el proceso de producción de carbón activado.

Según las especificaciones del proceso de producción, se consigue el tiempo de cada ciclo, como lo mostrada en la Figura 9:

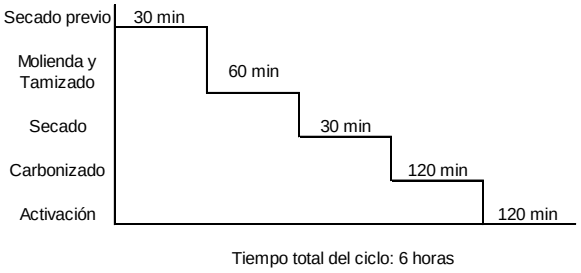


Figura 9: Tiempo de cada ciclo de la línea de producción.

Con la información anterior, y la capacidad instalada seleccionada, se puede calcular el tamaño de cada uno de los lotes a procesar. Con este dato, y con la estructura establecida para el proceso productivo, se obtiene el diagrama de bloque que permitirá realizar los balances de masa necesarios para conseguir la necesidad de materia prima para cada lote, como el mostrado en la Figura 10.

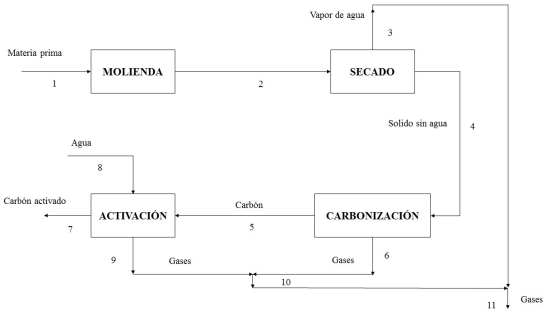


Figura 10: Corrientes de flujo involucradas el proceso de producción de carbón activado.

En la Tabla 13, se puede observar la necesidad de materia prima según cada caso de producción establecido (100 % Bagazo- 100 % Coco- 80 % Coco y 20 % Bagazo), lo que favorece el análisis y dimensionamiento de los equipos establecidos en la selección de la tecnología.

Iniciando con el dimensionamiento de un patio de almacenamiento para el coco que pueda soportar 2 días de producción, se tiene que éste, debe tener una altura de 1,6 m, una longitud de 19 m, un ángulo de apilamiento de 37° asumiendo una base de 5 m.

El diseño y dimensionamiento del horno rotatorio, queda establecido según [19], en el cual se lleva a cabo el proceso de secado, carbonización y activación. El mismo, cuenta con una tolva de alimentación, para el ingreso de la materia prima molida, luego pasa por el sector de secado y carbonización, para, por último, entrar en contacto con la corriente de agua, que al exponerse a las temperaturas internas del horno, se vaporiza y activa al carbón.

Se toman en cuenta las reacciones químicas correspondientes a una combustión completa, con el propósito de garantizar un dimensionamiento que me permita soportar la temperatura máxima a la que puede llegar a exponerse el equipo. Realizando la estequiometria y dejando las ecuaciones pertinentes en función de la cantidad de gas natural que se necesita para la producción establecida, con ayuda de la composición del gas y los contemplados en las reacciones, se tiene que el dimensionamiento del horno corresponde a lo reportado en la Tabla 14. Dichos resultados se

Tabla 12: Condiciones de operación para la etapa de activación.

Prueba	B	C	$M_{80:20}$	Rango	Norma
Número de yodo ($Iy \pm \Delta Iy$) $[mg_{I_2}/mg_C]$	604±47	765±80	685±60	500–1200	ASTM-4607
Humedad (H±0,03) [%]	13,67	14,64	12,58	2–15	ASTM D-2867
pH (pH ± 0,03) $[adim]$	6,94	7,05	7,11	2–11	ASTM D-3838
Densidad aparente ($\rho \pm 0{,}02$) $\left[g/cm^3\right]$	0,55	0,53	0,54	0,26–0,65	ASTM-D-2854

B: bagazo de caña de azúcar; C: endocarpio de coco; $M_{80:20}$: mezcla de bagazo de caña de azúcar y endocarpio de coco 80:20, [%].

Tabla 13: Toneladas por cada lote para cada corriente del proceso de producción.

N° Corriente	Ton/lote de Bagazo	Ton/lote de Coco	Ton/lote de Mezcla
1	14,13	6,71	8,91
2	14,13	6,71	8,91
3	1,28	0,61	0,81
4	12,85	6,1	8,1
5	2,39	6,1	2,19
6	10,46	3,86	5,9
7	1,08	1,08	1,08
8	1,91	1,79	1,76
9	3,23	2,96	2,87
10	13,68	6,82	8,78
11	14,97	7,43	9,59

obtienen con ayuda de un balance de energía que tome en cuenta el calor de combustión, de reacción y latente y sensible correspondiente.

Tabla 14: Especificaciones del horno.

Característica	Valor
Longitud, $[m]$	6,0
Diámetro, $[m]$	1,8
Necesidad de gas natural, $[kgmol/h]$	26,119
Necesidad de agua para la activación, $[kgmol/h]$	55,33
Temperatura de entrada de la materia prima, [°C]	25
Temperatura de salida de la materia prima, [°C]	700
Temperatura de entrada del gas natural, [°C]	25
Temperatura de salida de los gases, [°C]	400

Además del horno rotatorio se contemplaron otros equipos necesarios para la culminación efectiva de la producción de carbón activo, cuya distribución se observa en la Figura 11 y el diagrama de flujo de proceso correspondiente se visualiza en la Figura 12.

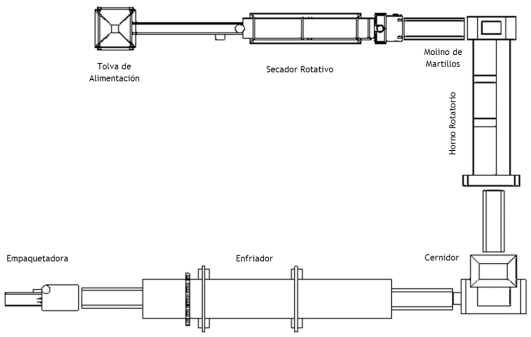


Figura 11: Plano de la línea de producción de carbón activado, vista aérea.

5. Conclusiones

Como resultado del análisis de varianza del diseño de experimento realizado para la etapa de carbonización se encontró, que la temperatura, tiempo de residencia y la interacción entre ellas influyen estadísticamente sobre el porcentaje de carbono fijo (variable de respuesta), además que independientemente del precursor y la proporción de mezcla utilizado, a unas condiciones de operación de 400 ± 1 °C por 120,00 ± 0,01 min, producen un material carbonizado con mejores características. Mientras que en el resultado del análisis de varianza del diseño de experimento

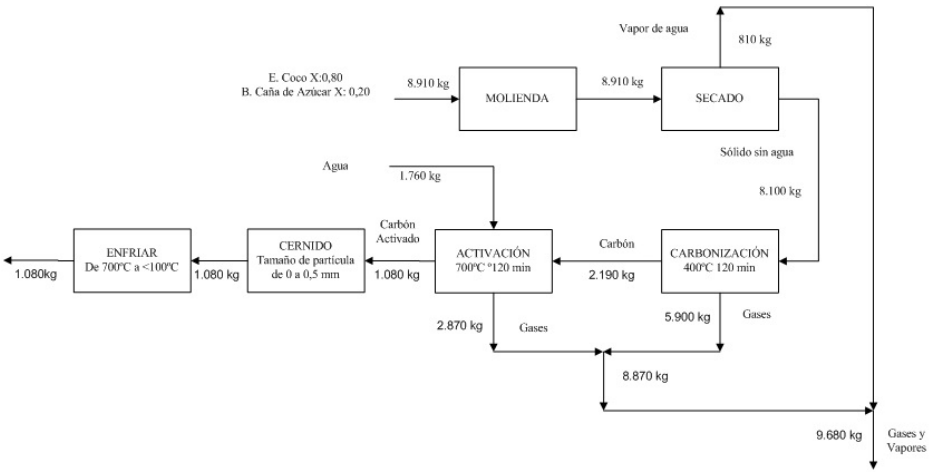


Figura 12: Diagrama de flujo del proceso planteado.

de la etapa de activación, se encontró, que la temperatura, tiempo de residencia y la interacción entre ellas también influyen estadísticamente sobre el índice de azul de metileno (variable de respuesta), obteniéndose que independientemente del precursor y proporción de mezcla utilizado, a unas condiciones de 700 ± 1 °C por 120,00 ± 0,01 min; producen un carbón activado con mejores características, este análisis estadístico definió que la mejor proporción de mezcla entre bagazo de caña de azúcar-endocarpio de coco es 100:0, 0:100 y 20:80 respectivamente, modelándose así el comportamiento del porcentaje de carbono fijo e índice de azul de metileno (variable de respuesta) en función de la temperatura y tiempo de residencia (variable manipulada) con un coeficiente de determinación R^2 cercano a la unidad para cada caso indicando una alta confiabilidad de los modelos de regresión.

Con estas condiciones de operación, se obtuvieron las dimensiones de los principales equipos que conforman el proceso productivo (el secador rotatorio, el molino de martillo y el horno rotativo), que fueron definidos mediante un análisis de matriz de selección, por lo que a estas condiciones se determinó, que se produce un carbón activado que puede ser utilizado para el área de tratamiento de agua residual ya que se encuentran entre el rango de valores establecidas en las normas ASTM.

6. Referencias

[1] M. Bastidas, L. Buelvas, M. Márquez, y K. Rodríguez. Producción de Carbón Activado a partir de Precursores Carbonosos del Departamento del Cesar, Colombia. *Revista de la Universidad Popular del Cesar*, 21(3):88, 2010.

[2] A. Velázquez, E. Bolaños, y Y. Pliego. Optimización de la producción de carbón activado a partir de bambú. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 9(3):359–360, 2010.

[3] L. Donaciano, A. González, M. Gordon, y N. Martin. Obtención de carbón activado a partir de la cascara de coco. *Revista UAM*, 64:39–40, 2007.

[4] J. Barragan. Fabricación y caracterización de carbón activado y de nanoplaquetas de carbón a partir de Guadua angustifolia Kunth para aplicaciones en electrónica. *Revista de la Academia Colombiana*, 39(153):445, 2015.

[5] Norma Venezolana COVENIN 1962-82. *Carbón. Determinación de humedad*. COVENIN, Venezuela, 1980.

[6] Norma Venezolana COVENIN 1647-80. *Carbón. Determinación de materia volátil*. COVENIN, Venezuela, 1980.

[7] Norma Venezolana COVENIN 1646-80. *Carbón. Determinación de contenido de cenizas.* COVENIN, Venezuela, 1980.

[8] Norma Venezolana COVENIN 1709-81. *Carbón, análisis inmediatos y elementales, expresión de resultados en diferentes bases*. COVENIN, Venezuela, 1981.

[9] K.Y. Mathur and D. Slow. *Investigación de operaciones: El arte de toma de decisiones*. Prentice Hall, 1996.

[10] R. Perry and D. Green. *Manual del ingeniero químico*. McGraw Hill. 7^{ma} edición, México, 2001.

[11] D. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley. 2^{da} edición, México, 2004.

[12] L. Agudelo. Estandarización de proceso de producción de carbón activado por activación física a partir de cuesco de palma a escala industrial. Proyecto integral de grado para el título de Ingeniería Química, Fundación Universidad de América, Bogotá D.C, Colombia, 2017.

[13] E.U. Politecnica Universidad de Sevilla. *Manual del carbón activado*. E.U. Politecnica Universidad de Sevilla, España.

[14] Norma Técnica Colombiana 4467. *Producto químicos industriales. Carbón activado. Métodos de ensayo*. Colombia, 1998.

[15] ASTM D2854-09. *Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States, 2009.

[16] ASTM D4607-94 (Reapproved 2006). *Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States, 2006.

[17] ASTM D-3838-80 (Reapproved 1999). *Standard Test Method for pH of Activated Carbon*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States, 1999.

[18] ASTM D2854 - 09(2019). *Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States, 2014.

[19] F. Céliz e I. Forneris. Diseño de una planta de generación de carbón activado obtenido a partir de carozos de aceitunas mediante activación térmica. Proyecto Integrador. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 2018.

An unsupervised approach for improving speech enhancement using wavelet packet transform and adaptive thresholding

Mohammadali Shafieian[a,*], Mojdeh Rahmanian[b]

[a]*School of Electrical and Computer Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran*
[b]*Department of Computer Engineering, Jahrom University, Jahrom, Iran*

Abstract.- In this article is proposed a method for improving speech enhancement techniques that use wavelet packet transform by applying adaptive thresholds on wavelet packet coefficients and using voice activity detection as well as applying spectral subtraction technique. The adaptive thresholds are determined according to the level of noise in the noisy speech signal. Furthermore, principal component analysis method is used as a powerful statistical method and linear transform technique in analyzing wavelet packet coefficients. An advantage of the proposed methods is that unlike other algorithms based on wavelet packet transform in which detection of unvoiced part of speech signal affects the performance of the algorithms considerably, proposed methods don't require any tool to detect voice or unvoiced part of speech signal. The voice activity detection utilized is able to update noise statistics which is beneficial for the colored and non-stationary noises. The proposed methods were evaluated for speech signals containing 30 sentences in NOIZEUS database for 5 different noise types. Simulation results show that using wavelet packet transform combined with adaptive thresholding in our proposed methods outperform similar methods and can significantly enhance the quality of noisy speech for different types of noises. Eventually, evaluation of performance criteria such as SDR, SAR, SIR and SegSNR confirm the ability of the method for speech enhancement.

Keywords: wavelet packet analysis; spectral subtraction; adaptive threshold; speech denoising; voice activity detection.

Una estrategia no supervisada para mejorar el habla utilizando una transformada del paquete wavelet y umbrales adaptativos

Resumen.- En este artículo se proponen métodos para el procesamiento del habla que usan una transformada del paquete wavelet aplicando umbrales adaptativos a sus coeficientes, así como la técnica de sustracción espectral usada para la detección de actividad por voz. Los umbrales adaptativos se determinan de acuerdo con el nivel de ruido en la señal del habla. Además, los principales métodos de análisis de componentes son utilizados por su poder estadístico así como también la técnica de transformación lineal en el análisis de los coeficientes del paquete wavelet. Una ventaja de los métodos propuestos es que a diferencia de otros algoritmos basados en la transformación del paquete wavelet, no requieren ninguna herramienta para detectar la voz o parte no sonora de la señal. La detección de voz utilizada es capaz de actualizar las estadísticas de ruido, lo cual es beneficioso para el ruido de color y no estacionario. Los métodos propuestos fueron evaluados para señales de voz que contienen 30 oraciones en la base de datos NOIZEUS para 5 tipos de ruidos diferentes. Los resultados de la simulación muestran que el uso de la transformación de paquetes wavelet combinado con el umbral adaptativo en los métodos propuestos superan a otros similares y pueden mejorar significativamente la calidad del habla para diferentes tipos de ruidos. Eventualmente, la evaluación de los criterios de desempeño como SDR, SAR, SIR y SegSNR confirman la capacidad del método para mejora del habla.

Palabras clave: análisis del paquete wavelet; sustracción espectral; umbrales adaptativos; supresión de ruido de voz;detección de actividad de voz.

Received: August 28, 2019.
Accepted: October 21, 2019.

1. Introduction

Speech enhancement focuses on improving the quality of speech by utilizing different algorithms. At first, it may seem simple however, its clarity, intelligibility and compatibility with other speech processing algorithms are important issues.

* Correspondence author:
e-mail: shafieian1381@gmail.com (M. Shafieian)

However, note that criteria such as intelligibility and pleasantness are qualitative and can not be measured mathematically. As the background noise is suppressed, the crucial issue is that the speech signal should not harm or garble. Another important issue to be noted is that some algorithms add unnatural twisted noise to speech signal which sounds more uncomfortable than quiet natural background noise.

However, if the goal of speech enhancement algorithm is that the speech signal is driven for example to a speech recognizer not to be listened by humans, so the comfortless of the speech signal is not an important issue. Thus, keeping the background noise in a low level is crucial. The speech signal for which the background noise is suppressed may be used in many applications, i.e. one apparent application is using telephone in a noisy environment such as streets, car and factories or sending speech from the cockpit of an aircraft to the ground or to the cabin. Moreover, enhancing speech for coding and recognition purposes is also a good idea. Furthermore, enhanced speech is able to be compressed in fewer number of bits than non-enhanced speech [1, 2, 3].

Typically, the algorithms for speech denoising or speech enhancement can be classified in four general classes which are spectral subtraction algorithms, wavelet transform, subspace algorithms and the algorithms based on statistical model of the speech signal [4].

In order to remove noise from speech signal, the frequency spectrum of the signal can be modified so that background noise will be removed from speech signal or suppressed after recovering the signal in time domain. To do so, first speech signal should be transformed to frequency domain by using a transform such as Fourier transform, then required modifications should be applied on the frequency spectrum of the signal in such a way that noise will be suppressed. One of well-known approaches for this purpose is Spectral subtraction of power spectrum [5] as well as applying Wiener filter on the spectrum.

While these methods had been successful and their implementation are very simple, they have some challenges too. One of deficiencies of these approaches is the distortion caused on the desired signal by using them. Different algorithms have been proposed to overcome this phenomenon which consist of perceptually motivated techniques [6] and human auditory system aspects [7]; however, it is not clear how much they are optimal in the concept of linear estimation [4]. Another disadvantage of them is creation a type of artificial background noise which has been known as music noise. Furthermore, due to nature of Fourier transform and nonstationary nature of speech signal, spectral subtraction and filtering should be applied on the windowed spectrum with finite length, so in general a window with small size leads to limitation in resolution of frequency spectrum of speech signal, thus the performance of spectrum modification or filtering will be degraded [8].

The algorithms that are based on statistical models are used most common for speech enhancement [4]. To recover coefficients of transform in clean speech or their magnitudes, they are modeled by a problem known as Bayesian estimation in which statistics of speech and noise are known. Thus, under different assumptions for distributions of speech signal and noise, many estimators can be derived. Weiner filter algorithms are demonstrated as optimal filters in estimating noisy spectrum of the signal by minimizing Mean Square Error (MSE) [4, 9]. Minimum Mean Square Error (MMSE) estimator is utilized for evaluating the magnitude of short-time spectral amplitude (STSA) according to a priori signal-to-noise ratio (SNR) estimation and Gaussian statistics [10].

Other methods for speech enhancement are using wavelet transform. The most advantage of wavelet transform is utilizing time windows with variable lengths for various frequency bands. Thus, using wavelet transform allows us to achieve high frequency resolution in lower frequency bands while maintaining accuracy in time resolutions. Thus, wavelet transform has not the limitation of using window with finite length in Fourier transform.

The most useful method for speech enhancement by using wavelet transform is applying threshold on wavelet transform coefficients. This approach acts on this fact that in speech signals, like many other

signals, the concentration of energy is on a few numbers of wavelet coefficients. These coefficients are greater than other wavelet coefficients for the signal itself or wavelet coefficients of any signal especially noise in which the energy is spread on many numbers of coefficients. So, by setting smaller coefficients equal to zero, it is possible to limit the noise as well as preserving vital information in the original signal.

According to this feature, wavelet coefficients of the signal are compared with a threshold and the coefficients which are smaller than the threshold set to zero. This process can be considered as applying filter on wavelet coefficients too. In addition to directly removing noise wavelet coefficients, thresholding methods have been utilized for estimating frequency spectrum of speech signal too [11, 12, 13]. The procedures based on adaptive wavelet thresholding are proposed in [13] and considered as universal threshold. A strategy known as Stein's Unbiased Risk Estimate (SURE) is explained in [14], Bayes Shrink in which a Bayesian estimate is exploited detailed in [15]. The main disadvantage of the wavelet transform is the limited number of frequency bands. Furthermore, it has proven that the unvoiced frames in noisy speech may be a challenging issue in the sense of wavelet shrinking.

In [16], a new wavelet thresholding method for speech enhancement is introduced in which adaptive thresholding on wavelet coefficients and modified thresholding functions are proposed for improvement the performance of speech enhancement as well as the accuracy of automatic speech recognition. In the proposed speech enhancement system, a new voice activity detector (VAD) was represented to update noise statistics in the situations of facing to colored and non-stationary noises. In our propose methods we have utilized the solution proposed in [16].

The algorithms based on speech subspace project the noisy speech segments of the speech signal onto orthogonal subspaces. The speech subspace is composed of the vectors with high-energy in the basis of segment's principal component (PC). The first algorithm based on speech subspace was presented in [17] where the authors used the Singular Value Decomposition (SVD) technique for eliminating the noise subspace in order to achieve speech denoising. Thus, in Ephraim [18] have used the fast Fourier transform (FFT) for approximating PC basis. In these methods the "musical noise" artifacts have removed, on the other hand, the subspace approach improves perceived speech quality but does not increase speech clarity.

A famous method represented in [19] digitalize the noise and clean speech covariance matrices jointly which leads to the optimal estimators. Unfortunately, a challenging task for the approaches based on speech is their efficient implementation with an optimal choice of parameters especially when facing colored and babble noise. To deal with this constraint, many solutions based on the speech separation have been presented such as K-SVD, for enhancing the perceptual clarity of the speech signal which is degraded by additive background noise [20] and nonnegative matrix factorization (NMF) [21, 22].

However, these solutions always have requirements such as prior training in supervised separation, experimental parameters, or special features. Consequently, some researchers have been studying on using principal component analysis (PCA) in which the goal is to find a set of orthogonal factors to describe the observations variance and track the new factors to determine the essential features without need to prior training.

Utilizing *PCA* for speech enhancement has a widespread use as a classical multivariate tool for speech processing [4, 23]. For speech separation, classical PCA is extended robustly by generalizing an eigenvalue decomposition for a pair of covariance matrices which is introduced in [24]. This can be used for speech denoising [25], speech identification [26], and speech recognition [27].

In [4], a speech enhancement method for a single-channel speech is proposed which combines the wavelet packet transform and an improved version of the principal component analysis (PCA), so that the capability of PCA for de-correlating the coefficients in which a linear relationship is extracted, accompanied with deriving feature vectors from wavelet packet analysis for speech

enhancement.

Consequently, the enhanced speech achieved by the inverse wavelet packet transform is decomposed into three subspaces. Our proposed methods are very close to the method introduced in [4], but the contribution of our methods is applying adaptive thresholding on wavelet packet coefficients and using voice activity detection as well as applying spectral subtraction technique which has not been utilized simultaneously by other researchers. Simulation results show that our proposed methods outperform the method introduced in [4].

In this paper, is introduced a method for improving speech enhancement methods that use wavelet packet transform by applying adaptive thresholds on the coefficients.

The remainder of this paper is organized as follows: in section 2 wavelet packet transform have been discussed. Different thresholds that used in our proposed methods such as soft and hard thresholds, adaptive threshold and Minimum Description Length (MDL) thresholding are investigated in section 3; in section 4 principal component analysis (PCA) technique has been discussed. It is followed by explaining Improved PCA (IPCA) by details in section 5 which is proposed in [4]; in section 6, Spectral Subtraction (SS) technique is introduced. Proposed methods are presented in section 7 and simulation results as well as comparison between proposed methods and other methods are shown in section 8. Finally, it is followed by conclusion in section 9.

2. Wavelet packet transform

In Fourier transform a fixed resolution is used so that we can not have an accurate time-frequency representation of the signal, i.e. it is not possible to determine which frequencies are presented in each time samples, however it is possible to determine which frequency band has been exist in each time interval. This is directly related to concept of resolution. Although the challenges for resolution of time and frequency is a result of a physical phenomenon and does not depend on type of transform, but an alternative approach for signals analysis can be utilized which is called multi-resolution analysis. The concept of multi-resolution analysis is the basis of wavelet transform [28].

Wavelet Packet Transform (WPT) is a generalization of decomposing process that provides various facilities for signal analysis. In wavelet Transform (WT) analysis, the signal is decomposed to approximation and detail subbands. This approximation subband then is decomposed to second level of approximation and detail subbands and this process continues [16]. However, in wavelet packet analysis, detail subbands may be decomposed too. Figure 1 illustrates a four-level decomposed tree for wavelet packet transform and Figure 2 represents spectral features for three-level decomposition tree.

Wavelet packets are constructed from wavelet decomposition tree which is able to represent desired frequency resolution. Mathematical basis for wavelet packets was first established by Coifman and Wickerhauser in 1992. The main advantage of wavelet packet transform is its comprehensiveness in matching of the transform to a signal regardless of its statistical properties i.e. wavelet packet tree provides much more basis than wavelet transform so that it can provide more proper representation for the signal.

The sub-tree with best basis for representation of the signal is called wavelet packet tree with optimal basis. Criteria and methods for selection of tree with optimal basis is investigated in [29].

Thus, in methods based on wavelet packet transform for denoising, much more steps are required than denoising methods based on discrete wavelet transform, i.e. more steps means more computations in achieving the tree with optimal basis. After construction of best tree, thresholding should be applied to coefficients so that reconstruction of the signal should be done based on these modified coefficients in each node of the tree [30].

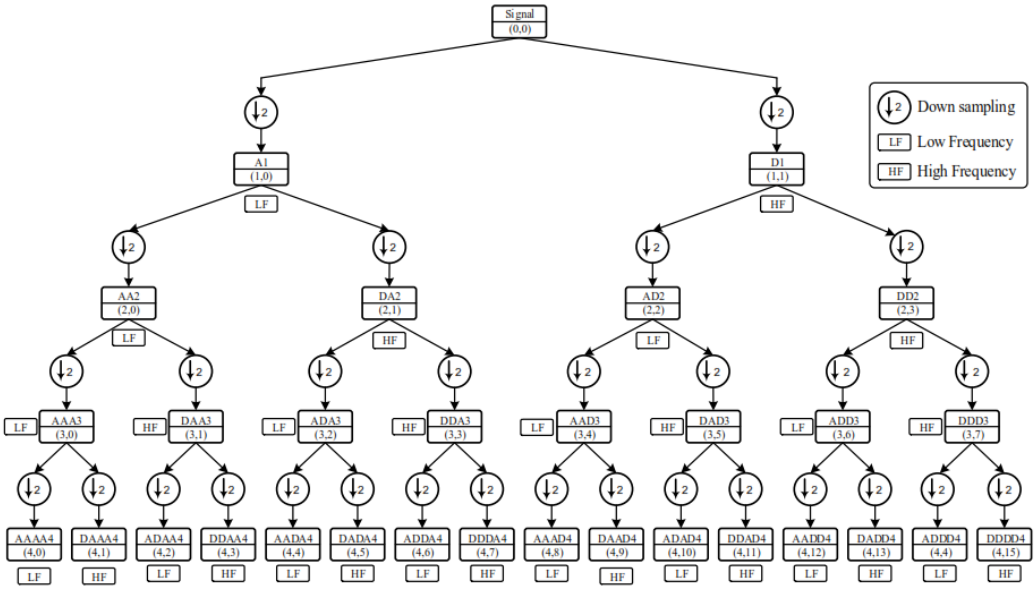


Figure 1: A four-level decomposition tree for wavelet packet transform.

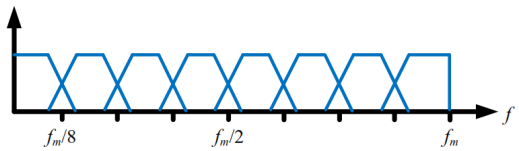


Figure 2: Spectral features for three-level decomposition tree.

3. Thresholding

3.1. *Denoising by hard and soft thresholding on wavelet packet coefficients*

Denoising by applying threshold on wavelet coefficients is according to this fact that in most signals such as speech, concentration of energy occurs mostly in a small number of wavelet dimensions [31]. These coefficients are relatively large compared to other dimensions or to any other signal specially noise in which the energy has a wide spectrum over a large number of coefficients. Thus, by setting smaller coefficients equal to zero, denoising can be achieved nearly optimally while important information of the original signal will be preserved [31]. The main algorithm for denoising can be summarized as follows:

Suppose that s is a clean speech signal with finite length and y is a noisy speech signal which is corrupted by a white Gaussian noise with variance σ^2, represented by equation (1):

$$y = s + noise \tag{1}$$

If W is assumed to be wavelet transform matrix, so in wavelet domain, equation (1) can be written as equation (2):

$$Y = S + NOISE \tag{2}$$

in which, $Y = W{\cdot}y$, $S = W{\cdot}s$ and $NOISE = W{\cdot}noise$. Thus, wavelet coefficients for estimated speech signal $\widehat{S}$ can be achieved from wavelet coefficients of noisy speech signal, according to equation (3):

$$\widehat{S} = \mathrm{THR}\,(Y, T) \tag{3}$$

in which, $THR\,(\cdot,\cdot)$ denotes thresholding function and T is assumed a scalar value as the threshold. Standard thresholding functions which are used in the methods based on wavelet are soft and hard thresholding functions which are determined using equation (4) and (5), respectively.

$$THR_H\,(Y,T) = \begin{cases} Y & |Y| \geq T \\ 0 & |Y| < T \end{cases} \tag{4}$$

$$THR_S(Y,T) = \begin{cases} \text{sign}(Y)(|Y| - T) & |Y| \geq T \\ 0 & |Y| < T \end{cases} \quad (5)$$

Furthermore, some other functions for thresholding are introduced in [31, 32]. The appropriate value for threshold can be defined by many methods. A threshold called universal threshold is proposed by Donoho in [12] for Fast Wavelet Transform (FWT) which can be defined by equation (6):

$$T = \widehat{\sigma}\sqrt{2\ln(N)}, \quad (6)$$

and for wavelet packet transform, the value for the threshold can be determined by equation (7):

$$T = \widehat{\sigma}\sqrt{2\ln(N\log_2(N))}, \quad (7)$$

in which, N is assumed as the length of noisy signal, Y, and $\widehat{\sigma}$ is standard deviation for additive white Gaussian noise with zero mean that is estimated by Donoho and Johnston according equation (8) [33]:

$$\widehat{\sigma} = \frac{MAD}{0{,}6745} = \frac{Median(|c|)}{0{,}6745}, \quad (8)$$

in which, c is the sequence of coefficients for wavelet transform of the noise and MAD is the median absolute deviation. When facing with correlated noise, a level dependent threshold was represented by Johnston and Silverman [34] using equation (9):

$$T_j = \widehat{\sigma}_j\sqrt{2\ln(N_j)}, \quad (9)$$

in which N_j is the number of samples in the scale j and $\widehat{\sigma} = MAD_j/0{,}6745$ in which MAD_j denotes the median absolute deviation estimated on the scale j.

3.2. *Denoising by applying adaptive threshold on wavelet packet coefficients*

Basic thresholding on wavelet coefficients that is discussed in previous section has some defects which occurs when facing to a noisy speech signal corrupted by real-life noises. This challenge has two aspects. First, in basic method it is assumed that the noise has a white spectrum. However, in most practical systems we are faced with colored noises and white noise does not exist in the real environment. Thus, the basic wavelet shrinkage function does not lead to a good speech quality and it is not able to remove the non-stationary noises [16].

Another challenge is the shrinkage of the segments of the speech signal that do not contain speech components and considered as unvoiced speech and contain many components of the signal that are called as noise-like speech. This results in degradation of the quality in the enhanced speech. Furthermore, using a single threshold for all wavelet packet bands is not suitable and utilizing classic thresholding functions such as Hard and Soft thresholding functions often leads to time-frequency discontinuities. Therefore, in [16] some modifications is proposed to solve these problems. Block diagram of this proposed system is illustrated in Figure 3.

According to Figure 3, wavelet packet transform is applied to each input frame and the coefficients are processed for Denoising. Finally, the inverse wavelet packet transform (IWPT) is applied to achieve the enhanced speech. Basic blocks of the processing part of this diagram is described in [16] completely.

In the block diagram shown in Figure 3, a modified version of the hard thresholding function is used for thresholding function instead of standard form of thresholding function in which the wavelet coefficients lower than the threshold value set to zero which leads to time–frequency discontinuities in the spectrum of enhanced speech. Thus, a nonlinear function is applied to the threshold value. The proposed thresholding function is defined by equation (10) [16]:

$$THR(Y,T_{j,k}) = \begin{cases} Y & |Y| \geq T_{j,k} \\ sign(Y)\cdot\dfrac{|Y|^{\gamma}}{T_{j,k}^{\gamma-1}} & |Y| < T_{j,k} \end{cases} \quad (10)$$

in which, $T_{j,k}$ is adaptive node-dependent threshold value defined in [16] and Y is noisy speech signal.

Voice activity detector allows discrimination between the speech and the non-speech parts of

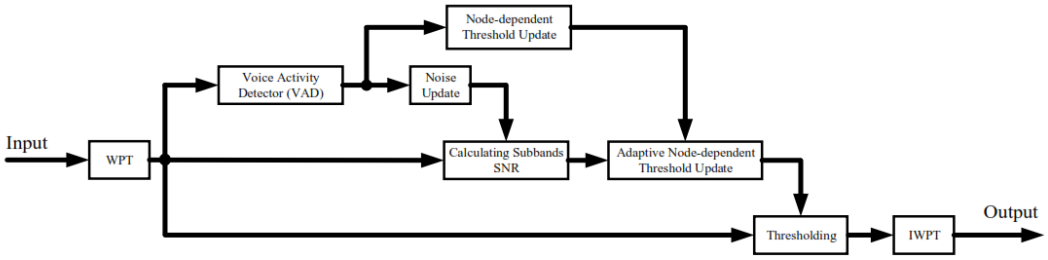


Figure 3: Block diagram for thresholding proposed in [16].

signal. So, VAD should be robust to the noisy background [16]. The proposed VAD algorithm in [16] is based on the energy of wavelet packets. For convenience, the first input frame is assumed silence frame. Note that, if this assumption does not hold, the detector will converge slower and also misclassify a few frames. The VAD algorithm is described by details in [16].

3.3. MDL Tresholding

When we face to data which result from finite number of observations, making decision for selecting among them leads to a problem called model selection. This problem is one of the most important problems in the field of statistical deduction. Minimum Description Length (MDL) method is one of deduction methods which relatively new and provides a general solution for model selection problem.

MDL method is based on the viewpoint that any regularity in data can be used for data compression so that, data can be described by fewer number of samples rather than what is needed for describing real data. Thus, more regulations in data leads to much more compression. According to what is mentioned above, by assuming the concept of learning equal to the concept of finding regularities in data, it may be concluded that as the data can be compressed more, so much more learning is accomplished from the data. MDL method defines that for hypotheses, H, and data sets D, we try to find a hypothesis or a set of hypotheses in H which is able to compress data sets D as much as possible [35].

For selecting coefficients of a transform like wavelet transform or wavelet packet transform, MDL method can also be used so that by finding regularities in coefficient's sets, compression of coefficients can be accomplished [36]. MDL criterion to select coefficients was developed by Rissanen in [37] and is utilized independently by Saito [38] and Pesquet [39] for enhancement of a speech signal in additive white noise. MDL criterion is an informatics and theoretical criterion which is used in many applications for estimating the order of parametric models [36]. Primary observations show that MDL method acts well in situation that signals are added by additive white Gaussian noise. However, limiting MDL algorithm to reduction of white noise, restricts its appropriateness in many practical applications [36].

4. Principal component analysis (PCA)

Principal Component Analysis (PCA) is a powerful statistical method and also is an advantageous linear transform technique for data analysis which can be used in various fields such as feature extraction, data compression and redundancy removal. Furthermore, it is a useful technique for pattern recognition in data. This method acts such that similarities and differences in the data can be determined. In fact, principal component analysis is a method to determine correlations between data variables. If the data have high correlation like MRI images, principal component analysis can be utilized as a powerful tool to transform data representation domain to features domain. PCA is classified as an unsupervised method and consists of eigenvalue decomposition for covariance matrix [40, 41].

In many applications in which matrix is used, matrices can be summarized to smaller matrices

with lower dimensions that are very similar to original matrix in some cases. These smaller sized matrices are called narrow matrices that have only a small number of rows or a small number of columns, and therefore can be used much more efficiently than can the original matrix with large size. The procedure of finding these narrow matrices is called dimensionality reduction [42].

In classification applications the data which contain information are considered as inputs of decision system. Ideally there should be no need for selection or feature extraction process as a separate process so the classification system should be able to use necessary data and eliminate irrelevant data. However, there are some reasons for applying dimensionality reduction as a separate process [40] such as achieving to lower usage of memory space and lower computations, more robustness for data sets with simpler models, possibility of knowledge extraction from data and providing visual display and analysis for the data with lower dimensions.

5. Improved PCA (IPCA)

In the context of Improved PCA (IPCA) which is introduced in [4], the obtained eigenspace is decomposed to three subspaces in order to achieve the most reduction of noise and to guarantee minimum distortion in the signal. In this method, FFT is applied on noisy signal and its spectrum is calculated to obtain X' matrix. The FFT of the signal $x'(t)$ can be given by equation (11):

$$X'(i,n) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x'(k)\, w(i-k)\, e^{-j2\pi kn/L_f}, \quad (11)$$

where i denotes the index of the time-frame, n denotes the index of the discrete frequency, $w(i)$ is a window function for analysis, and L_f is the frequency analysis length. The spectrum magnitude $\left|X^{'}(i,n)\right|$ of speech signal should be smoothen at each frame in the frequency domain, then these frames are accumulated as column vectors to achieve the matrix representation as X'.

Consequently, proposed improved principal component analysis (IPCA) technique in [4] is applied to obtain three matrices such as Sparse (S), Remainder (Re) and Low rank (Lo) matrices from the matrix X'. Partition to these subspaces is based on the hypothesis that the noise spectrum always represents an iterative pattern and has a limited variation whereas the speech signal has more alteration and is relatively sparse within the noise. So, the new formulation for IPCA in the frequency domain can be described by the equation (12) [4]:

$$X' = S + Re + Lo, \quad (12)$$

where, X' is the input coefficients matrix, S, Re and Lo denote to sparse matrix, remainder matrix and low-rank matrix respectively. Since the sparse matrix S represents the matrix for speech structure and low-rank matrix Lo denotes the structure of noise matrix, so the goal is to recover these two matrices from the input matrix under the disturbance of the remainder matrix Re in which the distribution of inputs is zero-mean Gaussian distribution. Thus, the background noise is can be denoted as the sum of the remainder and the low-rank components. To model the noise alterations, the remainder noise matrix is applied whereas the low-rank matrix is exploited to describe the stable statistics of noise. This assumption leads to more improvement. Now, to solve the following convex optimization problem, the algorithm proposed in [43] is utilized the equation (13):

$$min \left\|X' - S - Lo\right\|_* + \alpha \left\|S\right\|_1, \quad (13)$$

where, $\|\ \ \|_*$ denotes the nuclear norm of Lo, where $\|Lo\|_*$ is defined as the sum of the singular values in Lo and indicates minimizing the rank of Lo.

The sparsity of S can be measured by the L1-norm $\|\ \ \|_1$, that represents the summation of absolute value of elements in the matrix. A trade-off between the sparsity of S, and the rank of Lo can be represented by $\alpha = 1/\sqrt{max(m1, m2)}$. Finally, by applying the Inexact Augmented Lagrange Multiplier (IALM) in [44], the enhanced matrix can be obtained by equation (14) [4]:

$$\begin{cases} X' = S + Re + Lo \\ g\left(S, Lo\right) = Re = X' - S - Lo \end{cases} \quad (14)$$

The remainder matrix Re in terms of the sparse and low components are described by the function g. As a result, the IALM function is given by equation (15) in [4]:

$$\begin{aligned} I\left(S, Lo, Re, \beta\right) = & \left\|Lo\right\|_* - \alpha \left\|S\right\|_1 \\ & + \left\langle X'.Re \right\rangle \\ & + \frac{\beta}{2} \left\|X' - S - Lo\right\|_F^2 \end{aligned} \quad (15)$$

where $I(\quad)$ is the IALM function, and β is a positive scalar. Then, the best solution of improved PCA is (S^*, Lo^*, Re^*) of $\left(S_i^*, Lo_i^*, Re_i^*\right)$ and the convergence rate is at least $O\left(\beta_i^{-1}\right)$. It is obvious that proper selection of β_i is necessary to obtain a minimum number of SVD. So, the sub-problem $\left(S_{i+1}^*, Lo_{i+1}^*, Re_{i+1}^*\right) = \underset{Lo,S,Re}{argmin} I\left(S, Lo, Re^*, \beta_i\right)$ can be solved inexactly by the IALM technique. The process is presented in the algorithm below in details [4]:

Algorithm for the IALM model.

Input: data matrix X', and the parameter α.
Initialization: $Lo = 0; S = 0; Re = random;$ $\beta > 0; \omega > 1; i = 0;$
while not converged do
Update S:
$S_{i+1} = \underset{S,Re}{argmin} I\left(S, Lo, Re^*.\beta_i\right)$
Update Lo:
$Lo_{i+1} = \underset{Lo,Re}{argmin} I\left(S_i, Lo, Re_i, \beta_i\right)$
Update Re:
$Re_{i+1} = Re_i + \beta_i \left(X' - S_{i+1} - Lo_{i+1}\right)$
$\beta_{i+1} = \omega \beta_i$
$i + 1$
end while
Output: $S_i; Lo; Re_i$

To avoid fitting the background noise with concurrent speech is introduced the remainder matrix in the subspaces.

6. Spectral subtraction

Spectral Subtraction (SS) algorithm is a primary algorithm which has been using in speech enhancement problem. This algorithm is simple but leads to distortion in the signal and causes additional noise known as musical noise which is annoying. To solve this problem, many algorithms have proposed such as cognitive techniques [6] and methods based on characteristics of human hearing system [7]. However, the optimality of these algorithms in the aspect of linear estimation is not so apparent [4].

Spectral subtraction is used to recover power or magnitude spectrum of a signal which is corrupted by additive noise by estimating mean of noise spectrum from noisy signal. Typically, estimation and updating of the noise spectrum is done when the signal is not present and only the noise is existed. The noise is assumed to be a stationary process or a process with slight variations and spectrum of noise has not significant variations between updating intervals. In order to recover signal in time domain, a combination of instantaneous magnitude spectrum estimation and the phase of noisy signal is exploited, then it is transformed to time domain by applying inverse discrete Fourier transform. In the aspect of computational complexity, spectral subtraction method is relatively efficient. However, due to stochastic variation in the noise, this method may lead to negative estimations in short–time magnitude spectrum or power spectrum. Magnitude and power spectrums have non-negative values and any negative estimations for them should be mapped to non-negative values. This nonlinear rectifying process results in distortion of recovered signal distribution. The distortion caused by processing becomes more important when signal to noise ratio decrease [45]. Spectral subtraction technique is discussed by details in [45].

7. Proposed methods

According to what is mentioned in previous sections, now we will introduce our proposed

methods for speech enhancement. In these methods, we have utilized the tools and techniques which was introduced in previous sections.

In all three proposed methods, wavelet packet transform is utilized so that the signal is decomposed to approximation and detail subbands. Then approximation subband is decomposed to the second level of approximation and detail subbands by using quadrature mirror filter. As mentioned previously, wavelet packet transform is a generalization of wavelet transform. In wavelet packet transform, filtering is applied to both high frequency and low frequency subbands, illustrates a wavelet packet decomposition tree in which each node is denoted by (E, n) where E refers to decomposition level and n refers to node label in the subband. The root of this tree i.e. $(E, n) = (0, 0)$ determines the original signal. Left hand and right-hand branches of the tree denotes highpass and lowpass filtering with sampling rate of 2:1, respectively. All speech enhancement methods proposed here are based on calculation of the spectra from adjacent frames in speech signal. Practically, the adjacent frames overlap a little and the frame length is in the order of milliseconds. The speech frames obtained by windowing are padded with zeros to make their length equal to the nearest power of two.

7.1. Proposed method 1

In the first proposed method whose block diagram is illustrated in Figure 4, the following will be done for speech enhancement:

Step 1: The noisy speech is divided into F frames with the length of $N = 512$ samples which have half-length overlap on their adjacent frames. *So*, a matrix $X = \{x_1, x_2, \cdots, x_F\}$ with dimension NF is obtained. Thus, the result of this speech framing step is a matrix whose columns are the segments noisy speech which have a partially overlapping.

Step 2: Each column in the data matrix X for noisy speech that is obtained in the previous step is decomposed to wavelet packet decomposition (WPD) coefficients matrixes $\left\{W_{E,0}, W_{E,1}, \cdots, W_{E,2^E-1}\right\}$ by selecting wavelet packet (WP) function using Daubechies wavelet with level E which is assumed to be 4 in our simulation.

Step 3: The best wavelet packet basis coefficients are applied to the WPD tree in which we have supposed Shannon entropy to construct optimal wavelet packet decomposition tree.

Step 4: The coefficients are chosen as a column vector to achieve WPD coefficients matrices for all tree nodes $\left\{Y_{E,0}, Y_{E,1}.\cdots, Y_{E,2^E-1}\right\}$, so that the column and row numbers of these matrices are F and $\mathrm{N}/2^{\mathrm{E}}$, respectively. Note that $Y_{E,n}$ means the matrix that contains all coefficients of wavelet packet transform in the node (E, n) of wavelet packet decomposition tree for all frames i.e. by the matrix $Y_{E,0}$ we mean the matrix that contains wavelet packet coefficients in the $(E, 0)$ node of decomposition tree for all frames; since length of each frame is assumed as 512 in step 1, so the dimension of the matrix would be 512×F and if the levels of wavelet packet decomposition is assumed to be 4, then the number of Y matrices will be 30.

Step 5: Adaptive thresholding using VAD is applied so that noise will be removed from wavelet packet coefficients to some extent.

Step 6: Conventional PCA is applied on the obtained coefficients matrices to calculate principal components' score matrices $\left\{O_{E,0}, O_{E,1}, \cdots, O_{E,2^E-1}\right\}$ and loading matrices $\left\{LO_{E,0}, LO_{E,1}, \cdots, LO_{E,2^E-1}\right\}$.

Then reconstruct WP coefficients matrixes $\left\{Y'_{E,0}, Y'_{E,1}.\cdots, Y'_{E,2^E-1}\right\}$ are reconstructed, the corresponding column vectors are combined to obtain $\left\{W'_{E,0}, W'_{E,1}, \cdots, W'_{E,2^E-1}\right\}$. To get the principal components, first the Eigen-decomposition of covariance matrices is computed to obtain eigenvector and eigenvalues. Second, they are arranged in a decreasing order. Finally, by using Kaiser's rule the eigenvalues are selected to determine the number of retained principal components.

Step 7: According to what is shown in [46] by Rissanen the thresholding algorithm proposed by Donoho and Johnstone in [13] results in the elimination of too many coefficients. So, MDL model selection criterion is applied to select correct values of threshold for denoising in our proposed method. More information about MDL model, is

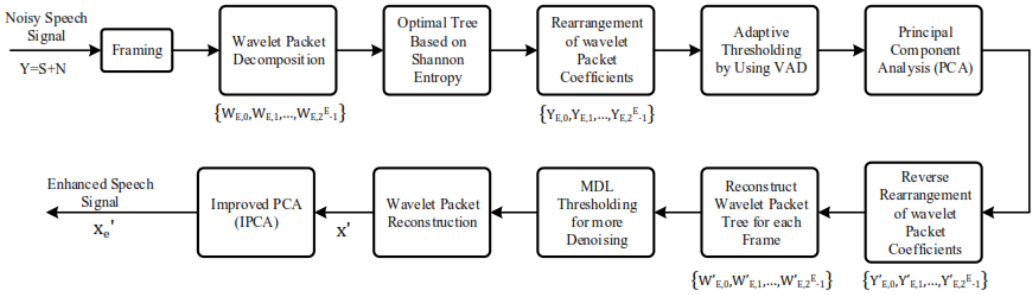


Figure 4: Block diagram of proposed method 1.

presented in [36] by details.

Step 8: By using WP Reconstruction (WPR) method adding overlaps, the matrix $B = \{x'_1, x'_2, \cdots, x'_F\}$ for the frames of enhanced speech signal are reconstructed.

Step 9: The final enhanced speech signal $X_e = \{xe'_1, xe'_2, \cdots, xe'_F\}$ is reconstructed by applying improved PCA (IPCA) proposed in [4] on matrix B that is obtained in the previous step.

Step 10: By transforming matrix X_e to a vector, enhanced speech signal will be obtained which can be displayed and heard.

7.2. Proposed method 2

The second proposed method whose block diagram is illustrated in Figure 5, is similar to the first method however, in the second method we have not used adaptive thresholding by using VAD. Furthermore, in the second method, spectral subtraction technique is utilized instead of applying Improved-PCA in the last step of the block diagram.

7.3. Proposed method 3

The third proposed method whose block diagram is illustrated in Figure 6 is like to two other proposed methods explained previously. Although, in the third method, adaptive thresholding by using VAD is added to the second method and in the last step, spectral subtraction technique is utilized.

8. Simulation results

In this section, simulation results for three proposed methods will be represented. Sampling frequency in all simulations is assumed to be 8 kHz and length of the frames is considered as 512 samples. Moreover, each frame has half overlap on its previous frame. In cases of using FFT transform, its length is assumed to be 512. Note that the simulation and evaluations are based on NOIZEUS speech database (contains 30 sentences) and TIMIT speech database. For evaluation of results, five noise types are considered such as white noise, babble noise, factory noise from the NOISEX-92 database [47] and street noise and car traffic noise from the NOIZEUS database [47]. The four noises i.e. babble, factory, car, and street noises are assumed as non-stationary processes. These simulations are performed in different signal to noise ratios and the results are shown as figures.

Furthermore, in order to compare proposed methods with other similar methods for speech enhancement, four methods are considered. These methods are Wavelet Packet – Improved PCA (WP-IPCA) [4], Robust-PCA [2], geometric approach [7] and on-line semi-supervised method which is based on Nonnegative Matrix Factorization (on-Line-Sup-NMF) method [48]. The figures that illustrated for comparison are the results of 30 simulations for 30 sentences in NOIZEUS speech database and five different types of noise, then simulation results are averaged in each SNR. Note that for comparing results and evaluating performance of each method, four criteria are used such as Signal to Artifact Ratio (SAR), Signal to Distortion Ratio (SDR), Signal to Interference Ratio (SIR) and Segment SNR (SegSNR).

To measure speech enhancement performance results from our methods, the BSS EVAL toolbox developed by [49] is used. Fundamentally, each

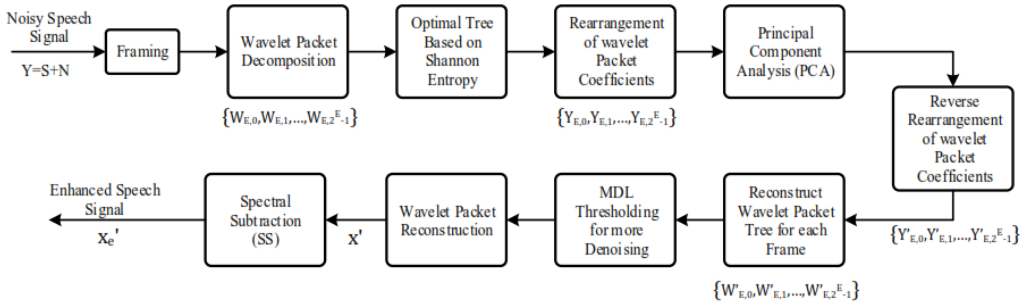


Figure 5: Block diagram of proposed method 2.

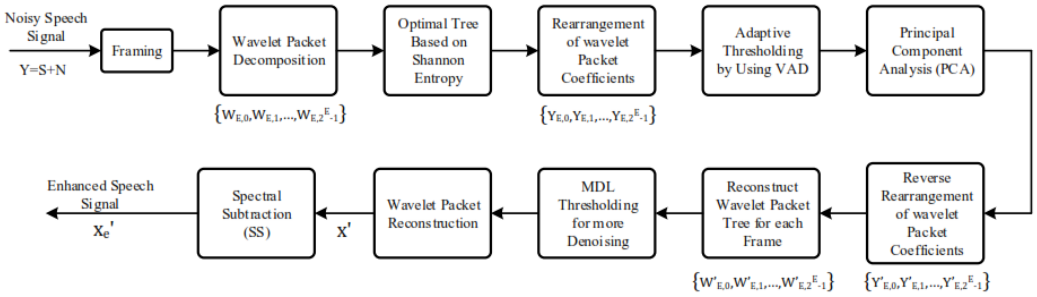


Figure 6: Block diagram of proposed method 3.

estimation of speech signal is decomposed into a true speech and error parts which correspond to interference from the noise and artifacts like musical noise. This toolbox provides three metrics: Speech-to-Distortion Ratio (SDR), Speech-to-Interference Ratio (SIR) and Speech-to-Artifacts Ratio (SAR) [49].

8.1. Simulation results for proposed methods

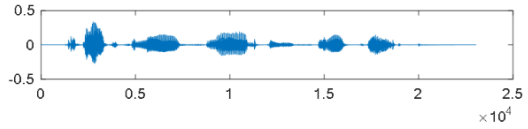
Simulation results for the three proposed methods which is shown in Figure 4, 5 and Figure 6 for one speech signal is shown in Figure 7 and Figure 8.

In these figures, original signal, noisy signal and enhanced speech signal by three proposed methods are shown in both time domain and time–frequency domain as spectrum. These simulations are implemented at $SNR = 5$ dB. Simulation results illustrated in these figures are for "SP01.wav" speech signal from NIOZEUS speech database.

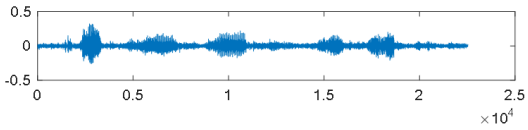
Furthermore, in order to compare our proposed method with other similar methods for speech enhancement, four methods which mentioned at the beginning of this section are considered. The figures illustrated for four performance criteria and are the results of 30 simulations for 30 sentences in NOIZEUS speech database and for five different types of noise, then simulation results are averaged in each SNR.

SDR criterion demonstrates total quality of the speech enhancement method [4]. According to the results for SDRs shown in Figure 9, our first proposed method achieved the best performance among other speech enhancement methods especially in low SNRs. For high input SNRs, the difference between our first proposed method and Robust-PCA is very close. This can be explained by this fact that disturbance of remainder matrix is small at the SNR greater than zero, and the distortion in speech is reduced by introducing new limitations on the sparse matrix. However, our first proposed method outperforms WP-IPCA because we have utilized adaptive thresholding by using VAD and this leads to more noise reduction and better speech enhancement.

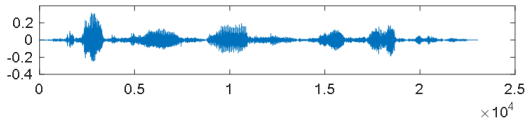
SIR criteria shows noise reduction rate [4]. Figure 10 illustrates that although on-Line-Sup-NMF achieves the best values for SIR between



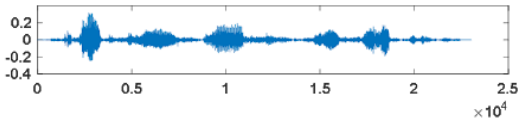
(a) Original signal



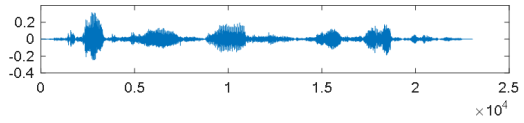
(b) Noisy signal for white noise at SNR=5 dB



(c) Enhanced speech signal by using the first proposed method

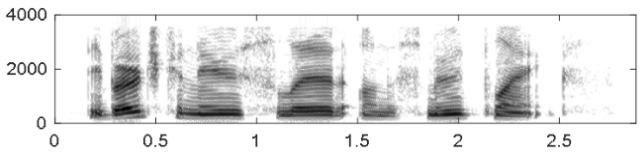


(d) Enhanced speech signal by using the second proposed method

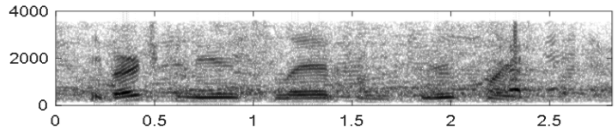


(e) Enhanced speech signal by using the third proposed method

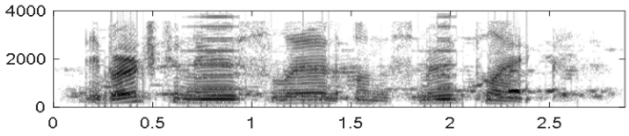
Figure 7: Simulation results for the proposed method in time domain.



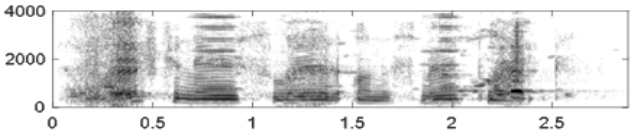
(a) Original signal



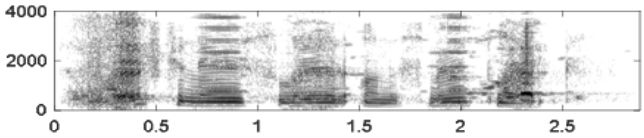
(b) Noisy signal for white noise at SNR=5 dB.



(c) Enhanced speech signal by using the first proposed method



(d)Enhanced speech signal by using the second proposed method



(e)Enhanced speech signal by using the third proposed method

Figure 8: Simulation results for the proposed method in frequency domain.

other methods, but our third proposed method achieves better performance especially at high input SNRs. The reason is that on-Line-Sup-NMF algorithm is obtained in a semi-supervised procedure, but our proposed method for speech enhancement is an unsupervised method. In on-Line-Sup-NMF method, two representations for the noise are learned, so it can exploit more prior information than our method in the speech enhancement process.

Moreover, it can be seen that our proposed method outperforms Robust-PCA and WP-IPCA methods because noisy speech signal is decomposed into two simple subspaces when the sparse matrix includes some part of the low matrix. By contrast, our first proposed method decomposes the eigenspace as the sum of three subspaces to model the variation of noise. In addition, using adaptive thresholding by VAD results in better performance than WP-IPCA.

The SAR metric determines the artifacts introduced by the speech enhancement method [4]. As it can be seen from Figure 11, our proposed method outperforms the others. However, the difference between our first proposed method, WP-IPCA and the Robust-PCA is small for high SNR levels. The On-Line-Sup-NMF method results in the worst performance among several methods. It is because of requiring prior training of noises for this method. According to the three recent figures, it can be concluded that our third method has outperformed all the other approaches, which is close to Robust-PCA at high input SNRs in some performance criteria. This shows the efficiency of the adaptive thresholding accompanied with PCA technique.

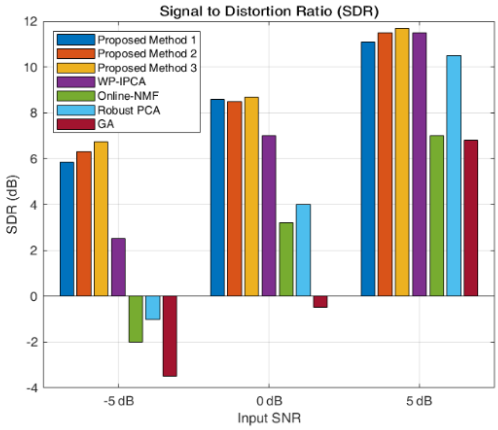


Figure 9: Average of SDRs values for several speech enhancement methods and comparison with our three proposed methods.

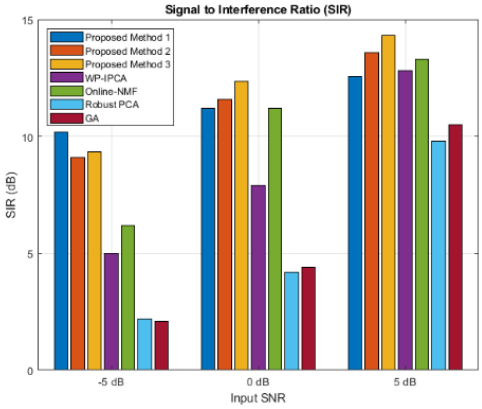


Figure 10: Average of SIRs values for several speech enhancement methods and comparison with our three proposed methods.

8.2. *Comparison between three proposed methods and discussions*

In this section, simulation results for proposed methods for performance criteria are shown in figures for 4 parameters in order to compare results. As mentioned previously, these simulations are done for speech signals containing 30 sentences in NOIZEUS database for 5 different noise types, then the averaged results computed in each SNR. Moreover, simulations done for -5 dB, 0 dB, 5 dB, 10 dB and 15 dB SNRs.

According to Figure 12, 13 and Figure 14, it can be seen that the third proposed method achieves the best performance compared with two other proposed methods in all performance criteria. This

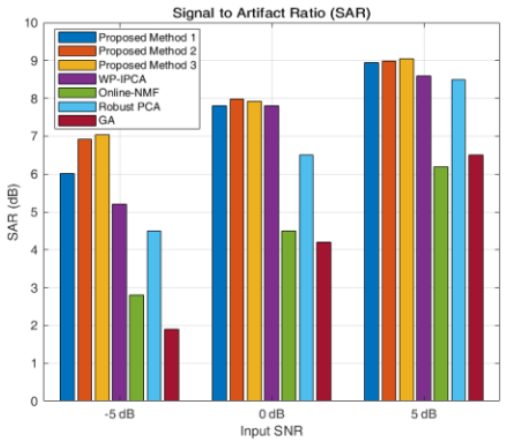


Figure 11: Average of SARs values for several speech enhancement methods and comparison with our three proposed methods.

is because of the fact that both spectral subtraction and adaptive thresholding are used in the third method so that their features in reduction of noise and speech enhancement have been utilized together.

A practical measure for quality of speech is Segmental SNR (SegSNR). It is constructed by averaging the estimation of frame level SNR using equation (16) [4]:

$$\text{SegSNR} = \frac{10}{F}\sum_{k=1}^{F}\log_{10}\left[\frac{\sum_{i=0}^{N-1}x^2(k,i)}{\sum_{i=0}^{N-1}\left[x(k,i)-xe'(k,i)\right]^2}\right], \quad (16)$$

where, N is the length of each frame, and F is the number of frames. Furthermore, xe' is the kth frame for the enhanced speech signal and x is the kth frame for original speech signal.

The results of the SegSNR values are shown in Table 1 for four speech enhancement algorithms and our three proposed methods. Table 1 shows that three proposed methods in different values of SNRs. In addition, Table 1 shows that our third proposed method achieves the best performance, although on-line-Sup-NMF gives a good performance at SNRs equal to −5 and 0 dB in contrast with WP-IPCA and Robust-PCA methods. This table confirms the results obtained for the SIR improvements criteria.

The evaluation achieved by using BSS toolbox, and speech quality measures showed that our noise

Table 1: SegSNR values (dB) of similar speech enhancement methods and our proposed methods in different SNRs.

Noise type	Method	SNR (dB) -5	0	5
White	Proposed Method 1	-0,92	1,12	2,40
	Proposed Method 2	-0,60	2,41	2,65
	Proposed Method 3	**-0,05**	**2,66**	**2,73**
	WP-IPCA	-0,93	1,98	2,34
	Online-NMF	-0,68	2,40	2,68
	Robust-PCA	-1,18	1,86	2,32
	GA	-1,29	-0,95	0,26
Babble	Proposed Method 1	-2,65	-1,15	0,10
	Proposed Method 2	-2,06	-1,00	0,36
	Proposed Method 3	**-2,03**	**-0,97**	**0,39**
	WP-IPCA	-2,84	-1,43	-0,21
	Online-NMF	-2,05	-1,01	0,37
	Robust-PCA	-3,47	-1,61	-0,29
	GA	-4,08	-3,11	-1,23
Car	Proposed Method 1	-2,54	0,53	1,63
	Proposed Method 2	-1,91	0,88	1,71
	Proposed Method 3	**-1,83**	**0,96**	**1,84**
	WP-IPCA	-2,80	0,42	1,49
	Online-NMF	-1,92	0,87	1,68
	Robust-PCA	-3,19	-0,33	1,45
	GA	-3,91	-1,43	0,01
Factory	Proposed Method 1	-1,01	0,98	1,99
	Proposed Method 2	-0,64	1,66	2,13
	Proposed Method 3	**-0,60**	**1,72**	**2,18**
	WP-IPCA	-1,05	0,98	1,94
	Online-NMF	-0,63	1,64	2,07
	Robust-PCA	-1,28	0,93	1,87
	GA	-3,28	-1,89	-0,39
Street	Proposed Method 1	-1,98	0,01	1,86
	Proposed Method 2	-1,41	0,11	1,91
	Proposed Method 3	**-1,45**	**0,21**	**2,01**
	WP-IPCA	-2,16	-0,24	1,82
	Online-NMF	-1,43	0,10	1,89
	Robust-PCA	-2,58	-0,36	1,78
	GA	-3,68	-1,42	-1,37

The best performances of segSNR are denoted by bold values.

enhancement methods using adaptive threshold and spectral features of speech signal accompanied with wavelet packet transform, outperforms in contrast with four methods. So, our methods represent the least distortion in the enhanced speech. Note that, although on-line-Sup-NMF method degrades the interfering noise considerably, but adds artifacts to the enhanced speech signal.

The best performances of segSNR are denoted by bold values.

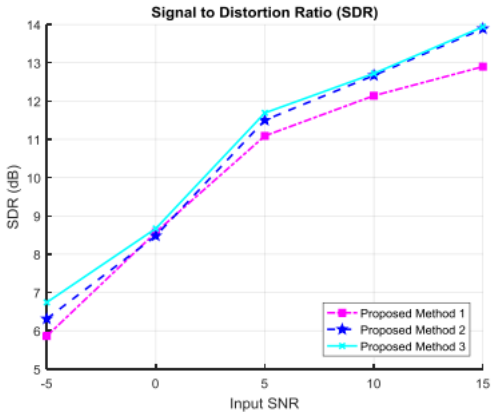


Figure 12: Averaged SDR simulation results for three proposed methods.

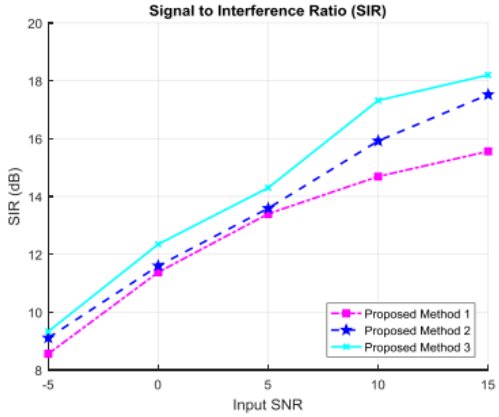


Figure 13: Averaged SIR simulation results for three proposed methods.

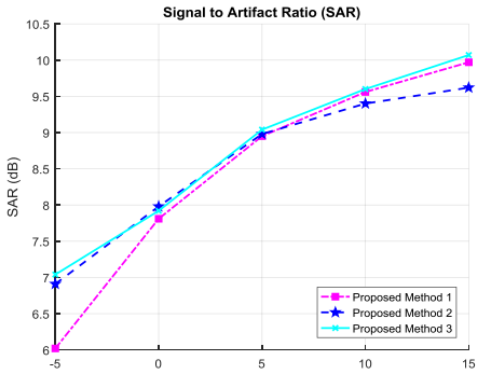


Figure 14: Averaged SAR simulation results for three proposed methods.

9. Conclusion

In this paper, new methods for speech signal decomposition for speech enhancement were

investigated and compared. To do so, new methods for speech denoising based on principal component analysis (PCA) which are along with features of wavelet packet transform and applying adaptive threshold on wavelet packet coefficients are proposed. Furthermore, using an improved version of conventional spectral subtraction method leads to better results in the performance of proposed methods. An advantage of proposed methods for noisy speech enhancement is that there is no need to prerequisite learning or experimental parameters. The main idea of our proposed methods are design and development of filters and powerful thresholding in wavelet packet transform domain. Thus, proposed methods don't require the energy of speech to be compacted into a few principal components however, the distribution of the noise is over all the transformed coefficients which allows a convenient shrinkage function to be applied on these new coefficients and to remove noise without speech degradation. So, a modified version of the principal component analysis called IPCA is applied to decompose the enhanced speech results from inverse WPT into three subspaces.

Simulation results show that using wavelet packet transform combined with adaptive thresholding can significantly enhance the quality of noisy speech for different types of noises. In this method, using signal to noise ratios in next subbands of wavelet packet transform allows us to control thresholds that are applied on wavelet packet coefficients so that more noise components will be removed from the subbands that are more affected by noise. One of advantages of our proposed method is that unlike other algorithms based on wavelet packet transform in which detection of unvoiced part of speech signal affects the performance of the algorithms considerably, our proposed methods don't require any tool to detect voice or unvoiced part of speech signal. Note that although performance of our methods is very close to spectral subtraction technique, but simulation results show that they outperform spectral subtraction method in some performance criteria.

Applying adaptive thresholding algorithm on wavelet packet transform coefficients show that significant enhancement can be achieved for noisy signals combined with white and colored noises. The evaluation of performance criteria such as SDR, SAR, SIR and SegSNR confirm the ability of the method for speech enhancement. Although, the performance of some similar methods is close to our proposed methods, but in general our methods especially the third method outperform other similar methods.

10. Bibliography

[1] S. Boll. Suppression of acoustic noise in speech using spectral subtraction. *IEEE Transactions on acoustics, speech, and signal processing*, 27(2):113–120, 1979.

[2] E.J. Candès, X. Li, Y. Ma, and J. Wright. Robust Principal Component Analysis? *Journal ACM*, 58(3):11:1–11:37, 2011.

[3] M. Dendrinos, S. Bakamidis, and G. Carayannis. Speech enhancement from noise: A regenerative approach. *Speech Communication*, 10(1):45 – 57, 1991.

[4] M.A. Ben-Messaoud, A. Bouzid, and N. Ellouze. Speech enhancement based on wavelet packet of an improved principal component analysis. *Computer Speech & Language*, 35:58 – 72, 2016.

[5] M.S. Khan, S.M. Naqvi, and J. Chambers. A new cascaded spectral subtraction approach for binaural speech dereverberation and its application in source separation. In *2013 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing*, pages 6566–6570, Canada, 2013. IEEE.

[6] A.A. Petrovsky, M. Parfieniuk, and A. Borowicz. Warped DFT based perceptual noise reduction system. In *Audio Engineering Society Convention 116*. Audio Engineering Society, 2004.

[7] Y. Lu and P.C. Loizou. A geometric approach to spectral subtraction. *Speech communication*, 50(6):453–466, 2008.

[8] S. Vihari, A. Sreenivasa, P. Soni, and D. Naik. Comparison of Speech Enhancement Algorithms. *Procedia Computer Science*, 89:666 – 676, 2016. Twelfth International Conference on Communication Networks, ICCN 2016, August 19– 21, 2016, Bangalore, India Twelfth International Conference on Data Mining and Warehousing, ICDMW 2016, August 19-21, 2016, Bangalore, India Twelfth International Conference on Image and Signal Processing, ICISP 2016, August 19-21, 2016, Bangalore, India.

[9] V. Sunnydayal and T. Kishore-Kumar. Speech enhancement using sub-band wiener filter with pitch synchronous analysis. In *2013 International Conference on Advances in Computing, Communications and Informatics (ICACCI)*, pages 20–25, Aug 2013.

[10] F. Ykhlef and H. Ykhlef. A smoothed Minimum Mean-Square Error Log-Spectral Amplitude estimator for

speech enhancement. In *2014 International Conference on Multimedia Computing and Systems (ICMCS)*, pages 246–249, April 2014.

[11] D.L. Donoho, I.M. Johnstone, G. Kerkyacharian, and D. Picard. Wavelet shrinkage: asymptopia? *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)*, 57(2):301–337, 1995.

[12] D.L. Donoho. De-noising by soft-thresholding. *IEEE Transactions on Information Theory*, 41(3):613–627, May 1995.

[13] D.L. Donoho and I.M. Johnstone. Adapting to Unknown Smoothness via Wavelet Shrinkage. *Journal of the American Statistical Association*, 90(432):1200–1224, 1995.

[14] Y. Hu and P.C. Loizou. Speech enhancement based on wavelet thresholding the multitaper spectrum. *IEEE Transactions on Speech and Audio Processing*, 12(1):59–67, Jan 2004.

[15] D. Leporini and J.C. Pesquet. Bayesian wavelet denoising: Besov priors and non-Gaussian noises. *Signal Processing*, 81(1):55 – 67, 2001. Special section on Markov Chain Monte Carlo (MCMC) Methods for Signal Processing.

[16] Y. Ghanbari and M.R. Karami-Mollaei. A new approach for speech enhancement based on the adaptive thresholding of the wavelet packets. *Speech Communication*, 48(8):927 – 940, 2006.

[17] R. Bendoumia and M. Djendi. Speech enhancement using backward adaptive filtering algorithm: Variable step-sizes approaches. In *2015 3rd International Conference on Control, Engineering Information Technology (CEIT)*, pages 1–5, Algeria, May 2015.

[18] Y. Ephraim, H. Van-Trees, and S. Soli. Enhancement of noisy speech for the hearing impaired using the signal subspace approach. In *NIH/VA Forum on Hearing Aid Research and Develop-ment*, Bethesda, MD, 1995.

[19] Y. Hu and P.C. Loizou. A generalized subspace approach for enhancing speech corrupted by colored noise. *IEEE Transactions on Speech and Audio Processing*, 11(4):334–341, July 2003.

[20] C.D. Sigg, T. Dikk, and J.M. Buhmann. Speech enhancement with sparse coding in learned dictionaries. In *2010 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing*, pages 4758–4761, March 2010.

[21] N. Mohammadiha, T. Gerkmann, and A. Leijon. A new linear MMSE filter for single channel speech enhancement based on Nonnegative Matrix Factorization. In *2011 IEEE Workshop on Applications of Signal Processing to Audio and Acoustics (WASPAA)*, pages 45–48, Oct 2011.

[22] G.J. Mysore and P. Smaragdis. A non-negative approach to semi-supervised separation of speech from noise with the use of temporal dynamics. In *2011 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)*, pages 17–20, May 2011.

[23] I.T. Joliffe and B. Morgan. Principal component analysis and exploratory factor analysis. *Statistical Methods in Medical Research*, 1(1):69–95, 1992. PMID: 1341653.

[24] Y. Benabderrahmane, S.A. Selouani, and D. O'Shaughnessy. Blind speech separation for convolutive mixtures using an oriented principal components analysis method. In *2010 18th European Signal Processing Conference*, pages 1553–1557, Aug 2010.

[25] V.D. Shinde, C.G. Patil, and S.D. Ruikar. Wavelet Based Multi-Scale Principal Component Analysis for Speech Enhancement. *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 3(3):397–400, 2012.

[26] S. Bavkar and S. Sahare. PCA based single channel speech enhancement method for highly noisy environment. In *2013 International Conference on Advances in Computing, Communications and Informatics (ICACCI)*, pages 1103–1107, Aug 2013.

[27] T. Takiguchi and Y. Ariki. PCA-Based Speech Enhancement for Distorted Speech Recognition. *Journal of Multimedia*, 2(5):13–18, 2007.

[28] T. Acharya and A. Ray. *Image Processing: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2005.

[29] R.R. Coifman and M.V. Wickerhauser. Entropy-based algorithms for best basis selection. *IEEE Transactions on Information Theory*, 38(2):713–718, March 1992.

[30] X. Zhou, C. Zhou, and B.G. Stewart. Comparisons of discrete wavelet transform, wavelet packet transform and stationary wavelet transform in denoising PD measurement data. In *Conference Record of the 2006 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, pages 237–240, June 2006.

[31] H. Sheikhzadeh and H. Abutalebi. An Improved Wavelet-Based Speech Enhancement System. In *7th European Conference on Speech Communication and Technology*, pages 1855–1858, Scandinavia, September 2001.

[32] S. Chang, Y. Kwon, S. Yang, and I. Kim. Speech enhancement for non-stationary noise environment by adaptive wavelet packet. In *2002 IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing*, volume 1, pages I–561–I–564, May 2002.

[33] D. L Donoho and I.M. Johnstone. Ideal spatial adaptation by wavelet shrinkage. *Biometrika*, 81(3):425–455, 09 1994.

[34] I.M. Johnstone and B.W. Silverman. Wavelet threshold estimators for data with correlated noise. *Journal of the royal statistical society: series B (statistical methodology)*, 59(2):319–351, 1997.

[35] P.D. Grünwald, I.J. Myung, and M.A. Pitt. *Advances in minimum description length: Theory and applications.* MIT press, 2005.

[36] N.A. Whitmal, J.C. Rutledge, and J. Cohen. Reducing

correlated noise in digital hearing aids. *IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine*, 15(5):88–96, Sep. 1996.

[37] J. Rissanen. Modeling by shortest data description. *Automatica*, 14(5):465–471, 1978.

[38] N. Saito. Simultaneous Noise Suppression and Signal Compression Using a Library of Orthonormal Bases and the Minimum Description Length Criterion. In Efi Foufoula-Georgiou and Praveen Kumar, editors, *Wavelets in Geophysics*, volume 4 of *Wavelet Analysis and Its Applications*, pages 299–324. Academic Press, 1994.

[39] J. Pesquet, H. Krim, H. Carfantan, and J.G. Proakis. Estimation of noisy signals using time-invariant wavelet packets. In *Proceedings of 27th Asilomar Conference on Signals, Systems and Computers*, pages 31–34 vol.1, Nov 1993.

[40] E. Alpaydin. *Introduction to machine learning*. MIT Press, 2009.

[41] B. Moore. Principal component analysis in linear systems: Controllability, observability, and model reduction. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 26(1):17–32, February 1981.

[42] J. Leskovec, A. Rajaraman, and J.D. Ullman. *Mining of Massive Datasets*. Cambridge University Press, 2014.

[43] T. Zhou and D. Tao. Godec: randomized low-rank & sparse matrix decomposition in noisy case. In *Proceedings of the 28th International Conference on International Conference on Machine Learning*, pages 33–40. Omnipress, 2011.

[44] L. Zhouchen, C. Minming, L. Wu and Y. Ma. The aumented Lagrange multiplier method for exact recovery of corrupted low–rank matrices Technical Report. In *UILU-ENG-09-2215*, UIUC, 2009.

[45] S.V. Vaseghi. *Advanced digital signal processing and noise reduction*. John Wiley & Sons, 2008.

[46] J. Rissanen. MDL denoising. *IEEE Transactions on Information Theory*, 46(7):2537–2543, Nov 2000.

[47] Y. Hu and P.C. Loizou. Subjective comparison and evaluation of speech enhancement algorithms. *Speech Communication*, 49(7):588 – 601, 2007. Speech Enhancement.

[48] C. Joder, F. Weninger, F. Eyben, D. Virette, and B. Schuller. Real-Time Speech Separation by Semi-supervised Nonnegative Matrix Factorization. In Fabian Theis, Andrzej Cichocki, Arie Yeredor, and Michael Zibulevsky, editors, *Latent Variable Analysis and Signal Separation*, pages 322–329, Berlin, Heidelberg, 2012. Springer Berlin Heidelberg.

[49] E. Vincent, R. Gribonval, and C. Fevotte. Performance measurement in blind audio source separation. *IEEE Transactions on Audio, Speech, and Language Processing*, 14(4):1462–1469, July 2006.

A performance index to evaluate the technical-operational regulations of the FM sound broadcasting service and its application in Latin America

Fabián Robledo[a,*], Bill S. Torres[b]

[a] *Departamento de Electrónica y Comunicaciones, Escuela de Ingeniería Eléctrica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo. Naguanagua, Venezuela.*
[b] *Dirección de Medios Electrónicos y Telemática, Universidad de Carabobo. Valencia,Venezuela.*

Abstract.- This article proposes the use of a new percentage indicator to evaluate the technical and operational regulations governing FM sound broadcasting, called the FM Regulatory Performance Index, *IDRFM*. For this, the recommendations of the BS series of the ITU-R and Part 73 of the FCC FM standards were evaluated, defining seven conceptual dimensions, with 25 aspects and these in turn constituted by 120 sub-aspects, in order to determine the elements that should be covered by a specific FM regulation to govern the operations of radio stations in a given nation. The *IDRFM* is determined by comparing the degree to which a regulation under analysis satisfies the sub-aspects of the ideal regulation, and facilitates the detection of errors or omissions. The dimensions selected were: General, Quality, Compatibility, Security, HR, Transparency and Additional Services, calculating the *IDRFM* by means of weighted averages. The regulations of 16 Latin American countries were analyzed, obtaining an average *IDRFM* of 34,55, with variations between 16,54 (Chile) and 68,94 (Venezuela). Opportunities for improvement in Latin America in technical and operational terms adequate for the rational growth of the FM sector were observed.

Keywords: frequency modulation; electromagnetic compatibility; interference; compared performance; radio broadcasting.

Un índice de desempeño para evaluar la normativa técnica-operativa del servicio de radiodifusión sonora FM y su aplicación en Latinoamérica

Resumen.- En este artículo se propone el empleo de un nuevo indicador porcentual para evaluar la normativa técnica y operativa que rige la radiodifusión sonora FM, denominado Índice de Desempeño de Reglamentación FM, (*IDRFM*). Para ello se evaluaron las recomendaciones de la serie BS de la ITU-R y la "Part 73" de las normas FM de la FCC, definiéndose siete dimensiones conceptuales, con 25 aspectos y estos a su vez constituidos por 120 subaspectos, a los fines de determinar los elementos que debiera cubrir un determinado reglamento FM para regir las operaciones de las estaciones de radio en una nación. El *IDRFM* se determina al comparar el grado en que un reglamento bajo análisis satisface los subaspectos de la normativa ideal, y propicia la detección de errores u omisiones. Las dimensiones seleccionadas fueron: General, Calidad, Compatibilidad, Seguridad, RR.HH., Transparencia y Servicios Adicionales, calculándose el *IDRFM* con promedios ponderados. Se analizó la normativa de 16 países latinoamericanos obteniendo un *IDRFM* promedio de 34,55, con variaciones entre 16,54 (Chile) y 68,94 (Venezuela). Se observan oportunidades de mejora en Latinoamérica en lo técnico y operativo para el crecimiento racional del sector FM.

Palabras clave: frecuencia modulada; compatibilidad electromagnética; interferencia; desempeño comparado; radiodifusión sonora.

Recibido: 27 de septiembre, 2019.
Aceptado: 29 de noviembre, 2019.

1. Introducción

El proceso de la radiodifusión sonora bajo modulación de frecuencia (FM) es gestionado por las naciones basándose en un marco técnico-legal generado desde sus órganos legislativos y ejecutivos, con asistencia de las entidades públicas de regulación destinadas a la supervisión de las telecomunicaciones en sus territorios. Por ejemplo, en Venezuela el marco legal está definido en el Reglamento sobre la Operación de las Estaciones de Radiodifusión Sonora, de 1993 [1] y la gestión la efectúa el ente regulador CONATEL.

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*frobledo@uc.edu.ve (F. Robledo)

En Latinoamérica, estos reglamentos suelen ser similares en el alcance de la operación técnica de las estaciones FM, observándose diferencias que es pertinente analizar, pues cualquier omisión o alteración de los elementos técnicos puede tener un impacto relevante en el desarrollo del sector. Al efectuar el análisis comparativo de las reglamentaciones FM para diversos países del continente, se advierte que algunas naciones son más o menos exigentes, y especifican con diferentes grados de detalle los requerimientos técnicos de operación de las estaciones de radio, su coexistencia y sus servicios auxiliares, entre otros aspectos. También existen naciones donde se crean marcos técnico-legales adicionales para cierto tipo de estaciones. Por ejemplo en EE.UU. hay tres de ellos: uno para las estaciones FM comerciales, otro para la estaciones FM educativas no comerciales y otro para las estaciones FM de baja potencia, según establece la Federal Communications Comission (FCC) en sus normas y regulaciones de la "Part 73" sobre los Radio Broadcast Services, disponibles en su repositorio oficial e-CFR, o el caso de Venezuela donde existe un marco técnico-legal para las estaciones FM convencionales cubierto por el reglamento de radiodifusión sonora y otro para las estaciones FM comunitarias basado en el Reglamento de Radiodifusión Sonora y Televisión Abierta Comunitarias de Servicio Público, sin Fines de Lucro, de 2001 [2]. Dado que la banda de frecuencias para estos servicios es la misma, en VHF entre 88 y 108 MHz, debe existir una adecuada coordinación para evitar la interferencia perjudicial entre estaciones de ambos servicios, que inherentemente tienen atributos y objetivos de audiencia distintos, pues el hecho de categorizarlas como de diferente servicio no las exime de experimentar la misma fenomenología.

En este sentido puede considerarse el caso hipotético en el que un reglamento tenga una detallada especificación de parámetros asociados a la calidad del servicio, pero omita aspectos relevantes tales como la interferencia de radiofrecuencia (RF) o las premisas sobre el personal calificado necesario para operar una estación, con incidencia en su desempeño. Estas condiciones son susceptibles de ser mejoradas cuando se detectan, para lo cual sería conveniente emplear algún indicador basado en un procedimiento de evaluación de la normativa FM. Por ejemplo, cabe mencionar la cuestión de Venezuela señalada por Robledo y Castañeda [3] sobre el referido reglamento de emisoras comunitarias en ese país, el cual carece de una especificación para una matriz de distancias mínimas (km) entre las estaciones FM, lo que dificulta determinar si habrá o no interferencia perjudicial.

Sobre la base de lo expuesto, el objetivo de este estudio es diseñar y aplicar un nuevo índice porcentual que permita calificar el grado de idoneidad de un reglamento de operación técnica para estaciones FM, al compararlo con un reglamento ideal que abarque las principales dimensiones técnicas/operativas y que al cuantificar el valor de un reglamento FM se facilite la detección de omisiones, errores y/o incompatibilidades. El índice permitirá comparar reglamentos de naciones distintas. En el ámbito de la importancia del régimen legal FM caben señalarse dos estudios pioneros sobre estos temas, como los efectuados por Baquero [4] en relación a la planificación técnica del desarrollo de la radio FM y por Bisbal [5] con respecto a la reglamentación FM en Venezuela. Estudios adicionales pertinentes son el de Peinado [6] sobre el marco legal español y el de Duarte y Paz [7] para el caso de la radio en las fronteras de Colombia.

2. Metodología

Para el estudio se analizaron las siguientes recomendaciones de radiodifusión sonora FM de la serie BS de la Unión Internacional de Telecomunicaciones, Sector de Radiocomunicaciones (ITU-R): BS.412-9 Normas para la planificación de la radiodifusión sonora con modulación de frecuencia en ondas métricas [8], BS.450-3 Normas de transmisión para radiodifusión sonora con modulación de frecuencia en ondas métricas [9], BS.467 Características técnicas de las transmisiones de radiodifusión estereofónica con modulación de frecuencia que han de ser controladas [10], BS.638 Términos y definiciones utilizados en la planificación de

frecuencias para radiodifusión sonora [11] y BS.641 Determinación de la relación de protección en radiofrecuencia en la radiodifusión sonora con modulación de frecuencia, estudiando su ámbito y alcance [12], consultadas en su repositorio oficial https://www.itu.int/rec/R-REC-BS/es, obteniendo los elementos de juicio para la definición del reglamento FM idóneo que sirva como referencia para la evaluación de otros reglamentos publicados en diversas naciones.

También se analizó el marco legal de EE.UU. definido por la FCC en la "Part 73" sobre Radio Broadcast Services, con información disponible en su repositorio oficial e-CFR. A partir del estudio de los materiales mencionados de ITU y de FCC se definieron siete dimensiones que cubren los aspectos más relevantes del marco técnico-legal operativo de la radio FM, siendo estas:

- Dimensión 1: General. Incluye los aspectos del marco definitorio, acerca del empleo de términos estándar, la canalización de RF, la categorización de las estaciones según varias clases, y la inamovilidad de las condiciones de explotación de la transmisión.
- Dimensión 2: Calidad. Incluye los aspectos de calidad del equipamiento, las certificaciones y pruebas de la estación, la calidad mínima, la confiabilidad y las consideraciones sobre la cobertura, potencialmente limitada.
- Dimensión 3: Compatibilidad. Incluye los aspectos asociados al control de la interferencia de RF, de IF, de TV, espurias, etc., incluyendo aquellas con otros servicios. También evalúa las condiciones de coordinación internacional para operación en las áreas fronterizas.
- Dimensión 4: Seguridad. Incluye los aspectos sobre las autorizaciones, el uso de un sistema nacional de emergencia, las identificaciones, la instrumentación para monitoreo del transmisor (TX), las consideraciones de mantenimiento y las previsiones para la protección del personal.
- Dimensión 5: Recursos Humanos. Incluye el aspecto vinculado con los requerimientos de cualificación del personal para la dirección, operación, locución y gestión de las estaciones.
- Dimensión 6: Transparencia. Incluye aspectos sobre la documentación y los registros técnicos y operacionales de las estaciones, la publicación de información técnica para los estudios de factibilidad y los tiempos de respuesta asociados a las solicitudes, entre otros.
- Dimensión 7: Servicios adicionales. Incluye el aspecto relativo a otros servicios de comunicaciones difundidos a través de la misma señal FM de RF, y su posible empleo para monitoreo remoto del TX, como los servicios SCA y/o de subportadoras digitales dentro de la misma banda base estereofónica, como RDS o RBDS para transmisión de datos digitales.

A cada dimensión se le asignó un peso (porcentual) asociado a la importancia relativa de la misma en el contexto global de la reglamentación FM. El establecimiento de los valores más adecuados para los pesos de las dimensiones es un proceso complejo que requeriría de un conjunto de datos empíricos sobre el desempeño objetivo de las reglamentaciones de un grupo de muestra y sus efectos cuantificables en el desarrollo del sector de la radiodifusión FM, como el número de operadores, el tamaño de la audiencia, el mercado publicitario, los balances financieros, etc. Mientras se concibe y obtienen los datos para realizar ese ambicioso estudio se puede proponer un esquema más simple para los pesos de las dimensiones, consistente en una asignación no uniforme que atribuya relevancia a ciertas dimensiones sobre otras en base a la experiencia e importancia relativa de la dimensión en el sector, de acuerdo a lo observado con motivo del estudio de la documentación señalada de la ITU-R (Sección 2) y de la FCC "Part 73", otorgando mayor importancia a la dimensión de Calidad (25 %), pues de ella depende la cobertura y el tamaño de la audiencia, seguida de la de Compatibilidad (20 %), para la operación sin interferencia perjudicial, y

la de Seguridad (20 %), que establece un entorno protegido. Al resto de las dimensiones se les asignó un peso del 5 % o 10 % según el caso. Los pesos seleccionados para las dimensiones del presente estudio de muestran en la Figura 1.

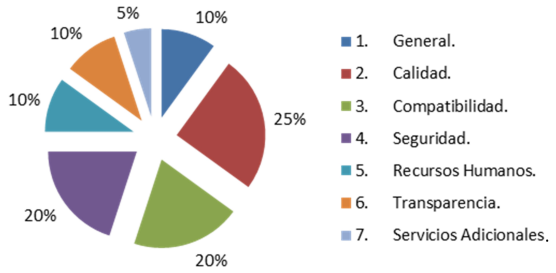


Figura 1: Pesos de las dimensiones para el análisis del reglamento FM.

Cada dimensión puede ser caracterizada por un conjunto de aspectos técnicos-operativos que abarcan conceptos y requerimientos específicos, y a su vez cada uno de estos aspectos puede describirse por otro conjunto de subaspectos más detallados que lo soportan, formando un árbol jerárquico indexado de tres niveles: dimensiones, aspectos y subaspectos, a los fines de evaluar un reglamento FM dado. En beneficio de la sencillez, el peso de cada dimensión (Figura 1) se repartió uniformemente entre sus aspectos, y a su vez el peso de cada aspecto se distribuyó también de forma uniforme entre sus subaspectos. Definidos los pesos en la forma descrita, un reglamento FM en evaluación (el de una nación dada) podría alcanzar ciertos valores a nivel de subaspectos, aspectos y dimensiones cuando el investigador compara el alcance de sus subaspectos con los que se tomarán como referencia para ello, asignándoles valores en el rango de 0 a 100. Se trata de un proceso de validación basado en pesos-valores, donde el valor se asigna a nivel de subaspectos y crece por suma ponderada a nivel de aspectos y éste a nivel de dimensión.

Por ejemplo, tomando como punto de partida que la dimensión 3 ($i = 3$) tiene dos aspectos, tales como la definición de relaciones de protección de RF (dB) y la matriz de distancias mínimas entre estaciones (km), con índices ij 31 y 32, respectivamente, y suponiendo a su vez que, por un lado el aspecto 31 posee dos subaspectos (se omite su descripción retórica en este ejemplo), con índices ijk 311 y 312, y que el aspecto 32 posee tres subaspectos 321, 322 y 323, se conforma el árbol de la Figura 2. En tal sentido, si se asume que la dimensión 3 tiene un peso de 20 % el cual se reparte uniformemente entre sus aspectos y subaspectos y que el investigador al evaluar un Reglamento FM le asigna los valores porcentuales indicados en color azul a los subaspectos con motivo de su análisis crítico, entonces por prorrateo resultan los valores porcentuales del Reglamento en relación a los Aspectos (color rojo) y a la Dimensión (color verde), como se totaliza en la Figura 2, dando un resultado de 12,83 puntos en total para la dimensión bajo análisis.

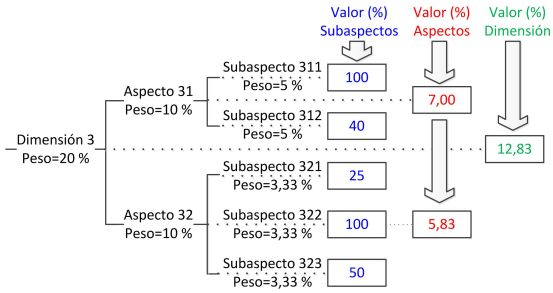


Figura 2: Ejemplo del árbol para una dimensión, sus aspectos, subaspectos, y puntajes

Se emplea la siguiente notación: d para la etiqueta de dimensión, A para la etiqueta (descripción retórica) de un aspecto, sA para la etiqueta de un subaspecto, i es el contador de dimensiones (rango 1 a 7). Cada dimensión i tiene un peso porcentual (Figura 1), valor porcentual alcanzado al ser evaluado un reglamento particular en esa dimensión y aspectos indexados, cada uno con un peso porcentual uniforme y valores porcentuales, alcanzados también al ser evaluado el reglamento, donde el nuevo índice j cuenta los aspectos de la dimensión, como se muestra en la Tabla 1. A su vez el aspecto tiene subaspectos indexados con pesos porcentuales uniformes y valores porcentuales asignados directamente por el investigador con motivo de su evaluación crítica del reglamento bajo estudio y donde el nuevo índice k cuenta los subaspectos del aspecto que los contiene.

Tabla 1: Dimensiones y aspectos del estudio

i	Dimensión	pd_i [%]	Cantidad de aspectos A_{ij}	pA_{ij} [%]
1	General	10	6	1,67
2	Calidad	25	5	5,00
3	Compatibilidad	20	3	6,67
4	Seguridad	20	6	3,33
5	Recursos Humanos	10	1	10,00
6	Transparencia	10	3	3,33
7	Servicios Adicionales	5	1	5,00

El análisis de la serie BS de la ITU-R y de la FCC "Part 73" permitió establecer las etiquetas y los pesos indexados de los aspectos y subaspectos seleccionados en este estudio, los cuales se definen para cada dimensión de acuerdo con la Tabla 2, Tabla 3, Tabla 4, Tabla 5, Tabla 6, Tabla 7 y Tabla 8, donde se emplean los índices i, j, k para el conteo de dimensiones, aspectos y subaspectos, respectivamente. Estas tablas constituyen el marco de referencia de un reglamento ideal contra el cual se comparará un reglamento FM dado. La comparación consiste en asignar para cada subaspecto un valor porcentual vsA_{ijk} que califique el grado de conformidad de lo indicado en el reglamento en estudio con relación al subaspecto de que se trate, cuando se compara con el reglamento ideal. Dado que a este nivel se está evaluando el subaspecto k del aspecto j de la dimensión i, el valor obtenido por el reglamento evaluado en ese subaspecto se denota como vsA_{ijk} y el mismo es adjudicado por el investigador luego de analizar el reglamento bajo estudio. Los valores de los aspectos y las dimensiones resultan inmediatamente al haber asignado los valores de los subaspectos, por medio de sumas ponderadas considerando los pesos asignados.

En total, el sistema de evaluación propuesto posee 7 dimensiones, cada una de ellas con 25 aspectos que la describen y estos a su vez con 120 subaspectos para ser evaluados por el investigador, formando un sistema de auditoría para un reglamento FM objeto de análisis crítico detallado y susceptible de ser comparado con otros. Para poder calificar el grado de idoneidad del desempeño de un reglamento FM sobre la base de la comparación de sus contenidos contra los subaspectos de los aspectos en cada una de las dimensiones señaladas, se diseñó un índice numérico porcentual al cual se le dio el nombre de Índice de Desempeño de Reglamentación FM, con acrónimo $IDRFM$, definido como el valor esperado (promedio ponderado) de los valores que el reglamento FM en evaluación obtiene para sus $n = 7$ dimensiones, al ser contrastado con la reglamentación ideal aquí establecida. De esta manera, si la dimensión i, (con i desde 1 hasta $i = n = 7$), tiene un peso porcentual dado por pd_i y el reglamento evaluado obtiene un valor porcentual dado por vd_i en esa dimensión, entonces el $IDRFM$ estará dado por el valor esperado según la ecuación (1):

$$IDRFM = \frac{1}{100}\sum_{i=1}^{n} pd_i \cdot vd_i \qquad (1)$$

A su vez el valor vd_i de la dimensión i se obtiene como el valor esperado calculado a partir de los n_i aspectos que componen la dimensión i, cada uno con un peso porcentual pA_{ij} y valor porcentual vA_{ij} en ese aspecto, obtenido por el reglamento bajo estudio, con el nuevo índice j desde 1 hasta n_i, de acuerdo a la ecuación (2):

$$vd_i = \frac{1}{100}\sum_{j=1}^{n_i} pA_{ij} \cdot vA_{ij} \qquad (2)$$

Seguidamente y por recursión, el valor porcentual vA_{ij} del aspecto j de la dimensión i se calcula como el valor esperado obtenido a partir de los n_{ij} subaspectos que componen el aspecto j de la dimensión i, cada uno con un peso porcentual psA_{ijk} y un valor porcentual vsA_{ijk}, con el nuevo índice k variando desde 1 hasta n_{ij}, según la ecuación (3):

$$vAij = \frac{1}{100}\sum_{k=1}^{n_{ij}} psA_{ijk} \cdot vsA_{ijk} \qquad (3)$$

El valor vsA_{ijk} lo asigna el investigador al subaspecto dependiendo del grado de cumplimiento que aprecia en el subaspecto k del

Tabla 2: Dimensión General, $i = 1$, $pd_1 = 10\,\%$, $pA_{1j} = 1,67\,\%$

j	Aspecto Definición	k	Subaspecto Definición	psA_{1jk} %
1	Marco definitorio	1	Definiciones técnicas especificadas.	0,83
		2	Empleo de definiciones estandarizadas.	
2	Canalización de RF.	1	Definición de canales.	0,28
		2	Disponibilidad de canales.	
		3	Frecuencias centrales.	
		4	Ancho de banda de canal.	
		5	Restricción del uso de canales.	
		6	Reserva de canales uso institucional.	
3	Clases de estaciones.	1	Marco para emisoras educativas no comerciales.	0,24
		2	Marco para emisoras de baja potencia.	
		3	Marco para emisoras comunitarias.	
		4	Uso de parámetros PER y ASPT.	
		5	Clases según el tipo de explotación.	
		6	Clases según los parámetros operativos.	
		7	Clases según el tamaño de la población.	
4	Inamovilidad.	1	Del TX.	0,42
		2	De la antena.	
		3	De potencia.	
		4	De frecuencia.	
5	Servicios auxiliares.	1	Enlace Estudios-TX, STL y frecuencias.	0,84
		2	Enlace Móvil-Estudios y frecuencias.	
6	Régimen de transmisión.	1	Horario mínimo de transmisión.	1,67

aspecto j de la dimensión i del reglamento FM bajo análisis. Para simplificar ese proceso el investigador podrá asignar solamente los valores 0, 25, 50, 75 o 100 %, dependiendo del grado en que el reglamento satisface el subaspecto. El modelo jerárquico diseñado se puede escribir en una sola expresión como se ilustra en la Figura 3. El $IDRFM$ es aplicable a cualquier reglamento de radio FM. Ciertas naciones no consolidan en un único reglamento las normas asociadas a las estaciones FM convencionales (comerciales) y las estaciones FM comunitarias, que suelen tener normas posteriores con una reglamentación técnica más simple y un alcance diferente debido a las particulares condiciones socioeconómicas de este tipo de estaciones. Por tratarse de un estudio inicial, la presente investigación se ha limitado a estaciones FM convencionales de Latinoamérica, sin incluir reglamentos de FM comunitarias en la muestra.

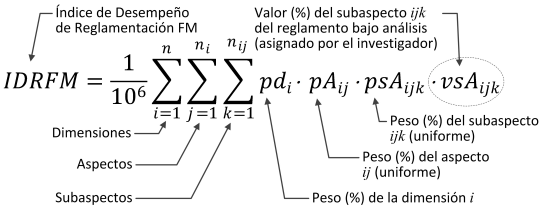


Figura 3: El índice IDRFM como valor esperado multidimensional de un reglamento FM.

3. Resultados y discusión

Se aplicó la metodología propuesta para la obtención del $IDRFM$ a la muestra de reglamentos FM de 16 países latinoamericanos. Se evaluaron los reglamentos, normas, decretos, resoluciones y providencias vigentes y asociadas al marco legal de la radiodifusión FM de las siguientes naciones: Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Colombia, Cuba, Ecuador, El Salvador, México, Nicaragua, Panamá, Paraguay, Perú, Rep. Dominicana, Uruguay y Venezuela.

Se seleccionó esa muestra hispanohablante y lusófona debido a que posee una cultura similar. Las fuentes de los reglamentos fueron los sitios web oficiales de los entes reguladores, las gacetas oficiales correspondientes y/o el portal repositorio de Observacom. No se pudo obtener la normativa

Tabla 3: Dimensión Calidad, $i = 2$, $pd_2 = 25\,\%$, $pA_{2j} = 5,00\,\%$

j	Aspecto Definición	k	Subaspecto Definición	psA_{2jk} %
1	Equipamiento	1	Calidad mínima de equipamiento y tolerancias.	1,25
		2	TX: APC#, AFC##, limitador e instrumentación.	
		3	Medida de potencia: Método Directo/indirecto.	
		4	Estabilidad de frecuencia del transmisor.	
2	Certificación	1	Período de prueba e inspección.	1,67
		2	Mediciones durante el período de prueba.	
		3	Certificación recurrente de la calidad operativa.	
3	Fidelidad	1	Desviación de frecuencia y % de modulación.	0,56
		2	Ancho de banda de audio y sobremodulación.	
		3	Diseño acústico adecuado de los estudios.	
		4	Respuesta en frecuencia de audio (filtrado).	
		5	Límites de distorsión armónica de audio.	
		6	Límite del nivel de ruido en la banda de audio.	
		7	Mediciones de: Frecuencia portadora, respuesta en frecuencia y distorsión armónica de audio.	
		8	Estándares de sonido FM mono y estéreo.	
		9	Mediciones de la transmisión mono y estéreo.	
4	Confiabilidad	1	TX de respaldo.	1,67
		2	Modularidad del TX.	
		3	Régimen de no interrupción de transmisiones.	
5	Cobertura	1	Contornos de servicio de campo eléctrico.	0,38
		2	Uso de datos topográficos oficiales o estándar.	
		3	Cartas de campo eléctrico estandarizadas.	
		4	Posibilidad del empleo de antenas directivas.	
		5	Orientación de la antena al centro de la localidad.	
		6	Polarización de antena adicional a la horizontal.	
		7	Áreas de servicio primario y urbano.	
		8	Cálculo de cobertura empírico estándar.	
		9	Empleo de factor de rugosidad y obstrucciones.	
		10	Cobertura de áreas pobladas de la ciudad sede.	
		11	Ubicación de TX cerca del centro del área de servicio, con elevación adecuada.	
		12	Uso de boosters* y/o translators**.	
		13	Uso de preacentuación estandarizada.	

#APC: Control Automático de Potencia. ##AFC: Control Automático de Frecuencia.
*Booster: Retransmisor vía amplificador de RF. **Translator: Repetidor con cambio de frecuencia.

FM de Costa Rica, Guatemala y Honduras.

A los fines de calibración previa de prueba (sin incluirse en los resultados totales de la muestra) se aplicó primero la metodología a los EE.UU. en base a las normas FM de la FCC en la 47 CFR Part 73 de los Radio Broadcast Services del repositorio e-CFR. Los subaspectos asociados a EE.UU. fueron evaluados de acuerdo a la primera columna de datos por cada dimensión en la figuras que responden a un código de colores, donde se empleó la notación ijk de subaspectos de la sección 2 con sus definiciones retóricas dadas desde la tablas correspondientes según los enteros i, j y k, y los valores asignados que llenan las casillas de los subaspectos pueden ser: 0, 25, 50, 75 o 100 dependiendo del grado de cumplimiento observado del subaspecto, como se estableció en la metodología. Reutilizando el código de colores de las dimensiones que se empleó en la Figura 1 se presentan los resultados de la evaluación de los subaspectos, correspondiendo la Figura 4 a la dimensión 1, la Figura 5 a la dimensión 2, la Figura 6 a la dimensión 3, la Figura 7 a la dimensión 4, la Figura 8 a la dimensión 5, la Figura 9 a la dimensión 6 y la Figura 10 a la dimensión 7, todas ellas con 5 niveles de saturación de color definidos en las escalas de las figuras, al pie y a la derecha, formando un patrón pixelado.

Se obtuvo un $IDRFM$ de 73,21 para EE.UU.,

Tabla 4: Dimensión Compatibilidad, $i = 3$, $pd_3 = 20\,\%$, $pA_{3j} = 6,67\ \%$

j	Aspecto Definición	k	Subaspecto Definición	psA_{3jk} %
1	Interferencia de RF	1	Especificación de contorno protegido.	0,39
		2	Obligación de no causar interferencias.	
		3	Uso de filtro de armónicas de RF.	
		4	Reducción de potencia por altura de antena.	
		5	Empleo de antenas directivas.	
		6	Limitación de cobertura por interferencia.	
		7	Asignación de canales en comunidades.	
		8	Retícula de canales según la clase de estación.	
		9	Asignación de canales según instructivo.	
		10	Ubicación del TX fuera de las poblaciones.	
		11	Matriz de distancias mínimas entre estaciones según sus clases hasta 3er canal adyacente.	
		12	Límites de radiaciones no esenciales (filtrado).	
		13	Factibilidad de co-locación de antenas.	
		14	Rel. de protección hasta 3er canal adyacente.	
		15	Atenuación de emisiones no esenciales.	
		16	Consideraciones sobre el bloqueo de RF.	
		17	Interferencia de estaciones translator o booster.	
2	Interferencia de IF y otras.	1	Matriz de distancias mínimas entre estaciones según sus clases para separación en torno a IF*.	0,95
		2	Intermodulación de segundo y tercer orden.	
		3	Rechazo a frecuencia imagen.	
		4	Ausencia de interferencia perjudicial sobre TV.	
		5	Protección del canal 6 de TV.	
		6	Distancia entre canal 6 e inicio de la banda FM.	
		7	Distancias mínimas a aeropuertos y protección.	
3	Coordinación internacional.	1	Condiciones de operación en áreas fronterizas.	3,34
		2	Acuerdos internacionales y otras restricciones.	

*IF. Frecuencia intermedia, con límites de 10,6 y 10,8 MHz.

con una distribución por dimensiones según la Figura 11. Se aprecia la baja puntuación que obtuvo en la dimensión 5 (RR.HH.), con 4,44; si bien en el resto sus puntajes de las dimensiones son elevados, como era de esperarse. Las normas de la FCC de EE.UU. han sido referencia para la elaboración de la mayoría de los reglamentos FM de Latinoamérica, de ahí que su uso previo de calibración fuera pertinente, antes de analizar la muestra.

A continuación se calculó el $IDFRM$ para la muestra en estudio. En el resto de las columnas de las figuras con patrones pixelados presentados por dimensión, destinadas a la muestra, se suministran los valores asignados a los subaspectos, nuevamente entre 0 y 100 dependiendo del grado de cumplimiento observado del subaspecto de cada reglamento. Los resultados se presentan en la Figura 12 donde cada barra se compone de siete segmentos con tamaños proporcionales a los puntajes obtenidos en cada una de las dimensiones, empleándose el mismo código de colores. El valor promedio del índice para la muestra, denotado $IDRFM_{prom}$, resultó de 34,55 y su distribución por dimensiones se ilustra en la Figura 13. La Tabla 9 aporta información estadística sobre los resultados. El $IDRFM$ de la muestra posee una alta desviación estándar de 13,40 y un rango comprendido entre un mínimo de 16,54 (Chile) y un máximo de 68,94 (Venezuela). Los valores más elevados, de Venezuela y Brasil (56,97) poseen las contribuciones más altas en la dimensión de Calidad, y se distancian del promedio debido a lo amplio de sus reglamentos y al haber reforzado las dimensiones de RR.HH. y de Transparencia, donde el resto obtuvo valores bajos.

La muestra tiende a presentar bajos niveles en lo relativo a tres de las dimensiones:

Tabla 5: Dimensión Seguridad, $i = 4$, $pd_4 = 20$ %, $pA_{4j} = 3,33$ % .

Aspecto j	Definición	Subaspecto k	Definición	psA_{4jk} %
1	Autorizaciones	1	Operación del TX	0,56
		2	Exclusividad de uso del recinto del TX.	
		3	Homologación del TX.	
		4	Control remoto del TX.	
		5	Autorización de la entidad de aeronáutica civil.	
		6	Conformidad exposición humana a la RF.	
2	Emergencia Nacional	1	Sistemas de alerta nacional implementado.	1,67
		2	Regulación relativa a la cadena nacional.	
3	Identificaciones	1	Identificación regular de la estación al aire.	3,33
4	Instrumentación	1	Monitor de modulación.	0,67
		2	Monitor de frecuencia.	
		3	Medidor de potencia.	
		4	Medidor de voltaje/corriente de etapa final TX.	
		5	Receptor/monitor para cadena nacional.	
5	Mantenimiento	1	Rutinas de mantenimiento.	0,67
		2	Balizaje y pintura conforme a aeronáutica civil.	
		3	Mantenimiento de torre: Pintura y balizaje.	
		4	Puesta a tierra del sistema de antena.	
		5	Protección contra descargas atmosféricas.	
6	Protección a las personas.	1	Protección al personal que opera el TX.	0,83
		2	Sistemas de protección del TX.	
		3	Conformidad de exposición de RF y zonas.	
		4	Protocolo en caso de falla de balizaje nocturno.	

Tabla 6: Dimensión Recursos Humanos, $i = 5$, $pd_5 = 10$ %, $pA_{5j} = 10,00$ %.

Aspecto j	Definición	Subaspecto k	Definición	psA_{5jk} %
1	Personal	1	Representante legal y representante técnico.	2,00
		2	Personal de dirección técnica.	
		3	Personal técnico/profesional de operación.	
		4	Personal de locución.	
		5	Personal de guardia.	

Tabla 7: Dimensión Transparencia, $i = 6$, $pd_6 = 10$ %, $pA_{6j} = 3,33$ %.

Aspecto j	Definición	Subaspecto k	Definición	psA_{6jk} %
1	Documentación y registro.	1	Gestión de libros/bitácora y registros técnicos.	1,11
		2	Planos y manuales de la planta TX in situ.	
		3	Grabación de la programación diaria.	
2	Publicaciones.	1	Publicación de datos para la elaboración de proyectos por los particulares interesados.	1,67
		2	Publicación en órgano oficial de divulgación de la concesión y sus atributos.	
3	Tiempos.	1	Tiempo máximo de respuesta de una solicitud.	1,67
		2	Duración del permiso de la concesión.	

Tabla 8: Dimensión Servicios adicionales, $i = 7$, $pd_7 = 5$ %, $pA_{7j} = 5,00$ % .

j	Aspecto Definición	k	Subaspecto Definición	psA_{7jk} %
1	Servicios subsidiarios y/o digitales	1	Servicio SCA*.	1,00
		2	MUX** de subportadoras en banda base.	
		3	Servicio de sistema de datos por radio.	
		4	Servicio híbrido analógico-digital.	
		5	Retransmisión del programa en Internet.	

*SCA: Autorización de Comunicaciones Subsidiarias. ** MUX: Multiplexión (FDM).

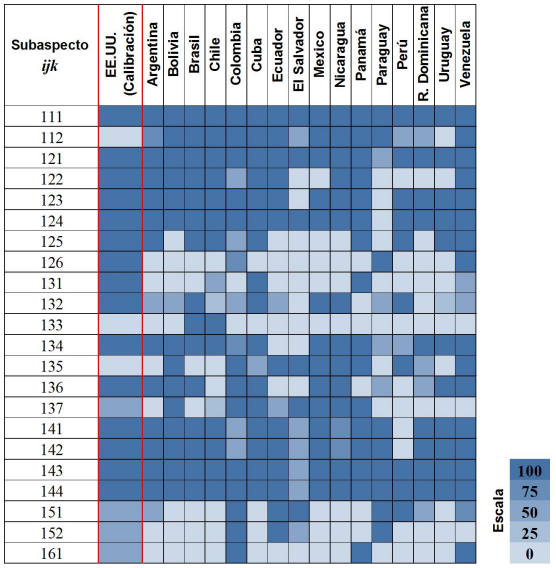


Figura 4: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión “General”. Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 2.

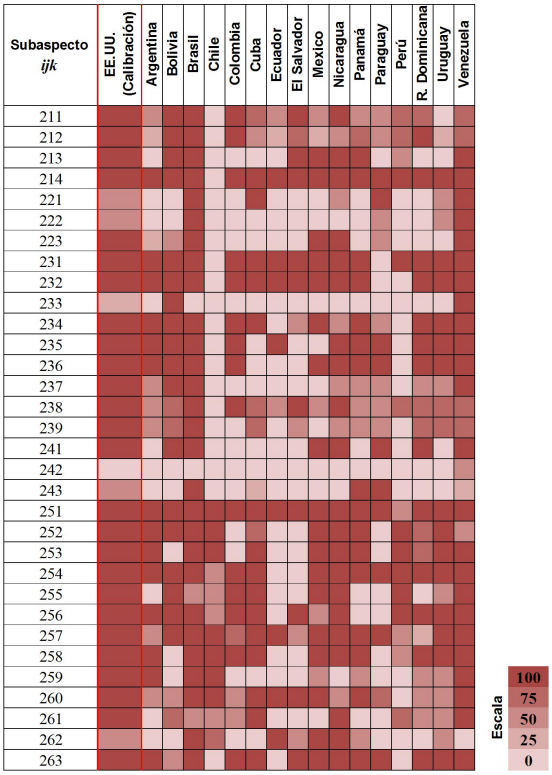


Figura 5: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión “Calidad”. Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 3.

RR.HH., Transparencia y Servicios Adicionales. Ello pudiera ser consecuencia de la inclusión de parte de esa información normativa en otros instrumentos más allá del reglamento, tales como los instructivos para la entrega de recaudos de los proyectos, reglamentos adicionales, condiciones de operación, etc. Sería oportuna una consolidación normativa en un reglamento único por país producto de la actualización de las normas. En este sentido, con el objetivo de que los países en Latinoamérica puedan aumentar su $IDRFM$, se advierte de los resultados sobre la oportunidad de los entes reguladores de someter a consideración de las entidades legislativas de sus naciones sobre la actualización de la normativa FM de manera que se fortalezcan las dimensiones críticas de los reglamentos a través de la inclusión o revisión de determinados aspectos y subaspectos en los cuales el puntaje sea bajo.

Para ello se puede definir una escala Likert del grado de importancia de la revisión requerida, de acuerdo al potencial margen de mejora viable en cada dimensión del reglamento, definido como el

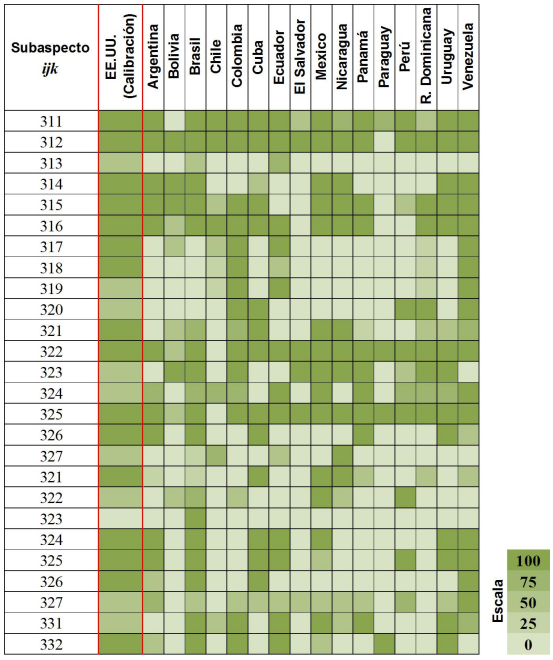


Figura 6: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión "Compatibilidad". Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 4.

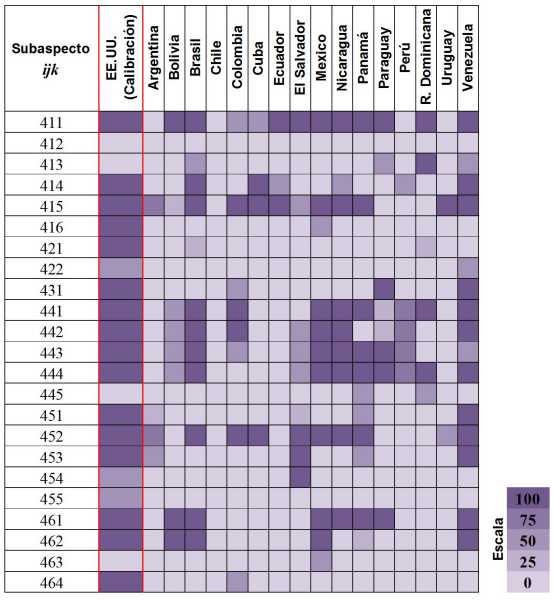


Figura 7: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión "Seguridad". Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 5.

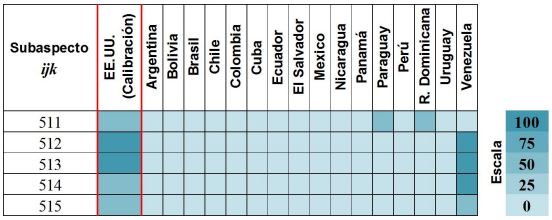


Figura 8: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión "Recursos Humanos". Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 6.

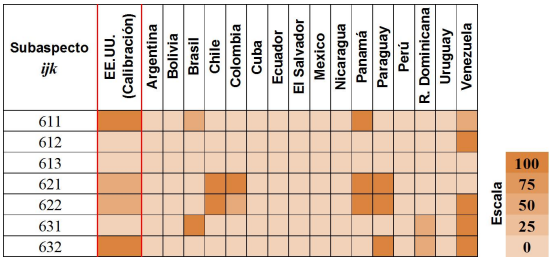


Figura 9: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión "Transparencia". Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 7.

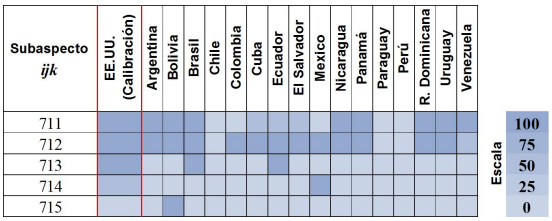


Figura 10: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión "Servicios adicionales". Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 8.

complemento del puntaje máximo vd_i que pudiera obtenerse en la dimensión i, empleando para la escala unas categorías de importancia de la A a la E, definidas por rangos como se indica en la Tabla 11, que aplicada a los resultados de la Figura 12 por país resulta en la propuesta de oportunidades de mejora normativa de la Tabla 11, observándose que la atención a las dimensiones 2, 3 y 4 redundará en un incremento apreciable del $IDRFM$, entre otras

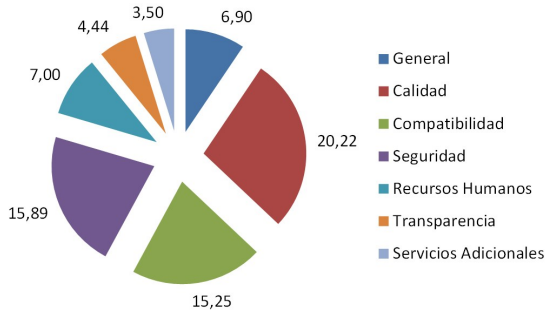


Figura 11: $IDRFM$ de 73,21 la reglamentación FM de EE.UU (FCC), para calibración.

Tabla 9: Contribuciones de las dimensiones al $IDRFM$ de la muestra

i	Dimensión	Media	%	σ	Máximo	Mínimo
1	General	5,83	16,87	1,29	8,58	4,15
2	Calidad	12,24	35,42	5,03	22,39	3,75
3	Compatibilidad	8,40	24,32	4,35	16,32	2,24
4	Seguridad	4,28	12,39	3,11	12,11	0,00
5	Recursos Humanos	0,56	1,63	1,75	7,00	0,00
6	Transparencia	1,61	4,67	2,20	6,67	0,00
7	Servicios Adicionales	1,63	4,70	0,96	3,00	0,00

opciones de mejora.

Tabla 10: Escala para la oportunidad de mejora de la reglamentación FM.

Rango del valor obtenido en la dimensión, vd_i	Importancia de la inclusión o mejora de aspectos/subaspectos en la dimensión i	Categoría
>20,00	Extremadamente importante.	A
15,00-19,99	Muy importante.	B
10,00-14,99	Importante.	C
5,00-9,99	Conveniente.	D
0,00-4,99	Favorable.	E

Las sugerencias de importancia de la Tabla 11 permiten establecer jerarquías y planificar por objetivos al momento de actualizar la normativa del marco técnico FM en las naciones de la muestra. Si bien la muestra estudiada no incluyó emisoras FM Comunitarias, pruebas preliminares arrojan unos índices $IDRFM$ más bajos para ese tipo de entidades, observándose que sus reglamentos omiten consideraciones técnicas importantes, reemplazadas por otras de tipo económico y social. Si se crea un marco técnico-legal para emisoras FM comunitarias éste debería ser compatible con el marco preexistente de las emisoras FM convencionales en cuanto a todo lo relacionado con las interferencias y distancias mínimas entre ellas, y en relación a la oportunidad equitativa de los interesados en poder utilizar una frecuencia disponible. Esto justifica la realización de un estudio posterior en este sentido.

Tabla 11: Importancia de la mejora de aspectos/-subaspectos de las dimensiones para aumentar el $IDRFM$ de los reglamentos de la muestra.

País	Dimensión						
	1	2	3	4	5	6	7
Argentina	E	B	C	B	C	C	E
Bolivia	E	D	B	B	C	C	E
Brasil	E	E	E	C	C	D	E
Chile	E	A	B	A	C	D	D
Colombia	E	C	D	C	C	D	E
Cuba	E	C	C	B	C	C	E
Ecuador	E	B	D	B	C	C	E
El Salvador	D	B	B	B	C	C	E
México	E	C	D	C	C	C	E
Nicaragua	E	D	C	C	C	C	E
Panamá	E	C	C	C	C	D	E
Paraguay	E	C	B	C	D	D	D
Perú	D	B	C	B	C	C	D
R. Dominicana	D	C	B	B	D	D	E
Uruguay	D	C	D	B	C	C	E
Venezuela	E	E	D	D	E	E	E

1: General, 2: Calidad, 3: Compatibilidad, 4: Seguridad, 5: RR.HH., 6: Transparencia, 7: Servicios Adicionales.

4. Conclusiones

Basándose en el análisis de los resultados del $IDRFM$ de la sección 3, de sus dimensiones y aspectos, y del estudio de cada uno de los reglamentos de los 16 países de la muestra, se establecen ciertas conclusiones acerca de estas normativas latinoamericanas, descritas a continuación.

En relación a la dimensión 1 (General), en cuanto al número de clases administrativas de las estaciones FM, que son categorías con determinadas PER y $ASPT$ máximas para limitar la interferencia, se observó que los países difieren

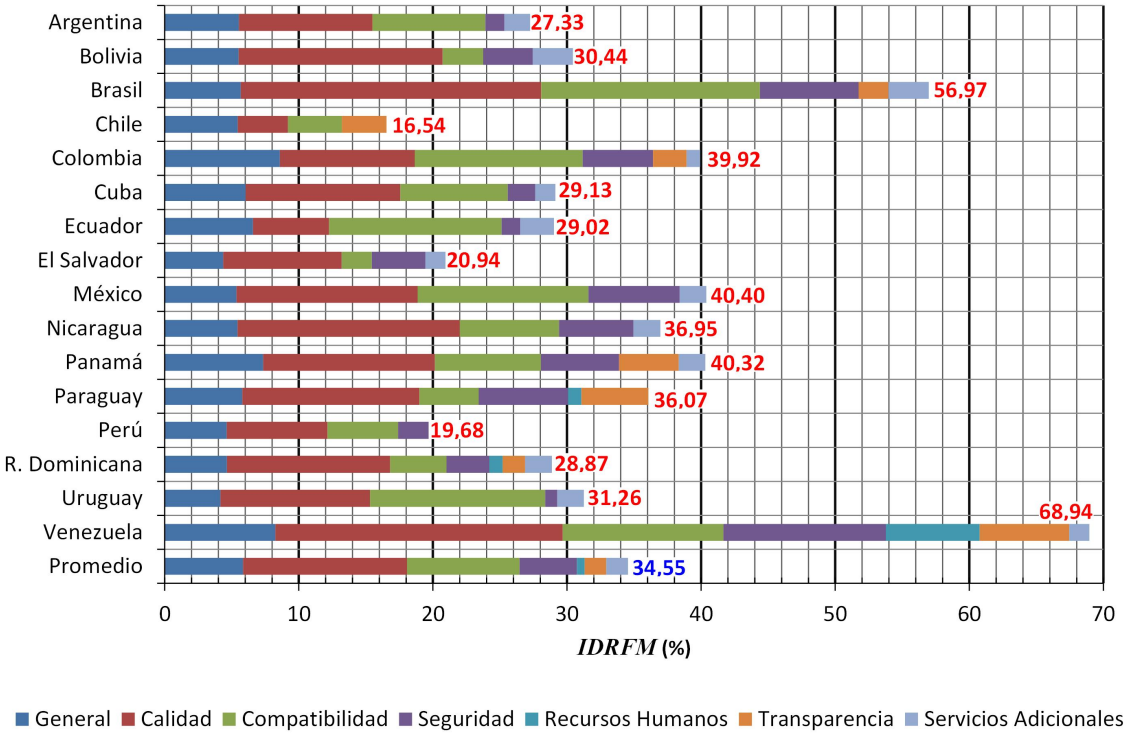


Figura 12: $IDRFM$ y dimensiones de los reglamentos de los países de la muestra de Latinoamérica.

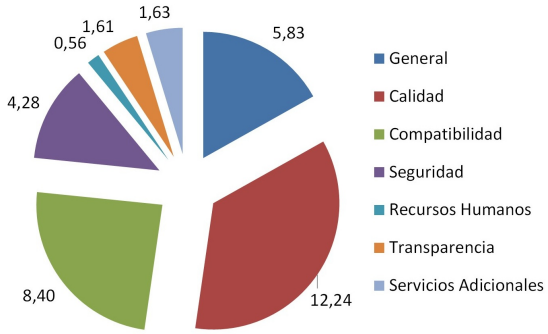


Figura 13: Contribución por dimensión al $IDRFM_{promedio}$ de 34,55 de la muestra latinoamericana.

en su cantidad y en los valores de tales atributos, desde Brasil con 10 clases (en 4 categorías) hasta países que no poseen clases como Chile, Ecuador, El Salvador y Panamá. Los valores máximos permitidos también varían entre naciones, lo cual hace que las clases no sean comparables. La falta de estandarización internacional de las clases y sus atributos puede dificultar de coordinación en la frontera. Puede añadirse que la especificación de los requerimientos de los radioenlaces STL incluyendo sus frecuencias se norma sólo en 8 países, lo cual disminuye a 4 en el caso de los requerimientos y frecuencias para radioenlaces móvil-estudio.

En la dimensión 2 (Calidad), se observó que la mayoría de los países emplean métodos de cálculo empíricos-estadísticos para cobertura e interferencia, como los de FCC e ITU, basados en cartas de campo eléctrico $E(L,T)$ según el porcentaje de localidades L y del tiempo T. En Argentina se indica que puede emplear el método la FCC o de ITU, lo cual no se considera adecuado ya que hace posible que dos estudios elaborados con métodos distintos no sean comparables. En este sentido Brasil utilizaba el método de la FCC, pero ha migrado al método de la Rec. ITU P.1546, lo cual favorece la estandarización. México es el único país que exige el complicado y conocido método de predicción Longley-Rice (ITM) y otra excepción es Panamá, que invoca a la norma BPR-90-4 de la Comisión de Regulación de Comunicaciones del Canadá para determinar la factibilidad en relación a la interferencia. También ocurre que el reglamento de Paraguay no menciona cómo se realizan los cálculos de cobertura/interferencia.

Cabe señalar además que no todos los reglamentos incluyen la corrección ΔF(dB) por factor de rugosidad ΔH (m), ni las pérdidas adicionales debidas a obstrucciones múltiples, por lo que en esos casos se tendrán sobreestimaciones del área de cobertura/interferencia.

En cuanto al establecimiento de un período de prueba inicial, sólo 6 de los países lo exigen. En relación al empleo de repetidores, su uso se contempla en 7 de las naciones, limitado a las áreas montañosas para cobertura en zonas de sombra. En el aspecto de confiabilidad cabe destacar lo indicado por Brasil, que plantea además del usual requerimiento de un transmisor auxiliar el uso opcional de una antena de emergencia y también la norma exige el uso obligatorio de carga artificial para pruebas.

Al revisar la dimensión 3 (Compatibilidad), se observó en relación al uso de una matriz de distancias mínimas entre estaciones según sus clases y separaciones de frecuencias en RF, 4 países la definen hasta el tercer canal adyacente (±600 kHz), 6 hasta el segundo canal adyacente (±400 kHz) y 6 no la definen. Venezuela posee una matriz pero está incompleta, y una solución a ese problema fue propuesta por Robledo y Castañeda [3]. También en el caso de Chile se omiten consideraciones para la limitación de las interferencias. La mayoría de los reglamentos establecen las relaciones de protección (dB) contra la separación de frecuencias, si bien sólo 4 países lo hacen hasta el tercer canal adyacente, 7 países lo hacen hasta el segundo canal y 5 omiten por completo esta importante consideración de compatibilidad. También en este sentido de compatibilidad 8 naciones emplean curvas de disminución de la *PER* por exceso de la *ASPT*, sin indicar la fuente de ese modelo, y 8 carecen de este mecanismo a priori de limitación de interferencias y sobrealcance, el cual debería ofrecerse de acuerdo a las clases administrativas. En cuanto a la planificación de RF, 5 países definen una retícula geográfica/toponímica para asignación de frecuencias en las localidades, siendo la de Colombia bastante específica y donde Chile, Ecuador y R. Dominicana lo hacen con menos detalle. En el caso de Venezuela la retícula no se ha actualizado pues la única definida que se ha podido apreciar es la del instructivo técnico FM de los años 70 del siglo XX del MTC, posiblemente obsoleta por los cambios ocurridos de facto desde entonces. Esta consideración normativa de acotar la *PER* según la *ASPT* es omitida en 11 de los países analizados, problema que de solventarse, aumentaría el *IDRFM*.

En la dimensión 4 (Seguridad) llama la atención amplia cantidad de subaspectos con puntuación cero (Figura 7), correspondientes al color más claro de esa dimensión en los píxeles, que indica que la misma no es suficientemente abordada en la mayoría de los reglamentos, con excepción de Brasil, México y Nicaragua, que dan valor a las protecciones técnicas de los sistemas para la salvaguarda del personal operativo y de los bienes.

En la dimensión 5 (RR.HH.), se observó que salvo en Venezuela los reglamentos omiten cualquier consideración sobre este ámbito. En la dimensión 6 (Transparencia), de los 16 países 7 de ellos establecen canales para la publicación de los listados de estaciones autorizadas con sus datos técnicos. Por ejemplo en el caso de México el RPC o Registro Público de Concesiones del Instituto Federal de Telecomunicaciones posee un repositorio de datos abiertos donde se muestran las concesiones de estaciones FM, si bien no aparecen allí las coordenadas geográficas del transmisor ni la clase de la estación. Una publicación periódica de todas las estaciones FM con esos datos es indispensable para favorecer el crecimiento racional del sector, especialmente en lo relativo a las interferencias y compatibilidad, y aumentaría el *IDRFM*. También se debe mencionar que en Paraguay se realiza semestralmente una licitación pública de licencias de operación, siendo posible para una estación una única renovación. Panamá efectúa convocatorias bianuales. Este esquema periódico de oportunidades favorece la equidad.

Con respecto a la dimensión 7 (Servicios Adicionales), salvo el caso de México, en los reglamentos revisados no hay planes de migración y/o compatibilidad con sistemas híbridos de servicios digitales de radiodifusión. También se puede mencionar que el Servicio RDS (o equivalente) está poco desarrollado, salvo el caso

de Brasil, donde la normativa sobre ese recurso digital es amplia.

La metodología aplicada en este estudio para crear un índice de desempeño operativo-técnico pudiera ser reutilizada con modificaciones en otras normativas de la radiodifusión tales como la asociada a las estaciones de radio AM y las estaciones de onda corta (SW), y con cambios mayores a otros servicios de radiocomunicaciones como TV, telefonía móvil y radioayudas a la navegación aérea. En relación a FM, el *IDRFM* se puede utilizar como herramienta para el análisis comparado de normas técnicas entre naciones, como un puente objetivo y cuantitativo de información que brinda coherencia entre las dispares disciplinas de la ingeniería y las ciencias jurídicas, obligadas a converger con eficiencia en el sector de radio FM.

5. Referencias

[1] República de Venezuela. *Reglamento sobre la operación de las estaciones de radiodifusión sonora*. Decreto No. 2.77del 21 de enero de 1993. Gaceta Oficial de la República de Venezuela No. 4.530 Extraordinario del 10 de febrero de 1993. Caracas, 1993.

[2] República Bolivariana de Venezuela. *Reglamento de radiodifusión sonora y televisión abierta comunitarias de servicio público, sin fines de lucro*. Decreto No. 1.521 del 3 de noviembre de 2001. Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 37.359 del 8 de enero de 2002, Caracas, 2002.

[3] F. Robledo e I. Castañeda. Nota técnica; propuesta de una matriz de distancias mínimas entre estaciones de radiodifusión fm basada en cartas e(50,50)–e(50,10) de fcc e itu–r. *Revista Ingeniería UC*, 22(1):110–119, 2015.

[4] P.J. Baquero. Contribución de la planificación técnica al desarrollo de la radio. *Revista Latina de Comunicación Social*, 56, 2004.

[5] M. Bisbal. La frecuencia modulada, su reglamentación y la emisora cultural de Caracas. *Comunicación: Estudios venezolanos de comunicación*, 11(49-50):31–52, 1985.

[6] F. Peinado. La Radiodifusión Sonora en España: Evolución Jurídica. *Revista General de Información y Documentación*, 8(2):173–192, 1998.

[7] N. Duarte y H. Paz. Justificación de una propuesta regulatoria para radiodifusión sonora y transmóviles en las fronteras colombianas. *Revista Ingeniería Investigación y Desarrollo*, 15(2):31–41, 2015.

[8] Unión Internacional de Telecomunicaciones UIT-R. *Recomendación UIT-R BS.412-9 (12/1998) Normas para la planificación de la radiodifusión sonora con modulación de frecuencia en ondas métricas*. Ginebra, 2010.

[9] International Telecommunications Union ITU-R. *Recommendation ITU-R BS.450-4 (10/2019) Transmission standards for FM sound broadcasting at VHF*. Geneva, 2019.

[10] Unión Internacional de Telecomunicaciones UIT-R. *Recomendación UIT-R BS.467 Características Técnicas de las transmisiones de radiodifusión estereofónica con modulación de frecuencia que han de ser controladas Sistema de frecuencia piloto*. Ginebra, 1970.

[11] Unión Internacional de Telecomunicaciones UIT-R. *Recomendación UIT-R BS.638 Términos y definiciones utilizados en la planificación de frecuencias para radiodifusión sonora*. Ginebra, 1986.

[12] Unión Internacional de Telecomunicaciones UIT-R. *Recomendación UIT-R BS.641 Determinación de la relación de protección en radiofrecuencia en la radiodifusión sonora con modulación de frecuencia*. Ginebra, 1986.

Electronic hammer for nondestructive determination of compaction characteristics of fine-grained soils

Behrouz Halimi[a], Hamidreza Saba[b,*], Saeid Jafari MehrAbadi[c], Saeid Saeidi Jam[d]

[a] *Department Of Civil Engineering, Islamic Azad University, Arak branch, Arak, Iran.*
[b] *Department of Civil Engineering, Tafresh University, Tafresh, Iran.*
[c] *Department of Mechanical Engineering, Islamic Azad University, Arak branch, Arak, Iran.*
[d] *Department of Civil Engineering, Islamic Azad University, Hamedan branch, Hamedan, Iran.*

Abstract.- Obtaining physical and mechanical parameters of soil are mostly obtained in laboratories or by field tests. The main goal of this research is to determine compaction characteristics of fine-grained soils (clayey soils or Kaolinite) using an invented electronic hammer without the necessity of sampling and its complexity. To verify the accuracy of the invented device, first, using the modified Proctor compaction test introduced in AASHTO standard, is prepared compacted soil with different ratios. Induced shear waves increase resistance and voltage of strain gauge and force sensor. These values are transmitted to the AVR microcontroller using an ADC and finally, the soil strength is computed and displayed on the LCD. Comparing the results of the electronic hammer with direct shear test device leads to obtaining numerous correlation relations. Several soil samples with different compaction percentages and specific weights are evaluated and just with an impact of the hammer on the surface and using the correlation relations, compaction percentage or specific weight is estimated. The results show values less than 2 hammer reading are equivalent to compaction percentage less than 75% and more than 3 hammer reading values are equivalent to compaction percentage more than 90%.

Keywords: RH[2] Impact Hammer; compaction behavior; unsaturated clayey soils.

Martillo electrónico para la determinación no destructiva de características de compresión de suelos de grano fino

Resumen.- La obtención de parámetros físicos y mecánicos del suelo se obtiene principalmente en laboratorios o mediante pruebas de campo. El objetivo principal de esta investigación es determinar las características de compactación de los suelos de grano fino (suelos arcillosos o caolinita) utilizando un martillo electrónico inventado sin la necesidad de un muestreo y su complejidad. Para verificar la precisión del dispositivo inventado, primero, usando la prueba de compactación Proctor modificada introducida en el estándar AASHTO, se prepara tierra compactada con diferentes proporciones. Las ondas de corte inducidas aumentan la resistencia y el voltaje del medidor de deformación y el sensor de fuerza. Estos valores se transmiten al microcontrolador AVR utilizando un ADC y, finalmente, la resistencia del suelo se calcula y se muestra en la pantalla LCD. La comparación de los resultados del martillo electrónico con el dispositivo de prueba de corte directo conduce a la obtención de numerosas relaciones de correlación. Se evalúan varias muestras de suelo con diferentes porcentajes de compactación y pesos específicos y solo con un impacto del martillo en la superficie haciendo uso de las relaciones de correlación, se estima el porcentaje de compactación o el peso específico. Los resultados muestran que los valores de lectura del martillo inferiores a 2 son equivalentes al porcentaje de compactación inferior al 75 % y los valores de lectura del martillo superiores al valor 3 son equivalentes al porcentaje de compactación superior al 90 %.

Palabras clave: martillo de impacto RH[2]; comportamiento de compresión; suelos arcillosos insaturados.

Received: November 01, 2019.
Accepted: December 27, 2019.

1. Introduction

In soil science, determining soil strength and deformation parameters are highly important. Specifying the bearing capacity of the soil, calculating the dimensions of foundations, controlling stability against slip and wedge failure, determining

* Correspondence author:
*e-mail:*hr.saba@aut.ac.ir (H. Saba)

[2]Abbreviation's inventor: B. Halimi (Registered in Intellectual Property Center, Iran, Patent number 139551140003008798. Dated 13-10-2016)

external bearing capacity on the soil structure and controlling soil settlement and permeability can be done using these parameters.

Grisso [1] conducted lots of researches about the electronic conductivity of clayey soils, sand and silt to obtain the Cation Exchange Capacity (CEC), check the values of pore water pressure in deep clay soils, determine layer thickness and some similar parameters by automated machines like pulling truck equipped with electronic conductivity sensors. Sharma [2], determined P-wave velocity, impact strength index, slake durability index and UCS for seven rock types using various standard methods in the laboratory. Based on the obtained results, they proposed reliable empirical equations for the determination of the given parameters by knowing the P-wave velocity. Weidinger [3] calculated parameters such as the percentage of humidity, temperature degree and the shrinkage rate in the coarse-grained soils only by time-domain reflectometry sensor and transmitting waves. Hemmat [4], using cone penetration testing (CPTu) and electronic probes, determined the special weight, density, pore water pressure, soil friction angle, and cohesion. Harb [5], using Real-Time Kinematic GPS (RTK-GPS), measured the shear strength of soils at various depths in the field. Law [6] determined the soil hardness parameters at deep hole drilling in the Kenny Hill area and the correlation of Standard Penetration Test (SPT) was assessed by Plaxis software and hardening soil method. Lin [7], using the cone index experiment and dual-sensor vertical penetrometer (DSVP), compared and assessed the relationship between humidity content and bulk modulus of the soil in the field. Also, Keller [8] applied Boussinesq stress distribution method at a depth of 30 to 70 cm from ground level and calculated parameters such as Poisson's ratio, vertical stresses, modulus of elasticity and special weight in the range of elastic behavior of the soil. Rao [9] introduced a method to determine the compressive strength of decaying materials (i.e. falling soil). This method was based on shear wave velocity measurements at the location. After analysis, some cement added to increase the strength of break zones. El Abassi [10] proposed a new ultrasound method for measuring the physical and mechanical properties of rocks. They found that good linear correlations can be found between the longitudinal velocity and other physical rock properties, such as the transverse velocity, Young's modulus, Poisson's ratio, and bulk density. Therefore, based on the correlations suggested by them, estimations of the mechanical rock properties from the sole measurement of longitudinal velocity can be possible. Khalil [11] summarized the elastic moduli and geotechnical parameter relationships as derivation of VP, VS, and density values. Then, they obtained geotechnical parameters from seismic measurements in the two fields which were located in Egypt and Saudi Arabia. In this way, by gathering both VP and VS using refraction data, and the density of rock samples, they drew contour maps for geotechnical parameters such as Poisson's Ratio and Young's Modulus in the area of the project.

Obviously, determining the shear strength and bearing capacity of soil as well as the elastic settlements with field and laboratory data are very important. Taking samples of field soil, transferring the samples to the laboratory and testing is very time-consuming and need high cost as well as high level of skill and precision to obtain acceptable results. Due to errors of non-calibrated devices and human errors, accuracy of the results will reduce that can cause egregious errors in designs and decisions of experts and geotechnical engineers [12].

As this paper aims to present an innovative electronic device with high sensitivity, compaction parameters of soil can be calculated just with few impacts on different points of fine-grained soil. This new device is called RH hammer and its dimension is like a Schmidt hammer and it will be used as a non-destructive test to calculate the mechanical parameters of the soil. This new device works on materials with stiffness much less than concrete. It is notable that the average compressive strength of soil on average is about 100 to 300 kilograms per centimeters squared and for concrete is about 1 to 3 kilograms per centimeters squared.

2. RH Impact Hammer Design

Because of the soft structure of soils compared to rocks, it is not possible to use Schmidt hammer for calculating the compressive strength of soil. In this section, a newly designed device called RH impact hammer, shown in Figure 1, is introduced. This hammer is designed based on the analog Schmidt hammer with softer internal spring and lighter internal mass so that smaller impact is applied on the soil surface. It can calculate parameters such as compaction or specific weight surfaces by a sensor that is mounted to its end. Therefore, the compaction characteristics of the material can be obtained by applying a few impacts and reading the hammer numbers in horizontal and vertical directions.

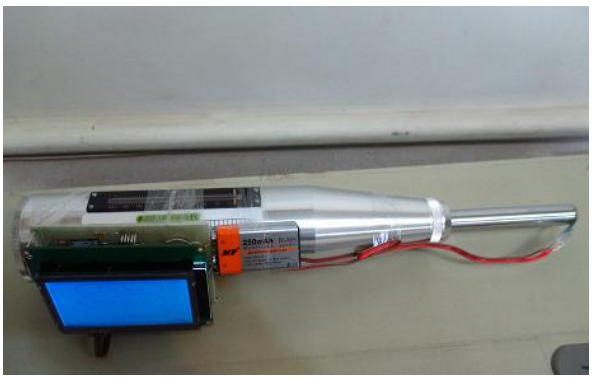


Figure 1: Electronic impact hammer.

Firstly, it is necessary to introduce the details of the RH impact hammer and then, explain the process of the experiment. Highly-sensitive sensor, called force-sensing resistor (FSR), with an electric circuit is used at the end of the invented hammer that produces electronic potential proportional to the applied pressure. The sensor is displayed in Figure 2. The output of the FSR sensor is resistance that after converting to a voltage and filtering, it is first read with an ADC (Analog Digital Converter) of the AVR microcontroller and then, after integrating acceleration-time graph and some mathematical calculations, the compressive strength that is proportional to stiffness of the soil, is computed and shown on LCD display [13].

RH impact hammer is schematically shown in Figure 3 in three different states. In the state 1,

Figure 2: FSR Sensor.

no pressure is applied and the internal spring is in its relaxed state. If the end bar of the hammer is contacted with soil and pressure is applied, then, the internal spring is stretched and finally, the device is set in state 2. In the final stage of state 2, the pawl is opened and the weight is delivered and in a fraction of the second, the internal spring is contracted and hammer inters state 3 and exerts an impact on the soil surface.

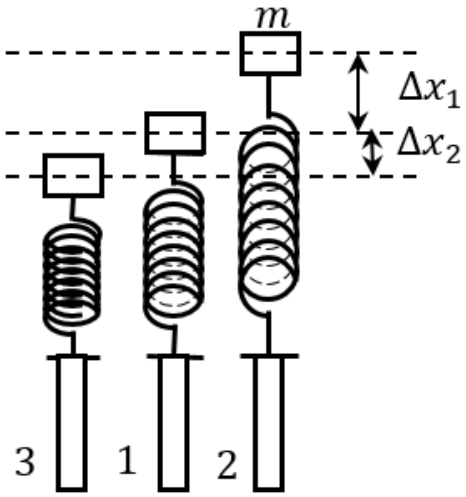


Figure 3: Schematics of the impact hammer in three different states.

Parameters of the impact hammer are as follows: Spring constant: 30 N/m, Internal mass: 50 g, Maximum stretch: 8 cm, Maximum compaction: 4 cm.

The working process of the impact hammer can be briefly explained such that it is first contacted with the soil surface and then, with the graphical

interface, the execution command is generated. By applying the pressure on the hammer, an impact is imposed on the soil surface using its internal weights. The resistance and voltage sensors of the hammer calculate the value of the inserted impact. The value is converted to standard output by electric circuits. The standard output is given to the microcontroller unit with ADC convertor and the microcontroller calculates the compressive strength using the sensor results and finally, compressive strength is shown on the LCD display by the microcontroller.

In continuation, the velocity, acceleration, and energy of the internal mass of the hammer in state 3 (during application of the impact on the soil surface) are considered. To do so, the conservation of energy is used: The total energy of state 3 = Total energy of state 2

Depending on the horizontal or vertical usage of the hammer, energies can be considered in two forms. In the horizontal form, assuming the internal mass's center of gravity in the state 1 as the potential origin, we have: Potential energy saved in the stretched spring is equal to Kinetic energy of internal mass plus Potential energy saved in the compressed spring.

$$\frac{1}{2}k\Delta x_1^2 = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}k\Delta x_2^2, \tag{1}$$

$$f = k\Delta x_2 = ma \tag{2}$$

Using specifications of the impact hammer, we have $k = 30$ N/m; $m = 0,05$ kg; $\Delta x_1 = 0,08$ m and $\Delta x_2 = 0,04$ m, are obtained the parameters in Table1 using equation (1) and equation (2).

Table 1: Parameters of the impact hammer in horizontal form

Velocity, v $[m/s]$	Energy, E [J]	Acceleration, a $[m/s^2]$
1,7	0,1	5g

g: 10 m/s^2

In the vertical form, assuming the internal mass's center of gravity in the state 3 as the potential origin, we have:

The potential energy of internal mass with respect to origin plus potential energy saved in the stretched spring are equal to kinetic energy of internal mass in motion plus Potential energy saved in the compressed spring.

$$mg\,(\Delta x_1 + \Delta x_2) + \frac{1}{2}k\Delta x_1^2 = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}k\Delta x_2^2 \tag{3}$$

Therefore, are obtained the parameters in Table2 using equation (3) and equation (4).

$$f = k\Delta x_2 + mg = ma \tag{4}$$

Table 2: Parameters of the impact hammer in vertical form

Velocity, v $[m/s]$	Energy, E [J]	Acceleration, a $[m/s^2]$
2,3	0,16	6g

g: 10 m/s^2

As can be seen, compared to horizontal form more energy is transmitted to the soil surface in the vertical form.

3. Calibrating the RH Impact Hammer

To calibrate the number that is obtained from the hammer impact, it is necessary to compare it to the other well-known tests. To do so, a series of modified AASHTO density test is conducted to gain compaction and maximum specific weight of the clay sample. After that, in the different compaction rates, samples are built to conduct the direct shear test and hammer impacting in different test boxes. In this way, the number shown by the hammer is compared and calibrated with the direct shear result.

In other words, after conducting experiments to determine the compaction and maximum specific weight, 21 different laboratory samples are made in the range of 0 to a maximum of 15% humidity and compaction of 71,86 % to 100 % in sampling box with dimensions of 10 by 15 by 15 centimeters for hammer test and box with dimensions of 6 by 6 by 1,6 centimeters for direct shear test.

3.1. Modified AASHTO Density Test

The first and the most important test on the clayey soil is the modified AASHTO density test (method C: AASHTO T180 – 70 & ASTM D1557 – 70 [14]). To have both wet and dry soil it is necessary to use soil with different humidity percent from 0% to about 20%. In this way, we can have different compaction ratios from low to high density.

The result in Table 3 and Figure 4 shows that in the 15,63 % optimum humidity for clayey soil, the dry special weight is 1,64 grams per cubic centimeter and the wet special weight is 1,9 grams per cubic centimeter. The sub-conclusion of this study is that we can analyze clayey soils in a dry mode, having special weight from 1,3 up to 1,7 grams per cubic centimeter and in wet mode, having special weight from 1,35 up to 1,9 grams per cubic centimeter using RH impact hammer.

Other experiments have been conducted to determine the behavior of clayey soil are soil density test, Atterberg Limits test, direct shear test, grading test, X-RAY test, and RH impact hammer test.

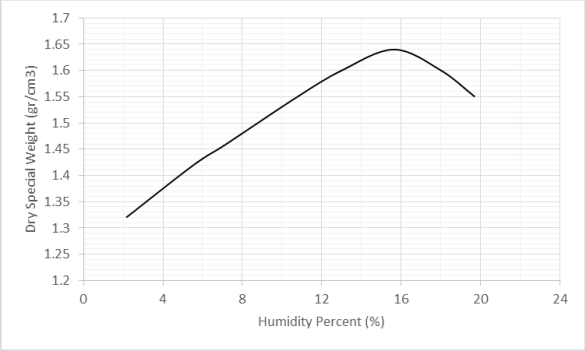


Figure 4: Dry special weight vs Humidity percentage.

3.2. Hammer Impact Test Results

In hammer impact test, with the help of a piezoelectric sensor that is sensitive to the impact, the stress and strain values generated at the soil surface are measured and plotted and then, by integrating the area under this curve and knowing the volume of soil, the amount of energy can be calculated. According to the plastic behavior of the soil, acceleration-time, speed-time, and displacement-time curves are obtained [3].

Because of the flexibility of clayey soils, the waves generated by the impacting the soil are damped quickly and therefore, it is necessary to record and analyze reflected data in the first wavelength. The equation (5) shows the first wavelength before damping.

$$\lambda = \frac{v_s}{f} \tag{5}$$

Replacing values v_s = 80,38 and f = 618 in equation (5) is obtained λ = 13 cm.

3.3. Analysis of Direct Shear Test Result

The standard direct shear test was carried out on 21 samples. The stress-strain graph for the first sample among 21 samples is shown in Figure 5.

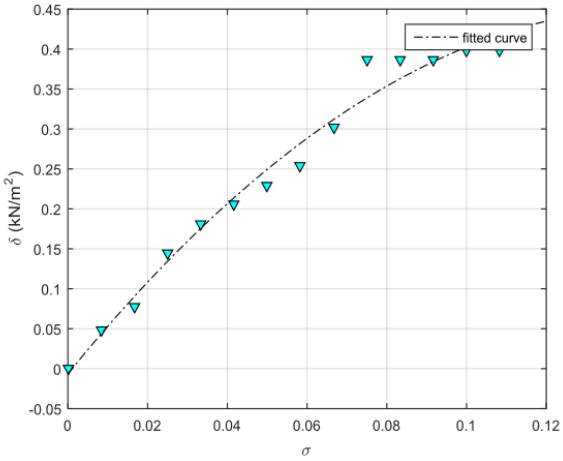


Figure 5: stress-strain graph in the laboratory.

By integrating the fitted stress-strain curve and multiplying the result in the volume of the soil sample, the total consumed energy will be obtained [15]. In Figure 5, integrating between strain values 0 to 0,1083; the area under the curve is found as $A = 0,0267\ kg/cm^2$. By mathematic calculations, the equivalent hardness for displacement is in hand:

$$Soil\ Volume : V = 6 \cdot 6 \cdot 1,6 = 57,6\ cm^3$$

$$Energy : E = A{\cdot}V = 1.537 kg{\cdot}cm \approx 0,15 N{\cdot}m = 0,15$$

Table 3: The results of AASHTO Density Test (method C)

	Sample Number							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Box and soil weight, [g]	4700	4850	4910	5060	5150	5235	5223	5190
Wet Special weight, [g]	1,35	1,5	1,56	1,72	1,81	1,90	1,89	1,85
Wet sample and container weight, [g]	59,30	59,50	48,50	80,00	53,50	91,80	89,40	45,70
Dry sample and container weight, [g]	58,50	57,50	46,30	75,00	49,00	83,50	80,40	40,40
Sampling container weight, [g]	21,40	21,40	15,70	28,60	14,40	30,40	30,40	13,50
Humidity percent, [%]	2,15	5,54	7,19	10,77	13,00	15,63	18,00	19,70
Dry Special weight, [g]	1,32	1,42	1,46	1,55	1,60	1,64	1,60	1,55

Box weight: 3400 g
Box volume: 965,81 cm^3

$$E = \frac{1}{2}kx^2 \rightarrow k = \sqrt{\frac{2E}{x^2}} \xrightarrow{\text{x=0,00649}} k = 7298,1\frac{N}{m}$$

For the other samples, the same calculations are done and the results are presented in Table 4. In this way, based on experiments on the specific materials, clayey soil, the relationships between specific weights, horizontal and vertical numbers of RH hammer, compaction, are shown in some graphs. The best curves also are fitted to the data in each case.

4. Analysis and results

Figure 6 shows a more specific weight results in a higher number of RH hammer both in vertical and horizontal modes.

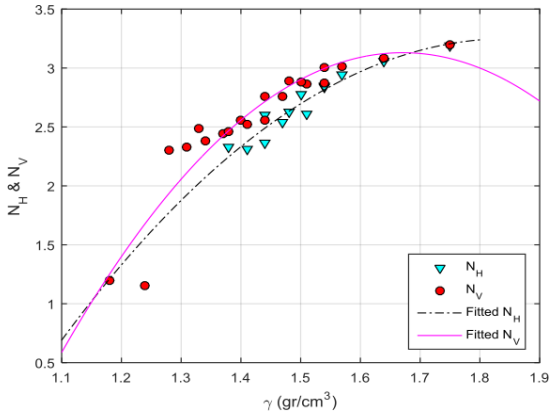


Figure 6: Vertical and horizontal numbers of RH hammer as a function of special weight

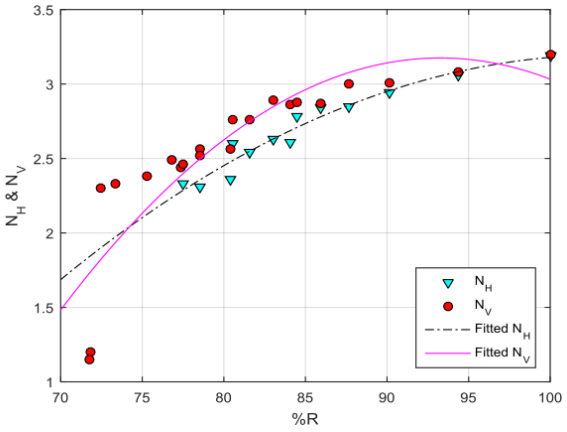


Figure 7: Vertical and horizontal numbers of RH hammer as a function of compaction

In Figure 7, as the compaction of the samples increases, the obtained number of RH hammer also increases. It is noteworthy that for samples with low compaction, the experiment in the horizontal state was not possible because of collapse after the hammer's impact, so there is no NH number for compaction under 75%.

As Figure 8 shows, when the compaction is more than 90%, the NV to NH ratio is about one; it means that for compaction more than 90%, both numbers of RH hammer are almost equal.

Based on Figure 9, there is a direct relationship between compaction and specific weight.

Figure 10 shows the energy of the direct shear test is somehow increasing with the hardness increase.

Based on the results of the direct shear test device and RH hammer on the 21 samples and 7 final

Table 4: Relationship among characteristic parameter of soil and RH hammer number

No.	Sample No.	N_H	N_V	Special Weight γ $[g/cm^3]$	Compaction R [%]	Humidity Percent ω [%]	Energy $[kg \cdot cm]$	K $[kg/cm]$
1	1A	-	1,20	1,180	71,86	0,00	1,537	7,298
2	2F	-	2,49	1,328	76,79	2,00	2,063	7,219
3	3A	-	1,15	1,240	71,74	1,50	2,280	10,826
4	4A	-	2,30	1,280	72,47	2,00	2,511	11,918
5	5F	-	2,44	1,370	77,34	3,50	2,050	7,908
6	5A	-	2,33	1,310	73,38	5,50	2,626	12,440
7	6F	-	2,56	1,403	78,56	5,70	2,088	6,364
8	6A	-	2,38	1,340	75,27	6,40	1,906	9,021
9	7F	2,60	2,76	1,435	80,57	8,15	2,142	4,953
10	7A	2,33	2,46	1,380	77,52	8,40	1,710	8,119
11	8F	2,63	2,89	1,478	83,00	6,10	2,157	4,510
12	8A	2,31	2,52	1,410	78,56	5,29	1,612	7,644
13	9F	2,61	2,86	1,510	84,10	9,29	2,142	4,590
14	9A	2,36	2,56	1,440	80,39	8,12	2,413	7,531
15	10F	2,84	2,87	1,540	85,93	9,10	2,159	4,570
16	10A	2,54	2,76	1,470	81,60	8,19	1,658	5,156
17	11A	2,78	2,88	1,500	84,47	10,11	2,021	6,312
18	12A	2,85	3,00	1,540	87,69	9,92	2,021	8,244
19	13A	2,94	3,01	1,570	90,13	8,05	2,874	11,714
20	14A	3,06	3,08	1,642	94,39	13,69	2,056	8,367
21	15A	3,19	3,20	1,750	100,00	15,00	2,851	11,632

Table 5: Proposed relationship between RH hammer number and soil compaction parameter

No.	Compaction R [%]	N_H	Special Weight γ $[g/cm^3]$	Results of [R%] in test	Results of N_H in test	Range of moisture ω [%]	Range of γ $[g/cm^3]$
1	72	1,25	1,18	70,80	1,29	0 ~ 2	1,15 ~ 1,20
2	74	1,69	1,25	74,20	2,11	0 ~ 3	1,21 ~ 1,30
3	76	1,75	1,35	76,37	2,30	3 ~ 6	1,31 ~ 1,40
4	82	2,40	1,45	82,00	2,80	6 ~ 8	1,41 ~ 1,50
5	88	2,73	1,55	87,00	2,90	8 ~ 13	1,51 ~ 1,60
6	94	3,10	1,65	93,00	3,00	13 ~15	1,61 ~ 1,70
7	98	3,25	1,73	99,00	3,16	13 ~15	1,71 ~ 1,75

samples, results presented in Table 4 and Table 5 are obtained. The privilege of these tables is that by having only one item, all other parameters can be estimated.

It is noteworthy that for 1A to 6A in Table 4, there are samples with low compaction that the experiments in the horizontal state were not possible for them because of collapse after impact of the hammer.

5. Conclusion

This paper introduces a new device called the RH impact hammer. Using this new device, just by a single impact, compaction parameter of the soil can be achieved, precisely. As it was presented, the results of this new hammer were calibrated by the direct shear test device. The following list summarizes the results of this study.

The increase in the output number of impact hammer has a direct relation to the specific weight and compaction of the soil.

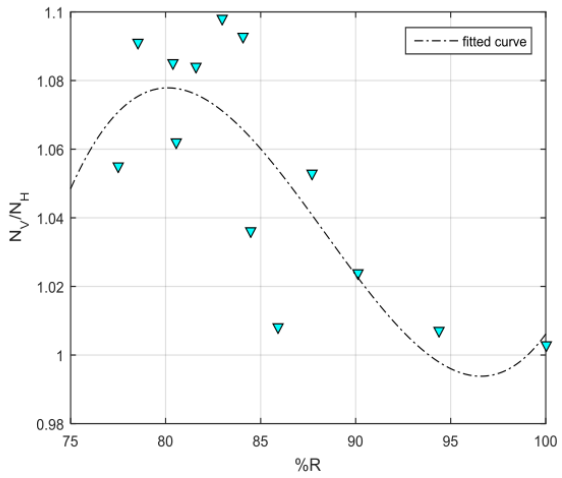


Figure 8: Vertical and horizontal numbers ratio of RH hammer as a function of compaction

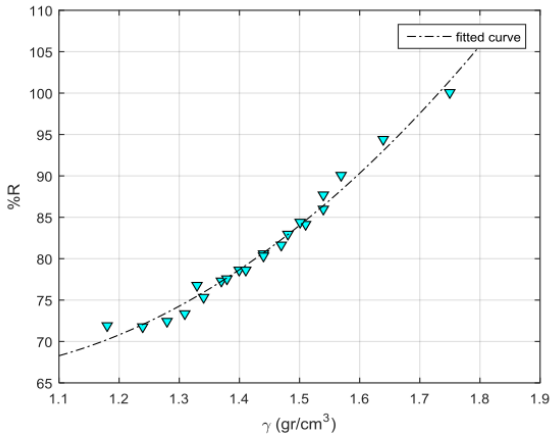


Figure 9: Compaction as a function of special weight

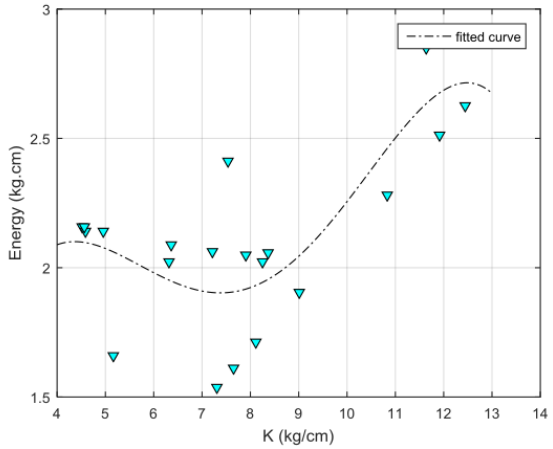


Figure 10: Energy as a function of hardness

By maintaining surface conditions and similar materials, values of the hammer in the horizontal and vertical states, special weight and the humidity content can be estimated through mathematical calculation and correlation by RH impact hammer having only one of the following data such as compaction.

It is possible to measure soil compaction in the field without sampling and using old procedures just with one impact on the soil in the shortest time.

The compaction behavior of soils in laboratory mode is the same in specific weights above 1,6 g/cm^3 and density percentages above 90 %.

Numbers bigger than 3 in laboratory mode show great density in soils in moist percentages of 0 to 15%.

Soils in density less than 70 % and specific weights less than 1,2 g/cm^3, will lead to invalid evaluation. Therefore, this range is out of serviceability of the device.

It is possible to control the density conditions provided by this hammer in this research, with moisture percentages of less than 15 % and the maximum depth of 6 cm from the soil surface.

6. Bibliography

[1] R. Grisso, M. Alley, W.G. Wysor, D. Holshouser, and W. Thomason. Precision farming tools: Soil electrical conductivity. virginia cooperative extension. *Precision Farming Tools: Soil Electrical Conductivity, Virginia Cooperative Extension Publication*, 01 2009.

[2] P.K. Sharma and T.N. Singh. A correlation between P-wave velocity, impact strength index, slake durability index and uniaxial compressive strength. *Bull. Eng. Geol. Environ.*, 67:17–22, 2008.

[3] D.M. Weidinger. Laboratory analysis of small strain moduli in compacted silts. Master's Thesis, Missouri University of Science and Technology, 2008.

[4] A. Hemmat, A.R. Binandeh, J. Ghaisari, and A. Khorsandi. Development and field testing of an integrated sensor for on-the-go measurement of soil mechanical resistance. *Sensors and Actuators A: Physical*, 198:61–68, 08 2013.

[5] G. Harb and S. Haun. Evaluation of critical shear stresses for consolidated cohesive sediment depositions by using PIV compared with field measurements. In *EGU General Assembly Conference*, volume 15, page 724, 2013.

[6] Kim Hing Law, Siti Zulaikha Othman, Roslan Hashim, and Zubaidah Ismail. Determination of soil stiffness parameters at a deep excavation construction site in kenny hill formation. *Measurement*, 47:645–650, 01 2014.

[7] J. Lin, Y. Sun, and P. Schulze-Lammers. Evaluating model-based relationship of cone index, soil water content and bulk density using dual-sensor penetrometer data. *Soil and Tillage Research*, 138:9–16, 05 2014.

[8] T. Keller, M. Berli, S. Ruiz, M. Lamandé, J. Arvidsson, P. Schjønning, and P. Selvadurai. Transmission of vertical soil stress under agricultural tyres: Comparing measurements with simulations. *Soil and Tillage Research*, 140:106–117, 07 2014.

[9] B. Rao and T. Panda. A methodology for determining crushing strength of stabilized waste from shear wave velocity. *International Journal of Geotechnical Engineering*, 8:84–93, 01 2014.

[10] D. El Abassi, B. Faiz, A. Ibhi, and I. Aboudaoud. A New Ultrasound Method for Measuring the Physical and Mechanical Properties of Rocks. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 21(1):29–36, 03 2016.

[11] M. Khalil and S. Hanafy. Geotechnical parameters from seismic measurements: Two field examples from egypt and saudi arabia. *Journal of Environmental & Engineering Geophysics*, 21:13–28, 03 2016.

[12] K.F. Oyedele, S. Oladele, and O. Adedoyin. Application of Geophysical and Geotechnical Methods to Site Characterization for Construction Purposes at Ikoyi, Lagos, Nigeria. *Journal of Earth Sciences and Geotechnical Engineering*, 1(1):87–100, 2011.

[13] J.J. Craig. *Introduction to Robotics: Mechanics and Control*. Prentice-Hall, 3rd edition, 2005.

[14] ASTM D1557-12e1. *Standard Test Methods for Laboratory Compaction Characteristics of Soil Using Modified Effort (56,000 ft-lbf/ft3 (2,700 kN-m/m^3))*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

[15] S. Aflaki. *Soil mechanics laboratory*. Amir Kabir University publications, Tehran, Iran, 1989.

Bibliometric Visualization and Research Trends in the Cocoa Area Worldwide. Period 2011-2016

Samuel Villanueva[a,*], Cristóbal Vega[b,c] Magaly Henríquez[a]

[a]*Dirección Técnica, Gerencia de Proyectos de Investigación, Desarrollo e Innovación. Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Venezuela.*
[b]*Instituto de Matemática y Cálculo Aplicado (IMYCA), Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*
[c]*Laboratorio de Química Computacional, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, Venezuela.*

Abstract.- This work aims to determine research trends, co-authors-country relations, and the structure of knowledge in the cocoa area worldwide through the bibliometric analysis; additionally mapping of the documents contained in the database of the main collection Web of Science® for the period 2011–2016. Countries, research institutions, knowledge areas and leading journals were determined according to the amount of documents generated. The knowledge structure was developed and visualized using the VOSviewer software. 1294 documents were published by 86 countries through 587 journals at an average annual growth rate of 10.93 %. The United States leads worldwide in production and scientific collaboration. As for the most prolific research institutions, CIRAD was the principal, followed by the Santa Cruz State University (UESC) and the United States Department of Agriculture (USDA). Genetics, fermentation, agroforestry, cocoa processing and nutrition are the 5 sub-themes that make up the map of knowledge of the cocoa area. The terms related to bacteria, "insulin resistance", "cardiovascular disease", flavonols and flavanols of cocoa, etc. are the ones with the greatest impact.

Keywords: cocoa; bibliometric maps; co-words analysis; co-authorship analysis; research trends; knowledge structure.

Visualización Bibliométrica y Tendencias de Investigación en el Área de Cacao a Nivel Mundial. Periodo 2011-2016

Resumen.- Este estudio tiene como objetivos determinar las tendencias de investigación, las relaciones de coautoría-país y la estructura del conocimiento en el área de cacao a nivel mundial a través del análisis; adicionalmente, el mapeo bibliométrico de los documentos contenidos en la base de datos de la colección principal Web of Science® para el periodo 2011-2016. Los países, instituciones de investigación, áreas de conocimiento y revistas líderes fueron determinados según la cantidad de documentos generados. La estructura del conocimiento fue elaborada y visualizada empleando el software VOSviewer. 1294 documentos fueron publicados por 86 países a través de 587 revistas a una tasa de crecimiento anual promedio de 10.93 %. Estados Unidos lideró a nivel mundial en producción y colaboración científica. En cuanto a las instituciones de investigación más prolíficas el CIRAD fue el principal, seguido de la Universidad Estatal de Santa Cruz (UESC) y el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA). Genética, fermentación, agroforestal, procesamiento de cacao y nutrición son los 5 subtemas que integran el mapa del conocimiento del área del cacao. Los términos relacionados a bacterias, "resistencia a la insulina", "enfermedad cardiovascular", flavonoles y flavanoles del cacao, etc son los de mayor impacto.

Palabras clave: cacao; mapas bibliométricos; análisis de términos; análisis de coautoría; tendencias de investigación; estructura del conocimiento.

Recibido: 25 de octubre, 2019.
Aceptado: 13 de diciembre, 2019.

1. Introducción

La aplicación de herramientas bibliométricas para conocer y entender el panorama científico viene desde la década de los 60s [1]. En el

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*publicacionesgpidi.cntq@gmail.com (S. Villanueva)

transcurso de los años, a partir de los datos bibliográficos de las publicaciones científicas, han surgido diversos tipos de análisis y técnicas de visualización de mapas bibliométricos [2]. La visualización del panorama científico o de un área nos permite comprender su desarrollo, identificar el principio y fin de su entorno, su dinámica, cómo interactúan sus actores, el éxito de la aplicación de políticas públicas y construir las bases para poder predecir. Los mapas bibliométricos facilitan una foto, una perspectiva de un todo, que a partir de las relaciones de conceptos, autores, instituciones, países, publicaciones y revistas, responden las preguntas cuándo, dónde, qué y con quién [3]–[8]. Para este estudio, utilizamos el programa VOSviewer [9], el cual trabaja con una variedad de fuentes de datos como Web of Science, Scopus, Dimensions, PubMed, Crossref, Europe PMC, etc y construye los mapas bajo el enfoque basado en distancia, es decir, los nodos en una red bibliométrica están posicionados de tal manera que la distancia entre dos nodos indique aproximadamente la relación entre ellos. La revisión de la literatura indicó que existen escasos estudios bibliométricos sobres las tendencias de investigación relacionados al área de cacao [10], los reportados versan sobre tópicos de estudios de mercado [11] producción [12], flavonoides [13] y políticas públicas [14].

2. Metodología

Se desarrollo una búsqueda en la base de datos de la colección principal Web of Science® (WoS) usando la ecuación (`cacao OR cocoa OR (theobroma cacao)`) en el campo título. Los registros fueron recuperados para el periodo 01/01/2011–31/12/2016 y depurados por tipos de documentos. Seleccionando por su impacto los artículos, actas y de revisión. La búsqueda, se realizó en agosto de 2017 y los 1294 registros fueron descargados en formato delimitado por tabulador (Win) considerando "registro completo y referencia citadas".

La creación, visualización y análisis de los mapas de términos y coautoría fueron realizados a través del programa Vosviewer® versión 1.6.11 considerando para la minería de texto al conjunto de palabras pertenecientes al título y resumen de cada una de las publicaciones. Se utilizó la visualización de superposición y redes para determinar las tendencias de investigación en el área de cacao a nivel mundial.

3. Resultados y Discusión

Evolución de las publicaciones científicas relacionadas a cacao a nivel mundial

De la estrategia de búsqueda fueron recuperadas 1294 publicaciones relacionadas a cacao. La Figura 1 muestra una tendencia ascendente polinomial en el periodo de estudio con una tasa de crecimiento anual promedio de 10,93 %. La evolución refleja el interés sostenido y la amplia capacidad de innovación de la academia y de las empresas hacia el cacao y sus derivados.

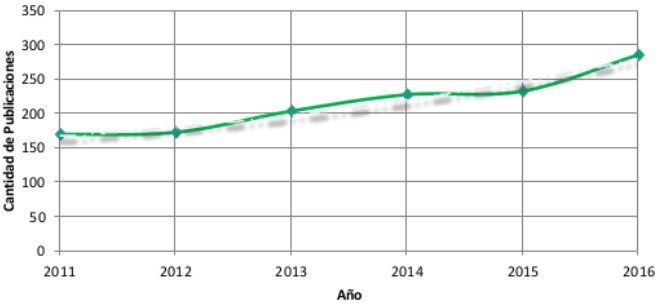


Figura 1: Evolución de las publicaciones científicas sobre cacao a nivel mundial

Países más productivos según cantidad de publicaciones científicas relacionadas a cacao

Con respecto a la producción científica a nivel mundial, Estados Unidos contribuyó con el 17.00 % seguido de Brasil con 15,77 %, España 8,42 %, Francia 7,88 % y Alemania 6,72 %. Las 10 naciones más prolíficas mostradas en la Figura 2 publicaron cada una más de 55 artículos, concentrando un 82,14 % de la producción mundial. En cuanto a Venezuela ocupa el puesto 25 en productividad con 23 publicaciones (1,78 %). La clasificación está integrada por seis países europeos (487; 37,63 %), un país Norteamericano (220; 17,00 %), uno Latinoamericano (204; 15,77 %), uno Asiático (80; 6,18 %) y uno del continente

Africano (72; 5,56 %). A excepción de Estados Unidos, todos los países son miembros de la Organización Internacional del Cacao (siglas en Inglés ICCO). De los cuales Brasil, Malasia y Ghana son exportadores y el resto importadores de cacao.

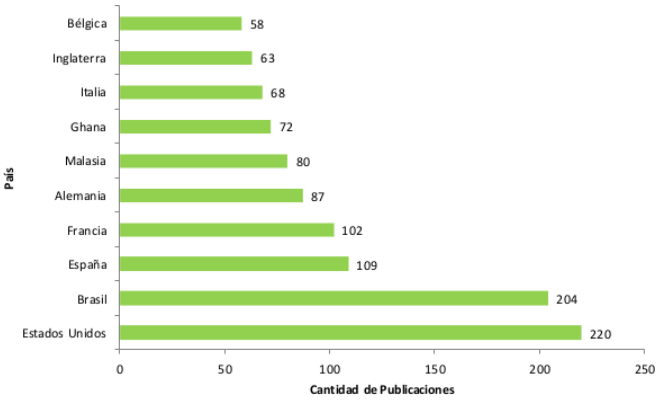


Figura 2: Países más productivos en publicaciones científicas en el área de cacao. Periodo 2011-2016.

Instituciones de Investigación más productivas

En relación a las instituciones de investigación más productivas según la cantidad de publicaciones, la Figura 3 muestra que cuatro están ubicadas en Norte América, tres en Europa, dos en Latinoamérica y una en África. Específicamente, el Centro de Cooperación de Investigación Agrícola para el Desarrollo (CIRAD) lidera con el 6,03 %, luego la Universidad Estatal de Santa Cruz (UESC) con 5,56 %, el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA) con 5,1 %, la Universidad Estatal de Campinas (UNICAMP) con 3,48 % y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) con el 3,17 %. Dentro de las diez primeras instituciones, seis son multidisciplinarias y tres tienen un perfil agronómico, tal es el caso de las organizaciones CIRAD, USDA y el Instituto de Investigación del Cacao. Por otro lado, el fabricante MARS está en el sexto puesto con 37 registros (2,86 %), sus publicaciones van orientadas hacia la investigación de genética [15, 16, 17], nutricional [18, 19, 20] y agrícola [21]. El CIRAD publicó en los tópicos de manejo agro sustentable [21, 22, 23] y fermentación de los granos de cacao [24, 25, 26] y el USDA, se enfocó en las áreas de control fitosanitario [27, 28, 29], genética [30, 31, 32] y nutrición [33].

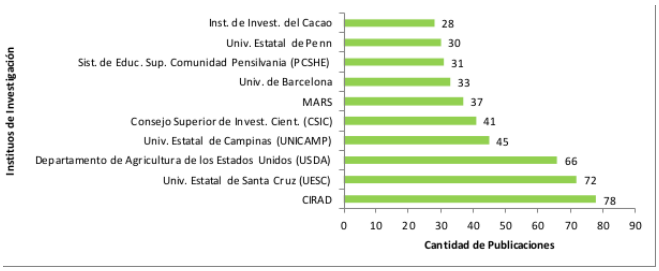


Figura 3: Instituciones de investigación más prolíficas en publicaciones científicas en el área de cacao.

Con respecto a las instituciones venezolanas en el período de estudio (2011–2016), la Universidad Central de Venezuela (UCV) generó 11 documentos (0,85 %) [34, 35, 36, 37] seguida de la Universidad de Los Andes (ULA) con 6 publicaciones (0,46 %) [38, 39, 40] y la Universidad del Zulia (LUZ) con 6 registros (0,46 %) [41, 42, 43, 44].

Áreas de conocimiento

Los 1294 registros fueron categorizados según las áreas de conocimiento de WoS. Encontrándose, 416 documentos en Ciencia de los Alimentos y Tecnología, 137 en Nutrición y Dietética, 127 en Agronomía, 116 en Química Aplicada y 111 en Ciencias de Plantas. La Figura 4 presenta la distribución de los registros en las diez principales categorías WoS. En ese sentido, resalta que aproximadamente el 32 % de los documentos están orientados a la producción y procesamiento de alimentos, un 11 % en nutrición y un 9 % a la aplicación de las ciencias químicas básicas a la industria de los alimentos. Otro conjunto, representado por un 20 %, se enfocó en la selección, mejoramiento, manejo y tratamiento posterior a la cosecha, así como, a la gestión de suelos y manejo de recursos. Por último, un 4 % hacia la estructura, funciones y las propiedades de los genes y las características de la herencia.

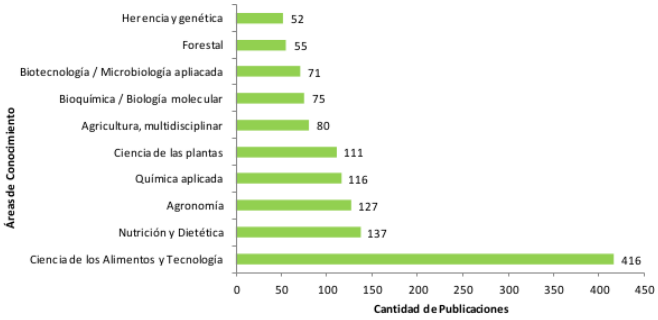


Figura 4: Cantidad de publicaciones científicas sobre cacao según área de conocimiento. Periodo 2011-2016.

Preferencia de los autores hacia las revistas de difusión

Con respecto a las preferencias de los autores para la difusión de los resultados de investigación, la Figura 5 muestra las diez principales revistas de un universo de 587 que publicaron documentos relacionados a cacao. El puesto número uno es para la revista canadiense Food Research International (50), seguida de Food Chemistry (36), Agroforestry Systems (34), Journal of Agricultural and Food Chemistry (32), y PLOS ONE (28), etc. En ese sentido, cuatro de ellas son del área de alimentos y procesos, dos de nutrición, dos de agronomía, una de genética y una multidisciplinaria. Las 10 primeras revistas son responsables del 19,47 % de los documentos publicados sobre cacao.

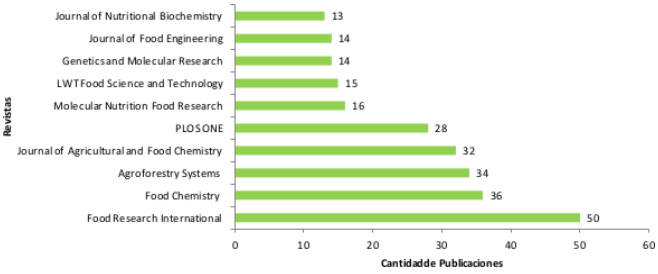


Figura 5: Principales revistas científicas sobre cacao según cantidad de documentos.

Red de coautoría de países en publicaciones científicas relacionadas a cacao

Identificados los 86 países que publicaron en el área de cacao, se procedió a determinar los patrones de colaboración entre ellos. En ese sentido, se construyó y visualizó una red de coautoría empleando como parámetro mínimo, tres documentos por país. El mapa bibliométrico resultante mostró en la Figura 6, las interacciones de cooperación de 59 países para el periodo de estudio.

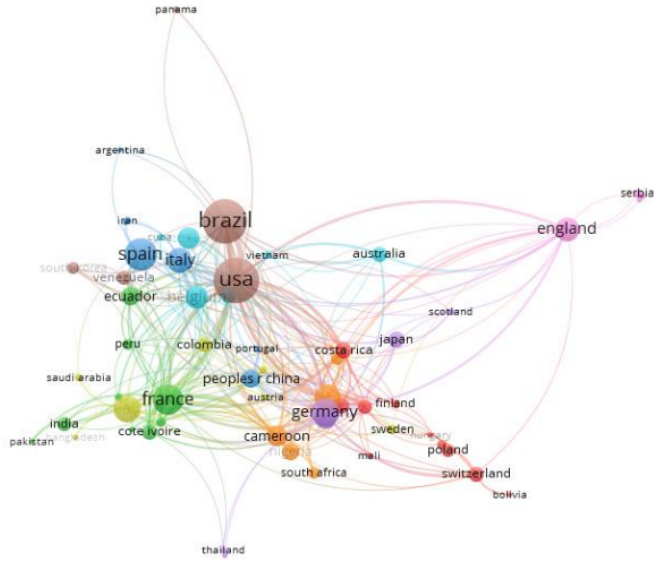


Figura 6: Red de colaboración de países en el área de cacao.

En la red dada en la Figura 6, los países son representados a través de nodos y sus colaboraciones por medio de enlaces. El grosor de la línea es un indicativo de la intensidad de la cooperación y el tamaño de los nodos es proporcional a la cantidad de publicaciones generadas por el actor. El mapa de 59 países está conformado por 9 clúster; a saber en color rojo Bolivia, Costa Rica, Croacia, Finlandia, Hungría, Mali, Trinidad y Tobago, Países Bajos, Polonia y Suiza, luego en verde Costa de Marfil, República Checa, Ecuador, Francia, India, Kenia, Pakistán, Perú y Gales, en azul claro Argentina, Irán, Israel, Italia, China, Portugal y España, en amarillo Austria, Bangladesh, Colombia, Malasia, Nicaragua, Arabia Saudita y Suecia, en morado Alemania, Indonesia, Japón, Nueva Zelanda, Escocia y Tailandia, en azul Australia, Bélgica, Canadá, Cuba, México y Vietnam, en ocre Camerún, Dinamarca, Ghana, Nigeria y Sudáfrica, en marrón Estados Unidos, Brasil, Venezuela,

Corea del Sur y Panamá. Por último, tenemos Inglaterra, Serbia, Taiwán y Turquía en magenta.

En concordancia con la Figura 2, los cinco principales nodos que resaltan por cantidad de documentos son los correspondientes a Estados Unidos, Brasil, España, Francia y Alemania. El análisis realizado a la Figura 7a indicó que el 99 % de las publicaciones de Estados Unidos fueron colaborativas y a nivel mundial es el país con la mayor cantidad de interacciones con otras naciones, presentando 36 en total. Su mayor cooperación es con Latinoamérica a través de Brasil, Costa Rica, Trinidad y Tobago, México y Ecuador. Luego con Europa por medio de Francia, Inglaterra, Italia y Alemania. En Asia con Indonesia y Corea del Sur, con el continente africano mediante Camerún y Ghana.

Como muestra la Figura 7b, Brasil interaccionó con 25 países y todas sus publicaciones fueron en colaboración, desarrolló una fuerte cooperación en Norteamérica con Estados Unidos y en Europa con Francia, su relación con Latinoamérica fue a nivel intermedio a través de Ecuador, Costa Rica y Nicaragua. Con respecto a Asia y África fue baja y establecida por medio de Japón, Nigeria, Costa de Marfil y Camerún respectivamente. En el caso de España, colaboró con 16 países, todas sus publicaciones fueron en cooperación y a diferencia de Estados Unidos y Brasil, interaccionó con Arabia Saudita, Israel e Irán, no tiene trabajos en conjunto con el continente Africano, el enlace más importante que ha presentado con Latinoamérica es a través de Ecuador y Venezuela como lo indica la Figura 7c. Su relación con Norteamérica fue por medio de Estados Unidos y sus interacciones con Europa fueron débiles y visualizadas con Italia, Francia, Portugal, Bélgica, Alemania e Inglaterra.

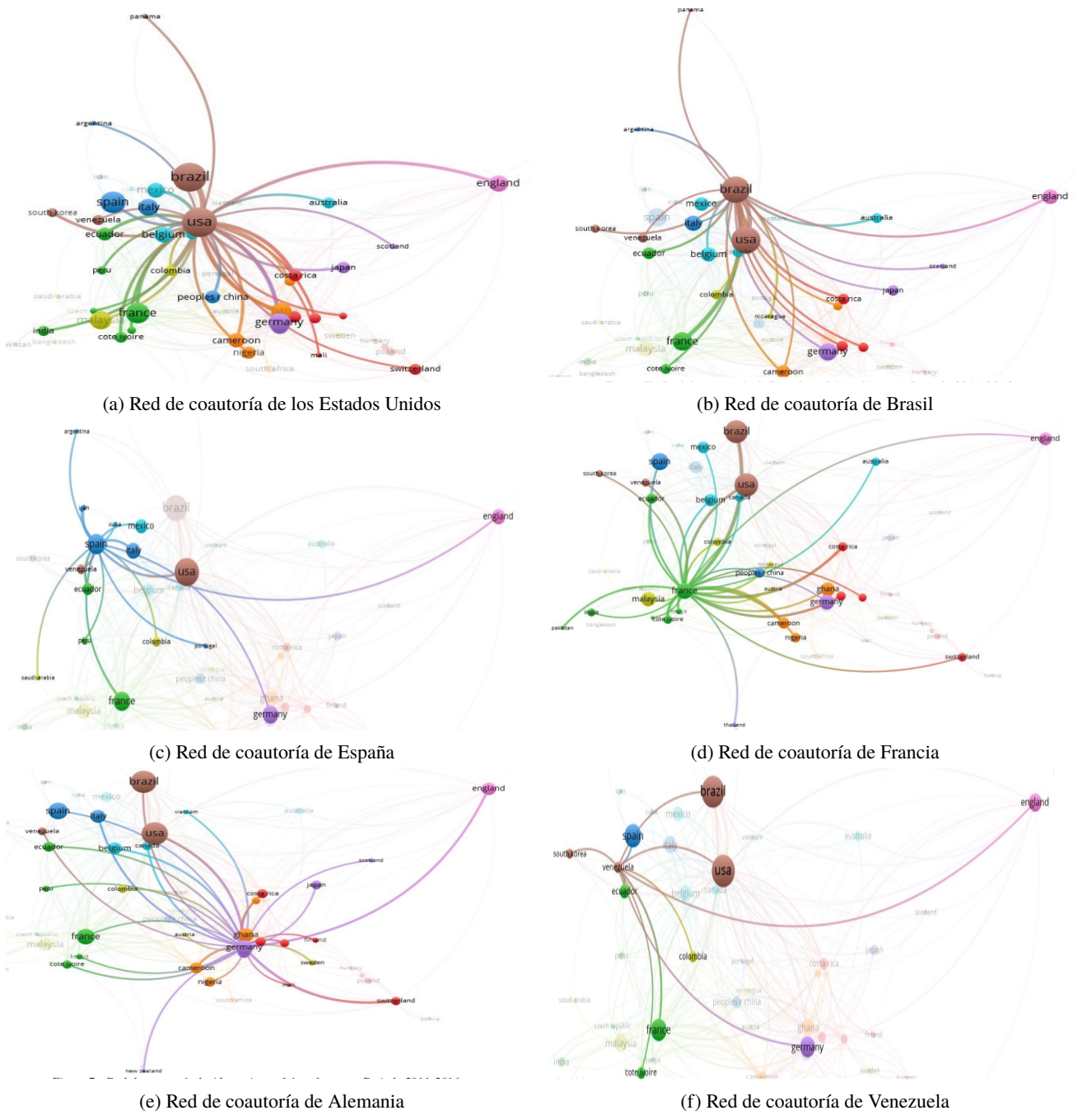
Por su lado, Francia pertenece a un clúster variado, colaboró con 30 países en la elaboración de 100 documentos (98 %), siendo notable su interacción con Latinoamérica mediante Brasil, Costa Rica, Trinidad y Tobago, Venezuela, Colombia, etc. y con África a través de Camerún, Costa de Marfil y Kenia, como se observa en la Figura 7d. La cooperación con Asia fue débil y visible con Malasia, Corea del Sur, China, Tailandia e India, con los países árabes solo ha sido coautor con Pakistán.

Alemania con 87 documentos y 530 citaciones, interaccionó con 31 países, su mayor enlace fue con Indonesia, seguido de Suiza, Estados Unidos, Camerún, Inglaterra y Bélgica según se muestra en la Figura 7e.

Por último, en la Figura 7f se observa la red de coautoría de Venezuela en la elaboración de 23 registros, su mayor cooperación fue con Francia y España, la interacción con los ocho países restantes fue de menor intensidad y de igual magnitud. El total de las citaciones obtenidas fue de 125.

Análisis de coautoría de países vs citaciones normalizadas promedio

Como muestra la Figura 8, la red de coautoría de países fue superpuesta con las citaciones normalizadas promedio de cada uno con la finalidad de identificar aquellos países con las investigaciones de mayor impacto en el área de cacao. De los diez principales, cinco están ubicados en Europa, dos en Asia, uno en los países Árabes, uno en Oceanía y uno en Latinoamérica. La lista es liderada por Pakistán seguido de Suecia, Irán, Arabia Saudita, Australia, Austria, Inglaterra, Nicaragua, España e Italia. Las investigaciones de Pakistán fueron desarrolladas sobre métodos y dispositivos para la detección y cuantificación de micotoxinas en granos y derivados de cacao [45, 46, 47]. En el caso de Suecia, sus publicaciones en general versan sobre el efecto de los procesos de precristalización y la adición de partículas sobre la estructura y microestructura de la manteca de cacao [48, 49, 50, 51], aunque todas estas publicaciones son consecuencia de un proyecto de investigación de Svanberg *et al*. Arabia Saudita presento varios trabajos sobre la revalorización de los residuos de la industria cacaotera [52, 53], sustitutos de la manteca de cacao [54, 55] y nutrición [56, 57]. Australia y col, enfocaron sus investigaciones a mejoramiento genético [58, 59], microbiología [60, 61], buenas prácticas [62], modelos de infestación [63] y nutrición [64, 65, 66]. De Irán resaltó una publicación sobre el uso de un extracto acuoso de semilla de cacao para la síntesis de nanopartículas de Pd/CuO [67]. En cuanto a Latinoamérica, la Tabla 1 presenta los



(a) Red de coautoría de los Estados Unidos

(b) Red de coautoría de Brasil

(c) Red de coautoría de España

(d) Red de coautoría de Francia

(e) Red de coautoría de Alemania

(f) Red de coautoría de Venezuela

Figura 7: Red de coautoría por países en el área de cacao. Periodo 2011-2016.

países con mayor impacto según promedio de citas normalizadas, ubicándose a Venezuela en el sexto puesto.

Análisis de coautoría vs año promedio de publicación

Por otro lado, al superponer la red con el año promedio de publicación como muestra la Figura 9, resaltan en color amarillo Pakistán, Perú, Turquía, República Checa, Bolivia, Ecuador, Portugal, Cuba, Tailandia, Colombia y Vietnam como aquellos países que han generado más recientemente grupos de publicaciones. Los resultados sugieren que Latinoamérica en comparación con las demás regiones, realizó en los años 2015 y 2016 un papel internacional más activo al unir fuerzas y converger

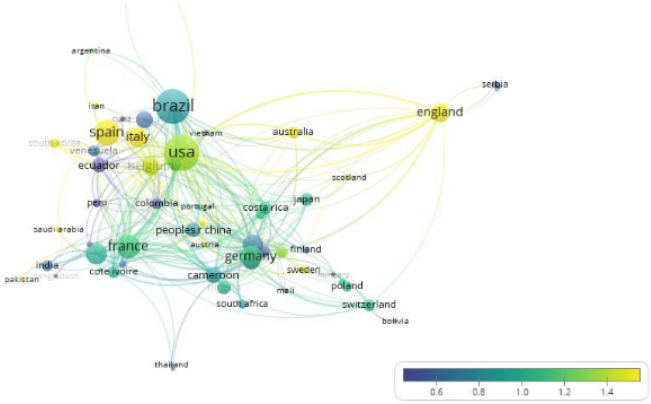


Figura 8: Red de coautoría de países en el área de cacao según promedio de citaciones normalizadas.

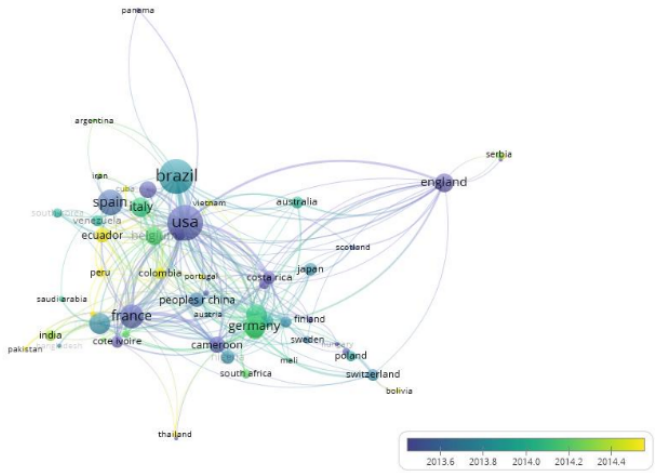


Figura 9: Red de coautoría de países en el área de cacao según año promedio de publicación.

Tabla 1: Países Latinoamericanos con mayor impacto según promedio de citas normalizadas

País	Cantidad de Publicaciones Científicas	Promedio de Citas Normalizadas
Panamá	3	2,22
Nicaragua	7	1,59
Argentina	4	1,22
Costa Rica	30	1,01
Brasil	204	0,85
Venezuela	**20**	**0,66**
México	52	0,63
Bolivia	4	0,54
Ecuador	36	0,51
Colombia	22	0,44
Cuba	5	0,36
Perú	14	0,14

en intereses con otros países. Además explica que la baja cantidad de citaciones en sus documentos es consecuencia del corto tiempo de exposición en el ambiente científico global. Comparando la data de las Figuras 8 y 9, resaltan Pakistán, Arabia Saudita, Irán, Italia y Bélgica por su impacto científico y más recientes años promedio de publicación.

Estructura del conocimiento del área de cacao por análisis de ocurrencias de términos

Los análisis de ocurrencia y co-ocurrencia sobre los 30.312 términos contenidos en los campos título y resumen de las 1.294 publicaciones, generó el mapa de la Figura 10. La red está conformada por 441 conceptos distribuidos en 5 subáreas que representan la estructura del conocimiento creado en torno a las investigaciones en el área de cacao y de cómo la mayoría de los investigadores la han concebido. En función de los conceptos agrupados, se identificaron cada uno de los siguientes clústeres: genética (amarillo), fermentación (magenta), agroforestal (azul), procesamiento de cacao (verde) y nutrición (rojo).

La cantidad de palabras por clúster nos permite inferir cuales son las subáreas con mayor cantidad de tópicos, siendo en orden creciente Fermentación con 42 términos < Genética con 70 < Agroforestal con 98 < Procesamiento con 99 < Nutrición con 132 conceptos. De estos los que resaltan según la cantidad de citaciones normalizadas de las publicaciones de origen son los clústeres de Fermentación y de Nutrición a través de los conceptos de “bacterias del ácido acético”, “Acetobacter pasteurianus”, “bacterias del ácido láctico”, “levadura”, “Saccharomyces cerevisia”, “ácido láctico” y “Lactobacillus fermentum”, etc para el primero y “resistencia a la insulina”, “enfermedad cardiovascular”, “flavonoles y flavanoles del cacao”, “epicatequina”, “efectos beneficiosos”, “prevención”, etc para el segundo como muestra la Figura 11. Por otro lado, los conjuntos con menor impacto son los correspondientes a genética y agroforestal.

Las redes de VOSviewer son visualizaciones basadas en aproximaciones de distancia, es decir,

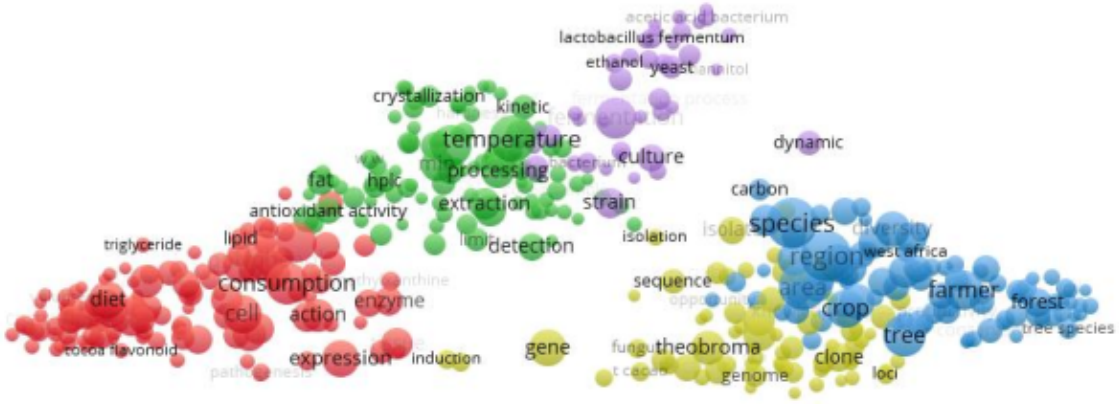


Figura 10: Mapa de términos relacionados a cacao.

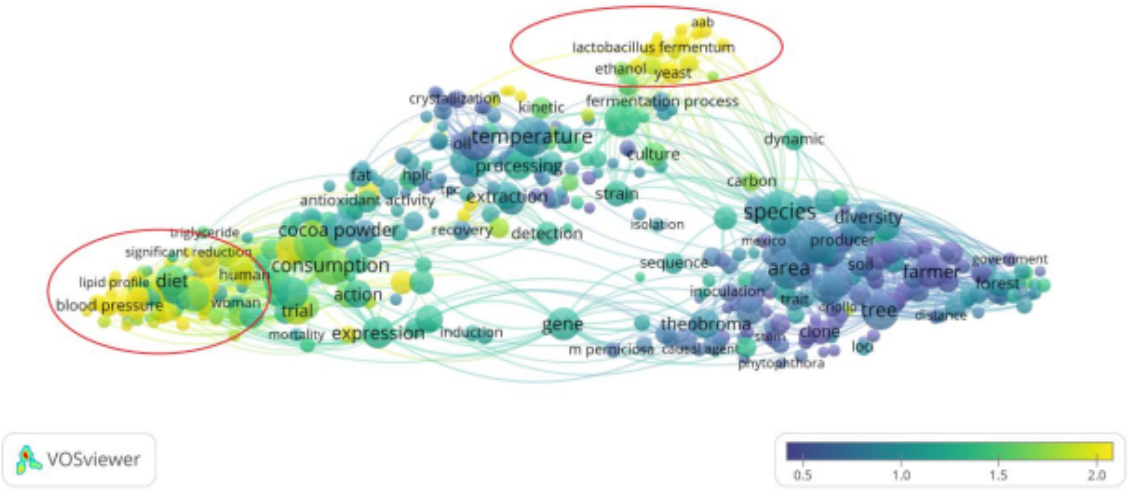


Figura 11: Mapa de términos relacionados a cacao versus promedio de citaciones normalizadas. Periodo 2011-2016.

la distancia entre un par de nodos indica aproximadamente la relación entre los nodos, a menor distancia entre ellos, mayor será su relación. Extrapolando la idea a los clústeres, el subcampo de Procesamiento del cacao, al estar ubicado entre Fermentación y Nutrición, tiene una relación más fuerte entre estos dos grupos en comparación con Agroforestal y Genética. De estos últimos, se observa una leve superposición, lo que sugiere una mayor relación entre subáreas, específicamente la proximidad de los conceptos: "país", "región", "área", "rendimiento", "programa", "agricultor", "genotipos", "rasgos", "clones", "árbol", "diversidad genética", "conservación", etc. Indican que un grupo de investigaciones coinciden sobre programas de siembra de cacao en granjas, regiones o países considerando las características genotípicas de los clones y su correlación con el rendimiento. Otros sobre los rasgos del árbol de cacao según región y productividad, así como, de la conservación de la diversidad genética.

4. Conclusiones

En este estudio obtuvimos algunos puntos significativos sobre las tendencias mundiales de investigación en el área de cacao durante el período de 2011-2016. La producción científica tuvo un crecimiento anual promedio de 10,93 %. Según la cantidad de documentos publicados, Estados Unidos fue el líder global seguido de Brasil, España, Francia y Alemania. No obstante, Europa

lidera como bloque (483; 36,63 %). En general los países importadores de cacao realizan una mayor actividad científica en comparación a los exportadores.

Con respecto a las instituciones de investigación más prolíficas, el Centro de Cooperación de Investigación Agrícola para el Desarrollo (CIRAD) encabeza el grupo seguido de la Universidad Estatal de Santa Cruz (UESC), el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA), la Universidad Estatal de Campinas (UNICAMP) y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). La principal área de conocimiento fue Ciencia de los Alimentos y Tecnología, la menor fue Herencia y Genética. De las 587 revistas que publicaron documentos relacionados a cacao, el puesto número uno fue para la revista canadiense Food Research International. De los 86 países que publicaron en el área de cacao, 59 trabajaron de forma colaborativa, siendo Estados Unidos el país con mayor cantidad de trabajos en colaboración. La interacción entre países latinoamericanos fue baja, existiendo preferencia hacia otros continentes.

Genética, fermentación, agroforestal, procesamiento de cacao y nutrición son los 5 subtemas que integran la estructura del conocimiento del área del cacao. El entrelazado de los clústeres de genética y agroforestal indica que los investigadores se han enfocado en la correlación de las características genotípicas de los clones y su productividad, así como, de la conservación de la diversidad genética. Los términos relacionados a bacterias, "resistencia a la insulina", "enfermedad cardiovascular", flavonoles y flavanoles del cacao, etc son los conceptos de mayor impacto.

Agradecimiento

Los autores agradecen a la Dra. Melanie Delannoy por la recopilación de la información.

5. Referencias

[1] E. Garfield, I.H. Sher, and R.J. Torpie. *The use of citation data in writing the history of science*. Institute for Scientific Information, Philadelphia, 1964.

[2] K. Börner, C. Chen, and K.W. Boyack. Visualizing knowledge domains. *Annual Review of Information Science and Technology*, 37:179–255, 2003.

[3] D. Brüggmann, A. Alafi, J. Jaque, D. Klingelhöfer, M.H. Bendels, D. Ohlendorf, D. Quarcoo, F. Louwen, S.A. Ingles, E.M. Wanke, and D.A. Groneberg. World-wide research architecture of vitamin d research: density-equalizing mapping studies and socio-economic analysis. *Nutrition Journal*, 17(1):1–12, 2018.

[4] N.J. Van-EckAN and L. Waltman. bibliometric mapping of the computational intelligence field. *International Journal of Uncertainty, Fuzziness and Knowledge-Based Systems*, 15(5):625–647, 2007.

[5] Y. Chandra. A Scientometric of ENT 1990-2013, 2015.

[6] G. Zhang, S. Xie, and Y.S. Ho. A bibliometric analysis of world volatile organic compounds research trends. *Scientometrics*, 83(2):477–492, 2009.

[7] I. Zupic and T. Čater. Bibliometric methods in management and organization. *Organizational Research Methods*, 18(3):429–472, 2014.

[8] Y. Wang, N. Lai, J. Zuo, G. Chen, and H. Du. Characteristics and trends of research on waste-to-energy incineration: A bibliometric analysis, 1999–2015. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66:95–104, 2016.

[9] N. van Eck and L. Waltman. Software survey: Vosviewer, a computer program for bibliometric mapping. *Scientometrics*, 84:523–538, 2010.

[10] J.M. Andrade, E. Ramírez, y A. Orjuela. Vigilancia tecnológica aplicada a la cadena productiva de cacao. *Revista Espacios*, 39(9):33–45, 2017.

[11] A. Ghoshray. A reexamination of trends in primary commodity prices. journal of development economics. *Journal of Development Economics*, 95(2):242–251, 2011.

[12] S.O. Abang and H.M. Ndifon. Analysis of world cocoa production trends and their production share coefficients (1975-1996). *Nigeria Agricultural Journal*, 33:10–16, 2002.

[13] F. Perez-Vizcaino and C.G. Fraga. Research trends in flavonoids and health. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 646:107–112, 2018.

[14] P. Bennell and P. Thorpe. Crop science research in sub-saharan africa: A bibliometric overview. *Agricultural Administratios & Extension*, 25:99–123, 1987.

[15] S. Royaert, J. Jansen, D.V. da Silva, S.M. de Jesus Branco, D.S. Livingstone III, G. Mustiga, J.-P. Marelli, I. Santos, R.X. Corrêa, and J.C. Motamayor. Identification of candidate genes involved in Witches' broom disease resistance in a segregating mapping population of Theobroma cacao L. in Brazil. *BMC Genomics*, 17:107, 2016.

[16] A. Purwantara, P. McMahon, A.W. Susilo, S. Sukamto, S. Mulia, A. Nurlaila, A. Saftar, H. bin Purung, S. Lambert, P. Keane, and D. Guest. Testing local cocoa selections in Sulawesi: (ii) resistance to stem canker and pod rot (black pod) caused by Phytophthora palmivora. *Crop Protection*, 77:18–26, 2015.

[17] F.A. Feltus, C.A. Saski, K. Mockaitis, N. Haiminen, L. Parida, Z. Smith, J. Ford, M.E. Staton, S.P. Ficklin, B.P. Blackmon, C.H. Cheng, R.J. Schnell, D.N. Kuhn, and J.C. Motamayor. Sequencing of a QTL-rich region of the Theobroma cacao genome using pooled BACs and the identification of trait specific candidate genes. *BMC Genomics*, 12:379, 2011.

[18] J.I. Ottaviani, M. Balz, J. Kimball, J.L. Ensunsa, R. Fong, T.Y. Momma, C. Kwik-Uribe, H. Schroeter, and C.L. Keen. Safety and efficacy of cocoa flavanol intake in healthy adults: a randomized, controlled, double-masked trial. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 102(6):1425–1435, 2015.

[19] D. Mastroiacovo, C. Kwik-Uribe, D. Grassi, S. Necozione, A. Raffaele, L. Pistacchio, R. Righetti, R. Bocale, M.C. Lechiara, C. Marini, C. Ferri, and G. Desideri. Cocoa flavanol consumption improves cognitive function, blood pressure control, and metabolic profile in elderly subjects: the cocoa, cognition, and aging (cocoa) study—a randomized controlled trial. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 101(3):538–548, 2015.

[20] R. Sansone, A. Rodriguez-Mateos, J. Heuel, D. Falk, D. Schuler, R. Wagstaff, G.G.C. Kuhnle, J.P.E. Spencer, H. Schroeter, M.W. Merx, M. Kelm, and C. Heiss. Cocoa flavanol intake improves endothelial function and framingham risk score in healthy men and women: a randomised, controlled, double-masked trial: the flaviola health study. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 114(8):1246–1255, 2015.

[21] I. Valenzuela, H. Bin Purung, R.T. Roush, and A.J. Hamilton. Practical yield loss models for infestation of cocoa with cocoa pod borer moth, conopomorpha cramerella (snellen). *Corp Protection*, 66:19–28, 2014.

[22] O. Deheuvels, J. Avelino, E. Somarriba, and E. Malezieux. Vegetation structure and productivity in cocoa-based agroforestry systems in Talamanca, Costa Rica. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 149:181–188, 2012.

[23] E. Somarriba, R. Cerda, L. Orozco, M. Cifuentes, H. Dávila, T. Espin, H. Mavisoy, G. Ávila, E. Alvarado, V. Poveda, C. Astorga, E. Say, and O. Deheuvels. Carbon stocks and cocoa yields in agroforestry systems of Central America. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 173:46–57, 2013.

[24] A.L. Mayorga-Gross, L.M. Quirós-Guerrero, G. Fournyc, and F. Vaillant. An untargeted metabolomic assessment of cocoa beans during fermentation. *Food Research International*, 89(2):901–909, 2016.

[25] M. Kumba Koné, S. Tagro Guéhi, N. Durand, L. Ban-Koffi, L. Berthiot, A. Fontana Tachon, K. Brou, R. Boulanger, and D. Montet. Contribution of predominant yeasts to the occurrence of aroma compounds during cocoa bean fermentation. *Food Research International*, 89(2):910–917, 2016.

[26] Y. Hamdouche, T. Guehi, N. Durand, K.B. Didier Kedjebo, D. Montet, and J.C. Meile. Dynamics of microbial ecology during cocoa fermentation and drying: Towards the identification of molecular markers. *Food Control*, 48:117–122, 2015.

[27] R. Sriwati, R.L. Melnick, R. Muarif, M.D. Strem, G.J. Samuels, and B.A. Bailey. Trichoderma from Aceh Sumatra reduce Phytophthora lesions on pods and cacao seedlings. *Biological Control*, 89:33–41, 2015.

[28] R.L. Melnick, C. Suárez, B.A. Bailey, and P.A. Backman. Isolation of endophytic endospore-forming bacteria from Theobroma cacao as potential biological control agents of cacao diseases. *Biological Control*, 57(3):236–245, 2011.

[29] R.L. Melnick, M.D. Strem, J. Crozier, R.C. Sicher, and B.A. Bailey. Molecular and metabolic changes of cherelle wilt of cacao and its effect on Moniliophthora roreri. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 84:153–162, 2013.

[30] L.A. Motilal, D. Zhang, S. Mischke, L.W. Meinhardt, M. Boccara, O. Fouet, C. Lanaud, and P. Umaharan. Association mapping of seed and disease resistance traits in Theobroma cacao L. *Planta*, 244:1265–1276, 2016.

[31] F.N. Martin, J.E. Blair, and M.D. Coffey. A combined mitochondrial and nuclear multilocus phylogeny of the genus Phytophthora. *Fungal Genetics and Biology*, 66:19–32, 2014.

[32] G.G.L. Costa, O.G. Cabrera, R.A. Tiburcio, F.J. Medrano, M.F. Carazzolle, D.P.T. Thomazella, S.C. Schuster, J.E. Carlsond, M.J. Guiltinan, B.A. Bailey, P.Mieczkowski, G.A.G. Pereira, and L.W. Meinhardt. The mitochondrial genome of Moniliophthora roreri, the frosty pod rot pathogen of cacao. *Fungal Biology*, 116(5):551–562, 2012.

[33] S. Bhagwat, D.B. Haytowitz, S.I. Wasswa-Kintu, and J.M. Holden. USDA Develops a Database for Flavonoids to Assess Dietary Intakes. *Procedia Food Science*, 2(5):81–86, 2013.

[34] W. Tezara, R. Urich, R. Jaimez, I. Coronel, O. Araque, C. Azocar, and I. Chacón. Does Criollo cocoa have the same ecophysiological characteristics than Forastero? *Botanical Science*, 94(3):563–574, 2016.

[35] J. De Almeida, W. Tezara, and A. Herrera. Physiological responses to drought and experimental water deficit and waterlogging of four clones of cacao (Theobroma cacao L.) selected for cultivation in Venezuela. *Agricultural Water Management*, 171:80–88, 2016.

[36] R.H. Gutiérrez, M. Lares, E.E. Pérez, y C. Álvarez. Efecto del tostado sobre el perfil de ácidos grasos de manteca de cacao provenientes de Barlovento-Venezuela, extraída por dos métodos. *Acta Horticulturae*, 1016:119–123, 2014.

[37] C. Álvarez, E. Pérez, E. Cros, M. Lares, S. Assemat, R. Boulanger, and F. Davrieux. The Use of near Infrared Spectroscopy to Determine the Fat,

Caffeine, Theobromine and (–)-Epicatechin Contents in Unfermented and Sun- Dried Beans of Criollo Cocoa. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 20:307–315, 2012.

[38] L.A. Ramírez Méndez. El cultivo del cacao venezolano a partir de Maruma. *Historia Caribe*, 10:69–101, 2015.

[39] M. Mazón, F. Díaz, and J.C. Gaviria. Effectiveness of different trap types for control of bark and ambrosia beetles (scolytinae) in criollo cacao farms of Mérida, Venezuela. *International Journal of Pest Management*, 59(3):189–196, 2013.

[40] O. Araque, R.E. Jaimez, W. Tezara, and I. Coronel. Comparative photosynthesis, water relations, growth and survival rates in juvenile criollo cacao cultivars (theobroma cacao) during dry and wet seasons. *Experimental Agriculture*, 48(4):513–522, 2012.

[41] R.J. Liendo. Efecto del volteo sobre los perfiles sensoriales del cacao fermentado. *Revista de la Facultad de Agronomía (LUZ)*, 32:41–62, 2015.

[42] A Portillo, E Portillo, and L Arenas. Effect of the year and fermentation time on the development of the chemical characteristics of porcelain cocoa. *Revista de la Facultad de Agronomía (LUZ)*, 31:699–711, 2014.

[43] E. Portillo, R. Villasmil, A.Portillo, L.Grazziani, E.Cros, S. Assemat, F. Davrieux, y R. Boulanger. Características sensoriales del cacao criollo (Theobroma cacao L.) de Venezuela en función del tratamiento poscosecha. *Revista de la Facultad de Agronomía (LUZ)*, Supl. 1:742–755, 2014.

[44] E Portillo, A Portillo, and L Grazziani. Postharvest treatment effect on the content of theobromine and caffeine in creole cocoa. *Revista de la Facultad de Agronomía (LUZ)*, 31:801–811, 2014.

[45] R.K. Mishra, A. Hayat, G. Catanante, G. Istamboulie, and J.-L. Marty. Sensitive quantitation of Ochratoxin A in cocoa beans using differential pulse voltammetry based aptasensor. *Food Chemistry*, 192:799–804, 2016.

[46] R.K. Mishra, A. Hayat, G. Catanante, C. Ocaña, and J.-L. Marty. A label free aptasensor for Ochratoxin A detection in cocoa beans: An application to chocolate industries. *Analytical Chimica Acta*, 889:106–112, 2015.

[47] G. Catanante, R.K. Mishra, A. Hayat, and J.-L. Marty. Sensitive analytical performance of folding based biosensor using methylene blue tagged aptamers. *Talanta*, 153:138–144, 2016.

[48] L. Svanberg, L. Ahrné, N. Lorén, and E. Windhab. Effect of sugar, cocoa particles and lecithin on cocoa butter crystallisation in seeded and non-seeded chocolate model systems. *Journal of Food Engineering*, 104(1):70–80, 2011.

[49] L. Svanberg, L. Ahrné, N. Lorén, and E. Windhab. Effect of Pre-Crystallization Process and Solid Particle Addition on Cocoa Butter Crystallization and Resulting Microstructure in Chocolate Model Systems. *Procedia Food Science*, 1:1910–1917, 2011.

[50] L. Svanberg, L. Ahrné, N. Lorén, and E. Windhab. Effect of pre-crystallization process and solid particle addition on microstructure in chocolate model systems. *Food Research International*, 44(5):1339–1350, 2011.

[51] L. Svanberg, L. Ahrné, N. Lorén, and E. Windhab. Impact of pre-crystallization process on structure and product properties in dark chocolate. *Food Research International*, 114(1):90–98, 2013.

[52] M.A. Yahya, Z. Al-Qodah, and C.W.Z. Ngah. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46:218–235, 2015.

[53] Y.A. El-Shekeil, S.M.Sapuan, and M.W.Algrafi. Effect of fiber loading on mechanical and morphological properties of cocoa pod husk fibers reinforced thermoplastic polyurethane composites. *Materials & Design*, 64:330–333, 2014.

[54] M.H.A. Jahurul, I.S.M. Zaidul, N.A. Nik Norulaini, F. Sahena, B.Y. Kamaruzzaman, K. Ghafoor, and A.K.M. Omar. Cocoa butter replacers from blends of mango seed fat extracted by supercritical carbon dioxide and palm stearin. *Food Research International*, 65(Part C):401–406, 2014.

[55] M.H.A. Jahurul, I.S.M. Zaidul, N.A. Nik Norulaini, F. Sahena, M.Z Abedin, K. Ghafoor, and A.K.M. Omar. Characterization of crystallization and melting profiles of blends of mango seed fat and palm oil mid-fraction as cocoa butter replacers using differential scanning calorimetry and pulse nuclear magnetic resonance. *Food Research International*, 55:103–109, 2014.

[56] R. Latif. Health benefits of cocoa. *Current Opinion in Clinical Nutrition & Metabolic Care*, 16(2):669–674, 2013.

[57] R. Latif. Chocolate/cocoa and human health: a review. *The Netherland Journal of Medicine*, 71(2):63–68, 2013.

[58] P. McMahon, H. bin Purung, S. Lambert, S. Mulia, Nurlaila, A.W. Susilo, E. Sulistyowati, S. Sukamto, M. Israel, A. Saftar, A. Amir, A. Purwantara, A. Iswanto, D. Guest, and P. Keane. Testing local cocoa selections in three provinces in Sulawesi: (i) Productivity and resistance to cocoa pod borer and Phytophthora pod rot (black pod). *Crop Protection*, 70:28–39, 2015.

[59] C.S. Ford and M.J. Wilkinson. Confocal observations of late-acting self-incompatibility in Theobroma cacao L. *Sexual Plant Reproduction*, 25(3):169–183, 2012.

[60] M.V. Copetti, B.T. Iamanaka, J.I. Pitt, and M.H. Taniwaki. Fungi and mycotoxins in cocoa: From farm to chocolate. *International Journal of Food Microbiology*, 178:13–20, 2014.

[61] V.T. Thuy Ho, J. Zhao, and G. Fleet. Yeasts are essential for cocoa bean fermentation. *International Journal of Food Microbiology*, 174:72–87, 2014.

[62] R. Daniel, J.K. Konam, J.Y. Saul-Maora, A. Kamuso,

Y. Namaliu, J.T. Vano, R. Wenani, P. N'nelau, R. Palinrungi, and D.I. Guest. Knowledge through participation: the triumphs and challenges of transferring Integrated Pest and Disease Management (IPDM) technology to cocoa farmers in Papua New Guinea. *Food Security*, 3:65–79, 2011.

[63] I. Valenzuela, H. Bin Purung, R.T. Roush, and A.J. Hamilton. Practical yield loss models for infestation of cocoa with cocoa pod borer moth, Conopomorpha cramerella (Snellen). *Crop Protection*, 66:19–28, 2014.

[64] L. Hooper, C. Kay, A. Abdelhamid, P.A. Kroon, J.S. Cohn, E.B. Rimm, and Cassidy A. Effects of chocolate, cocoa, and flavan-3-ols on cardiovascular health: a systematic review and meta-analysis of randomized trials. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 95(3):740–751, 2012.

[65] M.P. Pase, A.B. Scholey, A. Pipingas, M. Kras, K. Nolidin, A. Gibbs, K. Wesnes, and C. Stough. Cocoa polyphenols enhance positive mood states but not cognitive performance: a randomized, placebo-controlled trial. *Journal of Psychopharmacology*, 27(5):451–458, 2013.

[66] L.A. Massee, K. Ried, M. Pase, N. Travica, J. Yoganathan, A. Scholey, H. Macpherson, G. Kennedy, A. Sali, and A. Pipingas. The acute and sub-chronic effects of cocoa flavanols on mood, cognitive and cardiovascular health in young healthy adults: a randomized, controlled trial. *Frontiers in Pharmacololy*, 6, 2015.

[67] M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi, A. Rostami-Vartooni, and M. Bagherzadeh. Green synthesis of Pd/CuO nanoparticles by Theobroma cacao L. seeds extract and their catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol and phosphine-free Heck coupling reaction under aerobic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 448:106–113, 2015.

Tech Note: Supervision of the mite *Steneotarsonemus spinki* Smiley (Acari : Tarsonemidae) pest on *Oryza sativa* L

Sebastián Cestari[a,b,*], Bárbara Nienstaedt[c], Solange Issa[a]

[a]*Departamento de Biología de Organismos, Universidad Simón Bolívar, Baruta, Estado Miranda, Venezuela.*
[b]*Gerencia de Proyectos de Investigación, Desarrollo e Innovación, Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Venezuela.*
[c]*Departamento de Zoología Agrícola, Facultad de Agronomía, Universidad Central de Venezuela, Maracay, Estado Aragua, Venezuela.*

Abstract.- The present work had the objective of recognizing the visible pathological features in rice associated with the attack of the *Steneotarsonemus spinki* Smiley mite (Acari : Tarsonemidae) and of undertaking a monitoring plan for the same species in irrigation paddy fields. For the collection of samples, a sampling point was defined as a random point location within the first 15 steps from the edges of a lot, where 4 tillers are selected and, of these, 10 stems arbitrarily. It was considered to choose 3 sampling points for every 40 hectares. To evaluate the use of a corrective measure, "sampling unit" was defined as the relationship between the number of individuals of *S. spinki* registered and the number of stems evaluated; this indicator is determined at each sampling point and for each development of the mite. Based on the previous values, a "level of action" was used for decision making control. It was found that the most frequent symptoms of rice associated with the attack of *S. spinki* meet the characteristics related to "sterile grain syndrome".

Keywords: Steneotarsonemus; Oryza; mite; rice; pest and supervision.

Nota técnica: Vigilancia del ácaro plaga *Steneotarsonemus spinki* Smiley (Acari : Tarsonemidae) en *Oryza sativa* L

Resumen.- El presente trabajo tuvo los objetivos de reconocer los rasgos visibles patológicos en arroz asociados al ataque del ácaro *Steneotarsonemus spinki* Smiley (Acari: Tarsonemidae) y de emprender un plan de monitoreo de esta misma especie en arrozales de riego. Para la colecta de muestras, se definió un punto de muestreo como el lugar puntual aleatorio dentro de los primeros 15 pasos desde los bordes de un lote, donde son seleccionadas 4 macollas y, de estas, 10 tallos de manera arbitraria. Fue considerado el elegir 3 puntos de muestreo por cada 40 hectáreas. Para evaluar el empleo de una medida correctiva, fue definido el indicador "unidad de muestreo" como la relación entre el número de individuos de *S. spinki* registrados y el número de tallos evaluados; este es determinado en cada punto de muestreo y para cada estado de desarrollo del ácaro. Basándose en los valores anteriores, fue empleado un "nivel de acción" para la toma de decisiones. Pudo registrarse que los síntomas más frecuentes del arroz asociados al ataque de *S. spinki* cumplen los rasgos relacionados al "síndrome del grano estéril".

Palabras clave: Steneotarsonemus; Oryza; ácaro; arroz; plaga y vigilancia.

Recibido: 04 de octubre, 2019.
Aceptado: 06 de diciembre, 2019.

1. Introducción

Una plaga es definida como aquel organismo cuya presencia es indeseable en un lugar y lapso de tiempo específico; esta etiqueta es antropocéntrica [1]. Una plaga es primaria cuando su crecimiento poblacional no está regulado espontáneamente por el entorno; en su defecto, es considerada como secundaria. Diferentes medidas pueden ser utilizadas para el control de las plagas; estas pueden agruparse en cultural, biológico, genético, etológico y químico, y la integración de ellas recibe el nombre de Manejo Integrado de Plagas (MIP) [2]. En el contexto del MIP, controlar significa mantener la abundancia poblacional de

* Autor para correspondencia:
*Correo-e:*sebastian.cestari@gmail.com (S. Cestari)

las plagas en valores inferiores al denominado "Umbral Económico de Infestación" (UEI), el cual está definido como el número de individuos plagas por unidad de muestreo sobre el cual se causa daño económico al productor; valores por encima de este indicador representan el momento en que es necesario aplicar un método correctivo [1, 2]. En el desarrollo de un programa MIP, y posterior a la definición del UEI, procede el desarrollo de metodologías prácticas para la medición en campo de este último [3]. Cuando no se dispone de un UEI, experiencias previas pueden terminar en la formulación de un umbral tentativo o preliminar definido "Nivel de Acción" (NA) [4].

El arroz, *Oryza sativa* L., es el segundo cereal más producido en el mundo [5]. La especie *Steneotarsonemus spinki* Smiley (Acari: Tarsonemidae) fue descrita en territorio venezolano en el 2005 [6]; es considerada, hoy en día, como la plaga primaria de mayor impacto negativo en el sector arrocero del Estado Guárico (Venezuela). *S. spinki* exhibe tres estados de desarrollo, es decir, huevo, ninfa y adulto, sin embargo, el estado de ninfa tiene un periodo móvil y otro de quiescencia justo antes de alcanzar el estado de adulto [7]; estos estados tienen dimensiones entre los 0.2 – 0.3 mm de largo, y los adultos exhiben dimorfismo sexual en el cuarto par de patas, ya que éstos tienen forma de látigo en las hembras, en cambio, asemejan a un puño, con artejos corpulentos, en los machos [8]. Adicionalmente, las hembras son más grandes que los machos [9, 6]. En el arroz, el hábitat de *S. spinki* es el envés de la vaina de las hojas y las etapas sensibles al ataque de este son el inicio y desarrollo de la panícula [7]. Dicho lo anterior, los objetivos del siguiente trabajo fueron (a) identificar los daños visibles en el arroz asociados al ataque de *S. spinki* y (b) participar en un plan de monitoreo para evaluar la presencia de *S. spinki* en los lotes de producción de arroz de la Finca "La Esperanza", Edo. Guárico (Venezuela), con el propósito de difundir una metodología práctica que pueda servir a los productores o responsables del manejo de plagas del sector arrocero para la vigilancia de esta plaga.

2. Metodología

Descripción del lugar y variedad de arroz sembrada

La experiencia tuvo lugar en el ciclo de lluvias mayo – septiembre 2018 en las instalaciones de la Finca "La Esperanza" (coordenadas UTM: Zona 19P, 000011112335 y 256923798041), ubicada en Corozopando, Municipio Francisco de Miranda, Edo. Guárico (Venezuela). El clima de Calabozo, ciudad próxima a la zona de actividades, está caracterizado por una temperatura media de $27 \pm 7°C$ y de una precipitación media anual de alrededor de 1.200 mm, con un periodo de sequía (noviembre – abril) y otra de lluvia (mayo – octubre). En el periodo junio – agosto 2018, la humedad relativa media del aire y la radiación solar diaria de la Finca fueron de 81 % y 450 ± 105 Cal/cm^2, respectivamente. La Finca cuenta con un área de cultivo de alrededor de 700 ha, el cual está dividido en lotes de producción con superficies promedio de $44{,}08 \pm 10{,}28$ ha cada uno. La variedad de arroz de riego cultivada fue MD248, de la Fundación Danac (Edo. Yaracuy, Venezuela).

Identificación de los daños morfológicos del arroz asociados al ataque de S. spinki

Con el propósito de reconocer los daños visibles del arroz vinculados al ataque del ácaro *Steneotarsonemus spinki*, fueron empleados, a modo de orientación, los registros de la literatura (Nienstaedt, comunicación personal).

Estrategia de monitoreo y colecta de muestras

Para evaluar la abundancia de *S. spinki*, "unidad de muestreo" se definió como la razón entre el número de individuos de esta especie y el número de tallos evaluados; esta relación es determinada para cada uno de los estados de desarrollo del ácaro. "Punto de muestreo" fue definido como un lugar puntual aleatorio dentro de los primeros quince pasos desde los bordes de un lote; aquí son seleccionadas cuatro macollas, de las cuales se escogen diez tallos arbitrariamente (1 pto. = 4 macollas = 10 tallos). Preferiblemente, los puntos de muestreo colindaron cerca de

los bordes que estaban en dirección del viento. Por cada 40 ha, se toman tres puntos de muestreo (3 ptos. = 40 ha = 30 tallos). Las macollas escogidas en cada punto de muestreo son guardadas en una bolsa vacía y etiquetada con fecha y procedencia con el propósito de reducir la deshidratación de los tallos (Nienstaedt, comunicación personal).

Visualización de los ácaros

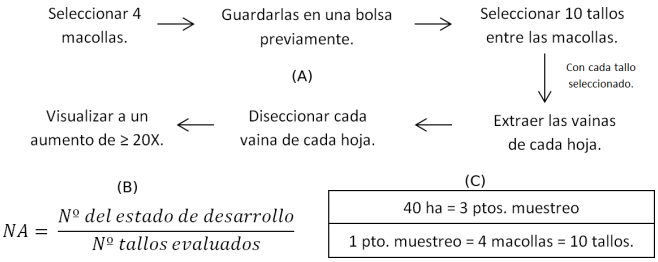
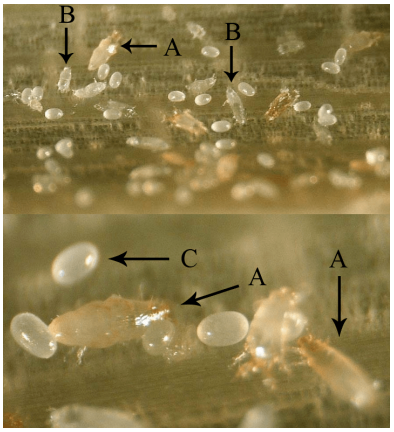


Figura 1: Monitoreo del ácaro *Steneotarsonemus spinki* Smiley: (A) Esquema para la colecta de muestras relativa a la vigilancia de *S. spinki*; (B) fórmula para la determinación del nivel de acción, según la definición de unidad de muestreo; (C) relaciones a considerar en un plan de muestreo de *S. spinki*. Relativo a (B), contabilizados los estados de desarrollo en 40 ha, aplicar la ecuación NA.

Finalizado un monitoreo, y con ayuda de bisturí, las vainas de las hojas en los tallos colectados fueron extraídas, diseccionadas y observadas a lupa (aumento ≥ 20X, Lupa Leica EZ4W) para determinar y contabilizar los individuos de *S. spinki*. Para la identificación de *S. spinki* y sus respectivos estados de desarrollo, fueron empleados los registros de la literatura [10]. El número de cada estado de desarrollo de *S. spinki* por cada diez tallos es dividido entre diez (Figura 1).

3. Resultados y discusión

De acuerdo a las observaciones en campo, un rasgo visible y frecuente en el arroz que sugiere un ataque por parte de *Steneotarsonemus spinki* es la presencia de una vaina de la hoja bandera de tejido frágil y con manchas de color marrón. Este síntoma puede diferenciarse del producido por *Tibraca limbativentris* Stal (Hemiptera : Pentatomidae), pues este último deja un punto negro en la superficie, el cual es reflejo de la inserción del estilete. Es frecuente, además, la formación de un tallo serpentino de la panícula asociado a granos parcialmente llenos y a glumas florales con superficies de tonos marrones a negros; estas observaciones coinciden con la descripción del "síndrome del grano estéril" [8].



"A": adultos, "B": ninfas, "C": huevos, de *S. spinki* sobre la superficie del envés de una vaina de arroz.

Fuente: Panicle rice mite photo gallery. United States Department of Agriculture. Animal and Plant Health Inspection Service, https://www.aphis.usda.gov/

Figura 2: Vista de estados de desarrollo de *Steneotarsonemus spinki* Smiley a lupa (aumentos 20 – 30X).

A pesar de los registros obtenidos en campo, los cuales son semejantes a los señalados en la bibliografía, hay que mencionar que es difícil diferenciar los daños sobre la panícula ocasionados solo por el ácaro, pues este puede actuar como vector de fitopatógenos tales como *Sarocladium oryzae* (Sawada) W. Gams & D. Hawksw, *Fusarium graminearum* (Schwabe) [*Gibberella zeae* (Schwein) Petch] y *Burkholderia glumae* (Kurita & Tabei) Urakami, los cuales, al atacar al arroz, conducen a daños similares en lo relativo a la fertilidad y aspecto de las florecillas y/o

granos en formación de esta gramínea [8]. Por último, los estados de *S. spinki* exhibieron cuerpos translúcidos y con coloración blanca (Figura 2).

En relación a las evaluaciones de la abundancia de *S. spinki* en el campo, el equipo de la Doctora Nienstaedt [10] sigue las recomendaciones sugeridas por [7] y [8], al menos a lo que respecta al número de tallos a evaluar por lote y a la parcialidad de los puntos de muestreo en los bordes que estén en dirección del viento. Aunque la literatura recomienda iniciar los monitoreos de *S. spinki* a partir de la etapa de inicio de la panícula, es decir, alrededor de los 60 días posteriores a la germinación del arroz [7, 5], éstos empiezan desde los 40 días después de la germinación en la Finca "La Esperanza". Dado que en Venezuela no se ha definido el Umbral Económico de Infestación (UEI) para *S. spinki*, se hace uso de un Nivel de Acción (NA) (Nienstaedt, comunicación personal), el cual considera que, si al muestrear el cultivo se encuentra un número superior de 4 especímenes por tallo evaluado, es necesaria la aplicación inmediata de control químico; si el estado de desarrollo que está por encima de este umbral es el de huevo, entonces, se considera la aplicación química a una semana posterior a la evaluación. Para valores inferiores, podría recomendarse el uso de control biológico como medida preventiva.

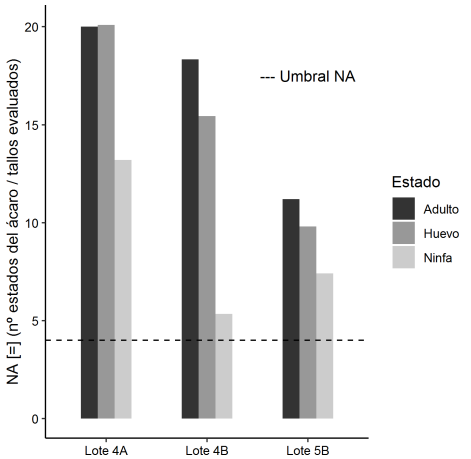
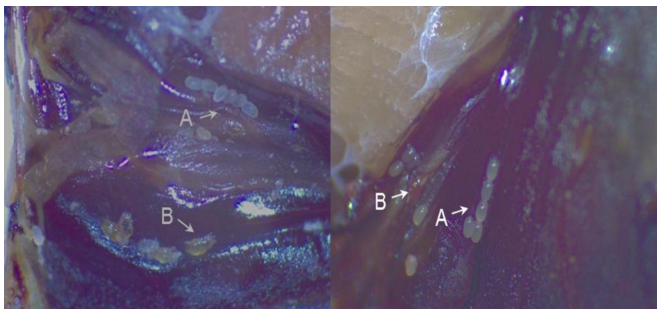


Figura 3: Monitoreo de *Steneotarsonemus spinki* Smiley en lotes con rastrojos de arroz.

En la Figura 3 es mostrado un ejemplo del cómo pueden representarse los resultados de un monitoreo de *S. spinki*; en este caso, tres lotes con rastrojos de arroz fueron evaluados, y, según los resultados, los monitoreos de *S. spinki* en las socas de los lotes 4A, 4B y 5B albergan densidades poblacionales mayores al NA citado para todos los estados de desarrollo del ácaro, y, en consecuencia, debe de implementarse algún método correctivo. Conviene evaluar las socas porque estudios sugieren que *S. spinki*, en todos sus estados de desarrollo, puede permanecer vivo sobre ellas por más de dos meses [11], en consecuencia, la evaluación de esta plaga sobre los rastrojos, posterior a la quema de las mismas, puede servir para recomendar el batido del suelo y/o la aplicación de control biológico. Finalmente, hay evidencia que sugiere que el chinche *T. limbativentris* es vector del ácaro [10] (Figura 4), y estudios relativos a la distribución espacial de este chinche en arroz han demostrado la tendencia de esta especie a comenzar sus crecimientos poblaciones desde los bordes de los lotes, en particular desde aquellos que colindan con sectores cubiertos de malezas que pueden actuar como hospedadores alternativos [12], por lo tanto, es sugerido que, además de seguir dando atención a los bordes en dirección al viento, hay que enfocar parte del esfuerzo del monitoreo del ácaro en los bordes que colinden con malezales.



"A": huevos, "B": ninfas, de *S. spinki* sobre *T. limbativentris*.

Figura 4: *Tibraca limbativentris Stal* como vector del ácaro *Steneotarsonemus spinki* Smiley [11].

4. Conclusiones

Con el estudio realizado pueden ser identificados las características visibles patológicos en arroz asociados al ataque del ácaro *Steneotarsonemus spinki* Smiley (*Acari: Tarsonemidae*) y así emprender un plan de monitoreo de esta misma especie en arrozales de riego. También pudo registrarse que los síntomas más frecuentes del arroz asociados al ataque de *S. spinki* cumplen los rasgos relacionados al "síndrome del grano estéril". Esta investigación es muy para las áreas de ingeniería agrícola y para los productores nacionales.

Agradecimientos

Los autores y en particular Sebastián Cestari dan su agradecimiento a la Doctora Aida Ortiz por haber brindado su ayuda incondicional para la realización de este proyecto; al señor Rafael Urdaneta por su gentil acogida en la Finca "La Esperanza", Estado Guárico (Venezuela); al señor José Martínez y al ingeniero Gabriel Díaz, por sus valiosas orientaciones en el campo, las cuales hicieron posible la ejecución de esta investigación.

5. Referencias

[1] A. Pantoja, A. Fischer, F. Correa, L. Sanint, A. Ramírez, E. Tascón, y E. García. *MIP en arroz: Manejo integrado de plagas: Artrópodos, enfermedades y malezas*. Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), 1997.

[2] Environmental Protection Agency. *Hoja Informativa Manejo Integrado de Plagas.*, 2017.

[3] N. Arias. *Manejo Integrado de Plagas y Enfermedades*. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, 2013.

[4] L. Vivas y A. Notz. Determinación del umbral y nivel de daño económico del chinche vaneadora del arroz, sobre la variedad Cimarrón en Calabozo, Estado Guárico, Venezuela. *Agronomía Tropical*, 60(3):271–281, 2010.

[5] V. Degiovanni, C. Martínez, y F. Motta. *Producción eco – eficiente del arroz en América Latina*, volume Tomo 1. Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), 2010.

[6] L. Da Silva. *El ácaro Steneotarsonemus spinki, una amenaza para el cultivo del arroz*. Servicio Autónomo de Sanidad Agropecuaria, 2005.

[7] B. Zachrisson. *Bioecología, daño y muestreos de plagas en el cultivo del arroz*. Instituto de Investigación Agropecuaria de Panamá., 2010.

[8] N. Hummel, B. Castro, E. McDonald, M. Pellerano, and R. Ochoa. The panicle rice mite, *Steneotarsonemus spinki* Smiley, a re-discovered pest of rice in the United States. *Crop Protection*, 28:547 – 560, 2009.

[9] J. Corrales, K. Villalobos, A. Vargas, J. Rodríguez, y A. González. *Principales plagas de artrópodos en el cultivo de arroz en Costa Rica – Guía ilustrada de artrópodos adultos en campo y grano almacenado*. Universidad Nacional de Costa Rica., 2da edition, 2017.

[10] B. Nienstaedt, G. Díaz, y A. Ortiz. Primer reporte para Venezuela de Tibraca limbativentris Stal 1860 (Hemiptera : Pentatomidae) como vector de Steneotarsonemus spinki Smiley 1967 (Acari : Tarsonemidae). *Bioagro*, 30(3):225–228, 2018.

[11] G. Mutthuraju, N. Srinivasa, and R. Girish. Rice sheath mite, *Steneotarsonemus spinki* Smiley – an emerging pest of rice. *Current Biotica*, 8(2):197–212, 2014.

[12] M. Pasini, A. Lúcio, A. Fiho, A. Ribeiro, J. Zamberlan, and S. Lopes. Population density of tibraca limbativentris on flood irrigated rice and alternative host plants. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 53(3):265–278, 2018.

Tech Note: Removal of Heavy Metals by Photocatalyst.

Sara Parsaei Avid*,[a]

[a] *Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.*

Abstract.-
In this paper, a removal cations method is analysed by photocatalysis and is studied the influence of different factors for silver removal. This work shows the effect of various parameters on the removal reaction. In that sense, increasing of compound such as alcohol is one of the most important and effective characteristics that could be affect directly on photocatalyst mechanism and this has relation with the properties of photocatalyst, that could produced a hole-electron in chemical reaction, and this is vinculated with a change in the efficiency of reaction.

Keywords: photocatalyst; TiO_2; heavy metal; catalyst.

Nota Técnica: Remoción de metales pesados por medio de fotocatálisis.

Resumen.- En este artículo, se analiza un método de eliminación de cationes mediante fotocatálisis y se estudia la influencia de diferentes factores para la eliminación de plata. Muestra el efecto de varios parámetros en la reacción de eliminación. En ese sentido, el aumento de compuestos como el alcohol es una de las características más importantes y efectivas que podrían verse afectadas directamente en el mecanismo del fotocatalizador y esto tiene relación con las propiedades del este, el cual podría producir un agujero-electrón en la reacción química, y esto está vinculado con un cambio en la eficiencia de la reacción.

Palabras clave: fotocatálisis; TiO_2; metales pesados; catálisis.

Received: March 01, 2019.
Accepted: July 31, 2019.

1. Introduction

Metal ions are generally none decomposed. The major source of heavy metals is the improper discharge of various industrial wastewater [1]. Their presence would cause contamination in the environment and also it transfer to human body. The presence of heavy metals in aquatic bodies has been known to causes pollution problems. One of the purpose to use of photocatalyst will be extracting heavy metals from the slurry by mechanical or chemical means. According to definition, photocatalyst is based on accelerate of light reactions in the presence of semiconductor, that is tipically TiO_2 [2] and light. Photocatalytic deposition of silver on powder Titania consist in the recovery of silver based in the photocatalytic concept, process in that TiO_2 semiconductor acts as a photocatalytic oxidation agent and a reductant. [3].

Elimination is very important, especially for valuable metals and recovery of noble metals from industrial waste effluents several water-detoxification photocatalytic devices have already been commercialized. Solar platforms are working with large-scale pilot photoreactors, in which pollutants are degraded with quantum yields comparable to those determined in the laboratory. Catalyst produces an influence in the kinetic and causes accelerating chemical transiting, without changes in the end of the reaction. In addition to heavy metal depollution, this technique is also a promising method for extracting heavy metals from aqueous medium, using TiO_2 powder as photocatalyst. There are other methods for ions removal as: precipitation, activated carbon adsorption, ion exchange, membrane separations, alkaline chlorination or advanced oxidation technologies based on the use of ozone or peroxide, but heterogeneous photocatalysis has shown a higher efficiency[4][5]. It was observed

* Correspondence author:
*e-mail:*feri.khatibi@gmail.com (Sara Parsaei Avid)

that the photocatalytic reduction occurred on the surface of the catalyst rather than in the bulk solution [6]. Upon irradiation, the consumption of silver ions at the Titania surface would be faster than their diffusion to the surface from the bulk. As a consequence, the rate of silver reduction would be determined by the diffusion process therefore resulting in a decrease of the photoinduced electron transfer reaction at low concentrations of silver ions in the aqueous phase [7]. However with UV irradiation, the excess ions take part in increasing the degradation. This photocatalytic method is based on the reactive properties of electron-hole pairs generated in the semiconductor particles under illumination by light of energy greater than the semiconductor band gap when electron scavenger, such as oxygen, is used to suppress electron/hole recombination, and to allow the photogenerated holes to undergo the anodic reactions, it is called the photocatalytic oxidation. By contrast, photocatalytic reduction takes place when hole scavenger is adopted, and the photogenerated electrons are allowed to undergo cathodic reactions. Two brands of commercially available TiO_2, Degussa P25 and Hombikat UV100, were chosen as semiconductor photocatalysts for comparative analysis. It is widely known that Degussa P25 TiO_2 catalyst outperforms all other TiO_2 catalysts for photocatalytic degradation of toxic chemicals. Degussa P25 TiO_2 powder is most often used in photocatalytic experiments due to its high efficiency. On the other hand, previous studies have shown the nearly complete removal (99,7%) of dissolved Ag(I) by photocatalytic reduction of $AgNO_3$ solutions with TiO_2 P25 [8].

UV100 TiO_2 did not exhibit any activity in the photocatalytic reduction of the metal ions studied except for Fe(III), Hg(II), Ag(I), Fe(III) and (VI) could be reduced over P25 TiO_2 [6]. Suitable amount of silver deposited on the surface of TiO_2 could enhance the photocatalytic activity significantly. Silver deposits on TiO_2 surface behaved as sites where electrons and holes on the modified TiO_2 surface allow more efficient of reductions and oxidations. In effect, the semiconductor surface illuminated by ultra violet light will cause the electron transition from balance band to conduction band, which would obtain the produced electron and hole. In that sense, the electron will be transfer to oxygen molecules or metal ion taking place by reduction due the photogenerated electron, depositing metals on the surface of semiconductor catalyst powder [9]. This article shows the influence of several parameters on the recovery of silver to know the relationship between operational variables or reactants added in the efficiency of reduction, for instance, Szabo-Bardos [3] found that silver photo-reduction on TiO_2 was enhanced in the presence of oxalic acid, at the same time, the authors found a breakdown in the increase of metal deposition rate at various conversions, proposing that the phenomena could be explained by considering the silver ion transport to the surface and its adsorption processes. The present paper analyzes various factors that influence the removal of silver ions from a solution using titanium dioxide TiO_2 in the photocatalysis process and is assumed the removal of metal ions from wastewater.

2. Photocatalysis

The mechanism of photocatalytic reduction of dissolved metal ions is still not very clear but the Redox process is always out lined as follows: Metal ions are reduced by capturing the photo-excited conduction band electrons, and water or other organics are oxidized by the balance band holes. Considering the above, according to the reactions (1), (2), (3), (4) and (5):

$$\mathrm{Sc(TiO_2)} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{TiO_2(h^+ + e^-)} \tag{1}$$

$$\mathrm{M^{n+} + e^- \longrightarrow M^{(n-1)+}} \tag{2}$$

$$\mathrm{OH^- + h^+ \longrightarrow OH^\bullet} \tag{3}$$

$$\mathrm{OH^\bullet + Rh \longrightarrow R^\bullet + H_2O} \longrightarrow \mathrm{CO_2 + H_2O + Mineral\ acid} \tag{4}$$

$$\mathrm{2\,H_2O + 4\,h^+ \longrightarrow O_2 + 4\,H^+} \tag{5}$$

The photocatalytic activity with silver deposited was much less enhanced than with platinum, or even detrimental. Nevertheless, silver is most suitable for industrial applications due to its low cost and easy preparation [10]. In presence of organic species Rh, the photogenerated holes in equation (1) are consumed through reactions (3) and (4) to keep the system's neutrality. In the process of photocatalysis, the photogenerated electrons and holes are trapped on the surface and form paramagnetic species [11, 12]. In the absence of other organic species, the conjugate oxidation reaction of metal ion reduction is the electrochemical oxidation of water. This is a kinetically slow four-electron process (equation (5)), and the competing recombination of the photogenerated holes and electrons plays an active inhibiting role [13]. The photogenerated holes have been reported to be trapped at the atoms in the crystal lattice near the particle surface or hydroxyl groups on the surface and should be assigned to trapped electrons rather than trapped holes. The basic fundamental principles are described as well as the influence of the main parameters governing the kinetic (mass of catalyst, wavelength, initial concentration, temperature and radiant flux); any attempt of improving Titania's photoactivity by noble metal deposition or ion-doping was detrimental. If no organic are present, water will be oxidized by reaction (5), and at this point, photocatalytic reduction of metal ions in reaction (2) may be limited by the low rate of water oxidation. [14]. In parallel, heavy toxic metal ions (Hg_2^+, Ag^+, noble metals) can be removed from water by photo deposition on Titania surface-trapped photoelectron states, probably Ti(III), and silver deposition could be observed on the same time scale [15].

3. Efficacy of photocatalyst

The efficacy of photocatalyst depends on factors as follows:

3.1. Effect of potential

Most of the deposited metals that have been previously studies belong to group VIII and could be reduced using TiO_2 as photocatalyst and considerably increase the photocatalytic activity has been reported in particular with platinum deposited on TiO_2 particle.

The photocatalytic reduction of a variety of dissolved metal ions in 0,1 wt% TiO_2 (Tioxide Tilcom HACS, 270 m^2/g) suspensions were investigated. They found that only those metals with half-reaction standard reduction potentials more positive than 0,3 V could be reduced using TiO_2 as photocatalyst. Photocatalytic reduction of Ag(I) [23], Au(III) [24], Cr(VI) [25, 26], Hg(II) [27], Pb(II) [28], Mn(II) [29] and Pt(IV) [30] was investigated and reported in the literature. Ag(I), Au(III), Hg(II) and Pt(IV) could also be reduced to corresponding metals, and be eliminated efficiently by depositing them onto the photocatalyst Surface. Cr (VI) was reduced to Cr (III), and subsequently, removed in alkaline medium by precipitation as Cr (OH). However, no reduction for Cd (II) and Ni (II) [24] was observed according to [1]. The extent of removal of metal ions and potential use under various solution conditions has not been investigated systematically. According to researches, it has shown that the redox potential of the cation metal couple is higher than the flat band potential of the semiconductor. Under identical conditions, the following reactivity pattern was found:

Ag> Pd > Au > Pt » Rh » Ir » Cu = Ni = Fe= 0.

For silver, the deposition initially occurred by forming small crystallites between 3 and 8 nm [16].

3.2. Effect of O_2

The presence of oxygen will be prevented from reduction metal ions, with N_2 purge will be eliminated solution oxygen. Low electron transfer rate to oxygen and high electron-hole pair's recombination rate significantly limit the rate of photooxidant of organic compounds on the catalyst surface [17][18]. The produced holes are important as key elements for pollutant decomposition. This behavior suggested the depletion of Ag^+ ions with the time. The deposition of $Ag^\bullet$ at the surface of the catalyst and the possible formation of Ag_2O in the presence of O_2 are the two main contributing factors according to equations (6) and (7):

$$Ag^{+} + e^{-}{}_{CB} \longrightarrow Ag^{\bullet} \quad (6)$$

$$2\,Ag^{+} + O_2{}^{-} \longrightarrow Ag_2O \quad (7)$$

In photocatalytic reduction systems, dissolved oxygen has significant influence on the reduction rate. Dissolved oxygen competes with photogenerated electrons on the surface of the photocatalyst, which is detrimental to the photocatalytic reduction of metal ions. Therefore, is expected that in the absence of dissolved oxygen, by purging the solution with nitrogen, a higher removal rate of metal ion might be achieved. Dissolved oxygen, acting as electron recceptor, significantly inhibited the photocatalytic reduction of metal ions, whose reduction potentials are low [19]. For instance, the photoactivity of silver metal-modified titania particles for sucrose mineralization was observed to decrease by 25% under oxygen-enriched atmosphere in comparison with ambient conditions. Even though oxygen can compete with Ag(I) for scavenging photogenerated electrons, the efficiency of electron transfer from the TiO_2 conduction band to silver ions seems to be more favored than to adsorbed oxygen. The electron transfer from the conduction band of irradiated Titania to the silver particles that are gradually deposited on the semiconductor surface is thermodynamically possible because the Fermi level of titanium dioxide is higher than that of silver. The electronic interaction between deposited metal and semiconductor results in the formation of Schottky barriers at metal-semiconductor contact regions, improving the efficiency of the separation of the photogenerated electron–hole pairs and thus the charge transfers to electron acceptors available on the TiO_2 surface, such as molecular oxygen. Therefore, deposited metallic silver might promote the formation of super oxide radicals through reaction (8):

$$O_2 + e_{\text{Ag-trapped}}{}^{-} \longrightarrow \text{radical dot}\, O_2{}^{-} \quad (8)$$

3.3. *Effect of light*

In the presence of light, reaction will be reached to the concentration level of contaminants to the lowest limited amount in waste water. In addition, the depth of penetration of UV light is limited because of strong absorption by both catalyst particles and dissolved organic species [1] Adequate loading of the semiconductor increases the generation rate of electron–hole pairs for promoting the degradation of pollutants. However, addition of a high dose of the semiconductor decreases light penetration by the photocatalyst suspension [20].

However with UV irradiation, the excess ions take part in increasing the degradation. It was inferred that one-electron, inner sphere reduction of Ag (I) by Ti(III) is rate determining in the formation of the colloidal silver deposit, and that the particles grow by a sequence of alternating Electronic and ionic events, as those proposed in the equation (9).

$$\begin{aligned} Ag^{\bullet} + Ag^{+} &\longrightarrow (Ag)_2{}^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag_2 + Ag^{+} \\ &\longrightarrow (Ag)_3{}^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag_3 \longrightarrow \cdots \\ &\longrightarrow Ag_m \end{aligned} \quad (9)$$

For $AgNO_3$ and UV system, the concentration of Ag(I) decreased during the UV illumination. The solution when is illuminated turned from white to brown immediately. This is because silver nitrate can easily decompose to silver according to equation (10) once exposed to light, even if the light is not ultraviolet: [21]

$$AgNO_3 \longrightarrow Ag + 2\,NO_2 + O_2{}^{\bullet} \quad (10)$$

Heavy metals are generally toxic and can be removed from industrial waste effluents [8][14] as small crystallites deposited on the photocatalyst according to the redox process in equation (11):

$$M^{n+} + H_2O \xrightarrow[\text{semiconductor}]{h\nu} M^{\bullet} + nH^{+} + n/_4\,O_2 \quad (11)$$

Under oxygenated conditions a high conversion was achieved not only for silver photo deposition but also for cyanide oxidation to cyanate. Therefore, the addition of an electron scavenger (equation (12)) as molecular oxygen might have a beneficial influence on the kinetics of the photocatalytic degradation of dicyanoargentate(I).

$$O_2 + e^{-}{}_{CB} \longrightarrow O_2{}^{-} \quad (12)$$

3.4. *Effect of pH*

It was observed that the pH changes measured during the course of reaction provide a deep sight of different processes occurring simultaneously in photocatalytic system. So, pH changes in the solution during irradiation were measured using a pH meter. Ohtani *et al.* [31], indicated similar results with different silver salts. The rate increased with pH (related to a higher adsorption) and varied in the order $ClO_4 < NO_3^- _ SO_4^- < F^- _ PO_4^{3-}$.

It is worth noting that the positions of both conduction and valence bands are pH dependent. Although, the pH remaining unchanged throughout the Irradiation [19].

4. A typical experiment

Degussa P25 TiO_2 powder is used in photocatalytic experiments due to its high efficiency.

All other chemicals which are used in experiment are shown as follows:

Silver nitrate(99,8%), Methanol (CH_3OH), Propan-2-ol (98%), Sodium cyanide(NaCN), Titanium dioxide (TiO_2), Copper nitrate ($Cu(NO_3)_2\,3\,H_2O$, 99%), Sodium acetate ($CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$) and H_2O_2 (Peroxide Hydrogen). Stock solutions of different materials were prepared by Merk Germany. The irradiation was provided by a 400 W UV lamp. The absorption of the sample was measured by Atomic Absorption SHMADZU 2000, UVICON 922 UV-Visible spectrometer, SVNTEX SP-701 pH-meter measured solution pH.

Aqueous $AgNO_3$ solution containing Cyanide is added with different amount (10, 20, 30, 60 ppm) in certain amount of distilled water, the spent TiO_2 is separated by centrifugation, while the concentration of silver ions in supernatant solution is measured after filtration of the entire irradiated solutions, with atomic absorption spectrometer monitored at 208 nm, in order to identify the products formed during the photocatalytic process. The solution with previously adjusted to pH 7 and TiO_2 catalyst is added to photoreactor, the photoreactor is mounted on a thermo stated reactor holder, under constant stirring. The slurry is magnetically stirred for 30 min in order to achieve Ag^+ adsorption equilibrium on TiO_2 surface, the absorption spectra of catalysts and silver particles are recorded with UVICON 922 spectrometer. The process uses photogenerated holes at the surface of TiO_2 upon UV irradiation of 400 w. The experiments are conducted at room temperature in air. Also sonication of the spent catalyst followed by sedimentation has been proposed by Barakat *et al.* [6] as a physical method to dislodge large particles of silver from the TiO_2 in case of high Ag loadings [22].

5. Analysis of effects on silver removal by photocatalysis.

5.1. *Effect of cyanide concentration*

The rate of reduction of silver ions will be remaining without any variation. The co-existence of Ag and CN enhanced the removal efficiency of both Ag and CN. Synthetic wastewater containing both, CN and metal ions was used to investigate simultaneous treatment heavy metals with illuminated TiO_2. The effect of the presence of cyanide on the removal efficiency of metal ions and adsorption Ag before and after 30 min adsorption was low. No further changes in the adsorbed amount were observed. As a consequence, cyanide ions can be subsequently oxidized by holes, as the detection of cyanate species in the solution proves (equation (13)):

$$CN^- + 2\,OH^- + 2\,h^+ \longrightarrow CNO^- + H_2O \quad (13)$$

The recombination of photogenerated electrons and holes can be a competing. Such detrimental effect can be partially overcome by the oxidation of the cyanide ions through reaction (13) thus avoiding the recombination of charge carriers [21], a plausible proposal is that the presence of some ions in the solution of chemicals able of stabilizing silver ions in solution as it is the case of CN^-, oxalate or thiosulphate, avoids the complete metal photocatalytic deposition on TiO_2. This hypothesis is supported by the complete silver removal achieved in the presence of non-complexing sacrificial organics such as 4-nitrophenol. It should be finally mentioned that,

independently of the amount of methanol added, no CN^- mass balance was achieved in any of the reactions.

5.2. *Effect of 2-propanol*

In various irradiation times, have been seen the most rate of silver removal with increasing concentrations of Propane-2-Ol: According the reaction (14) silver ions will be reduced:

$$2\,Ag^+ + Me_2CHOH \longrightarrow 2\,Ag + \ + Me_2C{=}O + 2\,H^+ \qquad (14)$$

Baba *et al.*[32] analyzed the photodeposition of Pt, Ag and Au on an anodically biased TiO_2 electrode in a solution containing alcohols (MeOH, EtOH or 2-PrOH). As no metal deposition was observed.

In the absence of alcohols, they proposed that photogenerated CB TiO_2 electrons do not take part directly in the deposition. Instead of this process, an indirect reduction occurs through the formation of an alcohol cation radical ($-$ROH) produced from the alcohol through attack by OH (equation (15)):

$$ROH + OH^\bullet \longrightarrow {}^\bullet ROH \qquad (15)$$

$$M^{n+} \xrightarrow{{}^\bullet ROH} M^\bullet \qquad (16)$$

Metal ions as electron capture agents and the action of methanol as a hole-capture agent (equation (16)). Suitable amount of silver deposit on the surface of TiO_2 could enhance the photocatalytic activity significantly. Silver deposits on TiO_2 surface behaved as sites where electrons and holes on the modified TiO_2 surface allow more efficient reductions and oxidations.

The addition of sacrificial electron donors, such as suitable organic substrates, may accelerate the photocatalytic reduction of metal ions. As a consequence, photocatalytic reduction on TiO_2 in metal-organics-TiO_2 must be more efficient than that in metal-TiO_2 system resulting from the accelerating elect by the preferential photocatalytic oxidation of the organics.

In such metal-organics-TiO_2 co-existed system organic.

5.3. *Effect of TiO_2 amount*

The amount of variation is more in 60 ppm concentration of TiO_2 and consequently, photocatalytic reduction is favored at this concentration.

5.4. *Effect of methanol amount*

A Linear dependence is observed at low concentration of CH_3OH and any dependence at higher concentrations. On the basis of the above considerations, the influence on the kinetics of the addition of sacrificial electron donors was investigated by performing further experiments in the presence of methanol. As it is well known, this alcohol behaves as an efficient scavenger of holes in photocatalytic reactions thereby suppressing the electron–hole recombination. The process by which methanol acts as an efficient hole scavenger in photocatalytic reactions has been described in the literature as follows. The reaction of photogenerated holes with hydroxyl groups leads to formation of OH radicals (reaction (3)) that readily react with methanol molecules through abstraction of a hydrogen atom from the C$-$H bond therefore generating α-hydroxymethyl radicals (reaction (17)).

$$CH_3OH + OH^\bullet \longrightarrow {}^\bullet CH_2OH + H_2O \qquad (17)$$

The α-hydroxymethyl radicals formed are species with a strong reducing power that can either inject an electron into the conduction band of the semiconductor, process known as current doubling effect or react with other species adsorbed on the Titania surface. Data available in the literature on the redox potential of α-hydroxymethyl radicals indicate they have enough reducing power for converting Ag(I) from $Ag(CN)_2{}^-$ in Ag^0.

In the presence of oxygen, however, the improvement of Ag(I) reduction induced by methanol is significantly diminished. It is suggested that in this case, α-hydroxymethyl radicals preferentially react with O_2, thus fading their reductive role. Formation of formaldehyde as the dominant stable product in a quantitative reaction between ${}^\bullet CH_2OH$ radicals and molecular oxygen ($k = 9{,}6 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$) has been

previously reported. Summarizing, the role of methanol as hole scavenger thereby decreasing carriers recombinations would not be affected by the reaction environment. On the contrary, the availability of $^{\bullet}CH_2OH$ reducing radicals to enhance the reduction of Ag(I) from the complex to metallic silver would be limited to anoxic conditions, as in aerobic conditions the predominant reaction is the photocatalytic oxidation of the alcohol with O_2 participation.

6. Conclusion

Environment pollution is one of the most important problems that human beings are dealing with. Metal cation is one of them which have been entered by wastewater of industrial factories at environment and it is on of the environmental pollutant, they are such as Pb, Ag, and Cu. In that sense photocatalisys process was analysed founding that increasing of compound such as cyanide, alcohol, acetate is one of the most important and effective characteristics that could be affect directly on the photocatalyst mechanism. This is based on the compound properties of photocatalyst that could be reacted hole-electron in chemical reaction and with improving them we can change their efficiency reaction. Effect of propan-2-ol is more notory than methanol on the rate of reduction of silver ions and it could to produce of stability carbonation than methanol.

7. Bibliography

[1] D. Chen and A.K. Ray. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 56(4):1561–1570, 2001.

[2] S.G. Schrank, H.J. José, and R.F.P.M. Moreira. Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO_2 slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147(1):71–76, 2002.

[3] E. Szabó-Bárdos, H. Czili, and A. Horváth. Photocatalytic oxidation of oxalic acid enhanced by silver deposition on a TiO_2 surface. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154(2-3):195–201, 2003.

[4] M. Graetzel and R.F. Howe. Electron paramagnetic resonance studies of doped titanium dioxide colloids. *Journal Physical Chemistry*, 94(6):2566–2572, 1990.

[5] J.M. Coronado, J. Maira, A. Martínez-Arias, J.C. Conesa, and J. Soria. EPR study of the radicals formed upon uv irradiation of ceria-based photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 150(1-3):213–221, 2002.

[6] M.A. Barakat, Y.T. Chen, and C.P. Huang. Removal of toxic cyanide and Cu(II) ions from water by illuminated TiO_2 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 53(1):13–20, 2004.

[7] V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low, and S. McEvoy. Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1-3):233–245, 2002.

[8] A. Hameed, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, and A.H. Yahya. Significance of pH measurements in photocatalytic splitting of water using 355 nm UV laser. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 227(1-2):241–246, 2005.

[9] Environmental Protection Agency. *Development document for proposed effluent limitations guidelines, new source performance standards for the metal finishing, point source category*. Effluent Guidelines Division, Office of Water Regulations and Standards, U.S. Environmental Protection Agency Washington, D.C, 1982.

[10] A. Troupis, A. Hiskia, and E. Papaconstantinou. Photocatalytic reduction-recovery of silver using polyoxometalates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(3):305–315, 2003.

[11] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, and M.I. Litter. Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO_2 materials by platinisation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1-3):223–231, 2002.

[12] M. Klare, J. Scheen, K. Vogelsang, H. Jacobs, and J.A.C. Broekaert. Degradation of short-chain alkyl- and alkanolamines by TiO_2- and Pt/TiO_2-assisted photocatalysis. *Chemosphere*, 41(3):353–362, 2000.

[13] R.F. Howe and M. Gratzel. EPR study of hydrated anatase under UV irradiation. *Journal of Physical Chemistry*, 91(14):3906–3909, 1987.

[14] O. Tünay and N.I. Kabdaşli. Hydroxide precipitation of complexed metals. *Water Research*, 28(10):2117–2124, 1994.

[15] R. Didier and S. Malato. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *The Science of the Total Environment*, 291(1-3):85–97, 2002.

[16] Y.M. Gao, A.K. Sengupta, and D. Simpson. A new hybrid inorganic sorbent for heavy metals removal. *Water Research*, 29(9):2195–2205, 1995.

[17] J.M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today*, 24(1-2):157–164, 1995.

[18] V. Augugliaro, V. Loddo, G. Marcì, L. Palmisano, and M.J. López-Muñoz. Photocatalytic Oxidation of

Cyanides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions. *Journal of Catalysis*, 166(2):272–283, 1997.

[19] N. Kongsricharoern and C. Polprasert. Electrochemical precipitation of chromium (Cr_6^+) from an electroplating wastewater. *Water Science and Technology*, 31(9):109–117, 1995.

[20] S.A. Wasay and B.K. Puri. Removal of trace heavy metals by solid-liquid separation. *International Journal of Environmental Studies*, 44(2-3):181–188, 1993.

[21] D. Chen and A.K. Ray. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 56(4):1561–1570, 2001.

[22] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J.M. Herrmann. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2):145–157, 2001.

[23] J.M. Herrmann, J. Disdier, and P. Pichat. Photocatalytic deposition of silver on powder titania: Consequences for the recovery of silver. *Journal of Catalysis*, 113(1):72–81, 1988.

[24] M.R. Prairie, L.R. Evans, B.M. Stange, and S.L. Martinez. An investigation of TiO_2 photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environmental Science Technology*, 27(9):1776–1782, 1993.

[25] H. Fu, G. Lu, and S. Li. Adsorption and photo-induced reduction of Cr(VI) ion in Cr(VI)-4-CP (4-chlorophenol) aqueous system in the presence of TiO_2 as photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 114(1):81–88, 1998.

[26] L.B. Khalil, W.E. Mourad, and M.W. Rophael. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*,17(3):267–273, 1998.

[27] N. Serpone, Y.K. Ah-You, T.P. Tran, R. Harris, E. Pelizzetti, and H. Hidaka. AM1 simulated sunlight photoreduction of Hg(II) and CH_3Hg(II) chloride salts from aqueous suspensions of titanium dioxide. *Solar Energy*, 39(6):491–498, 1987.

[28] K. Tennakone, and K.G.U. Wijayantha. Heavy-metal extraction from aqueous medium with an immobilized TiO_2 photocatalyst and a solid sacrificial agent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113(1):89–92, 1998.

[29] K. Tanaka, K. Harada, and S. Murata. Photocatalytic deposition of metal ions onto TiO_2 powder. *Solar Energy*, 36(2):159–161, 1986.

[30] T.N. Angelidis, M. Koutlemani, and I. Poulios. Kinetic study of the photocatalytic recovery of Pt from aqueous solution by TiO_2, in a closed-loop reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16(4):347–357, 1998.

[31] B. Ohtani, O. Mahaney, F. Amano, N. Murakami R. Abe. What Are Titania Photocatalysts?—An Exploratory Correlation of Photocatalytic Activity with Structural and Physical Properties. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 13:247–261, 2010.

[32] R. Baba, S. Nakabayashi, A. Fujishima, K. Honda. Photocatalytic hydrogenation of ethylene on bimetal-deposited semiconductor powders. *Journal of the American Chemical Society*, 109(8):2273–2277, 1987.

Índice de materias

Symbols
(+)- catequina, 192
ácaro, 373
TiO_2, 378

A
acero AISI 4140, 185
acetilación, 202
activación física, 306
actividad antioxidante, 192
aguas residuales, 223
algoritmo de búsqueda armónica, 61
algoritmo genético, 145
algoritmo K-NN, 128
aliviadero ideal, 145
análisis de coautoría, 361
análisis de sequías, 14
análisis de términos, 361
análisis del paquete wavelet, 319
Android app, 128
aplicación de modificación genética de bacterias, 119
aquatermólisis, 23, 96
arroz, 373
astillas de madera de haya, 154
autenticación, 128

B
bagazo de caña de azúcar, 202, 306
biomasa granular, 44
biomasa suspendida, 44
biometría, 128
biorremediación, 110
biotecnología, 110

C
cacao, 110, 192, 213, 361
cadmio, 110
carbón activado, 306
catálisis, 378
CFD, 248
coco, 306
coeficientes de actividad, 273
compatibilidad electromagnética, 337
comportamiento colectivo, 286
comportamiento de compresión, 352
compresión uniaxial, 258
concentración micelar crítica (CMC), 4
concreto reforzado, 202
crudos pesados, 23
cuenco amortiguador, 163

D
desempeño comparado, 337
detección de actividad de voz, 319
diseño experimental, 306
disipación de energía, 163
disipación viscosa, 239
dispersantes, 4

E
energía específica, 163
equilibrio líquido-vapor, 273
Erosión de suelos, 72
espigas de trigo trituradas, 154
estructura del conocimiento, 361
estudio de caudales, 96
evapotranspiración de arroz, 175
exceso energía Gibbs, 273

F
fotocatalisis, 378
frecuencia modulada, 337
fricción por rodamiento, 185

G
gases ácidos, 23
GC/MS, 297
geometría del aliviadero, 145

H
heterogeneidad, 286
heurísticas, 31
hidratación de acetonas, 119
hidratación de alquenos, 119
hojas trituradas de palma, 154

HPLC, 192

I
inteligencia competitiva, 110
interferencia, 337
inyección de vapor, 23

L
lógica difusa, 61
ley de Nahme, 239
locomoción, 128

M
método de Taguchi, 154
método Taguchi, 185
métodos de estimación, 175
Macizo de El Baúl, 233
manufactura de alcoholes, 119
mapas acoplados globalmente, 286
mapas bibliométricos, 361
martillo de impacto RH, 352
mediciones lisimétricas, 175
mejora del habla, 319
mercado alimentario, 213
mercado cosmético, 213
mercado farmacéutico, 213
metales pesados, 378
mezcla suelo–cemento, 258
mezclas binarias, 273
Modelo J-Bessel, 72
modelo matemático, 96
modelo simétrico, 273

O
optimización, 31, 61
organoclorados, 297
organofosforados, 297
Oryza, 373

P
parámetros de calidad, 96
parámetros de resistencia al corte, 258
patentes, 223
películas delgadas de fluido, 239
pesticidas, 297
plaga y vigilancia, 373
polimetilmetacrilato, 202
polyheed 1026, 202
precipitación pluvial, 14
procianidina B2, 192
producción de IPA, 119
Producción de sedimentos, 72
productos derivados, 213
pruebas CBR, 258
pulmones, 248

Q
quínoa, 297
QuEChERS, 297

R
ríos, 96
radiactividad natural, 233
radiodifusión sonora, 337
reactor de carga secuencial, 44
reciclaje, 223
recuperación térmica, 23
Remoción de nitrato, 154
resalto hidráulico, 163
resinas, 4

S
seguridad, 128
sequías hidrometereológicas, 14
simulación numérica, 248
sistema respiratorio humano, 248
software, 31
Steneotarsonemus, 373
suelos, 110
suelos arcillosos insaturados, 352
supresión de ruido de la voz, 319
surfactantes, 4
sustracción espectral, 319

T
tendencias de investigación, 361
tendencias tecnologías, 223
tensión interfacial, 4
tribología, 185

U
umbrales adaptativos, 319
uraninitas, 233
uranio-torio, 233

V
vigilancia tecnológica, 110
volumen de concreto, 145
volumen respiratorio, 248

Subjects index

Symbols
(+)- catechin, 192
TiO_2, 378

A
acetone hydration, 119
acetylation, 202
acid gases, 23
activated carbon, 306
activity coefficients, 273
adaptive threshold, 319
AISI 4140 steel, 185
alcohol manufacturing, 119
alkene hydration, 119
Android app, 128
antioxidant activity, 192
aquathermolysis, 23
authentication, 128

B
beech tree wood chips, 154
bibliometric maps, 361
binaries mixtures, 273
biometry, 128
bioremediation, 110
biotechnology, 110

C
cadmium, 110
catalyst, 378
CBR tests, 258
co-authorship analysis, 361
co-words analysis, 361
cocoa, 110, 192, 213, 361
coconut, 306
collective behavior, 286
compaction behavior, 352
compared performance, 337
concrete volume, 145
cosmetic market, 213
critical micelle concentration (CMC), 4

D
denoising speech, 319
derived products, 213
dispersants, 4
drought analysis, 14

E
El Bául Massif, 233
electromagnetic compatibility, 337
energy dissipation, 163
estimation methods, 175
excess Gibbs energy, 273
experimental design, 306

F
food market, 213
frequency modulation , 337
fuzzy logic, 61

G
GC/MS, 297
genetic algorithm, 145
genetic modification of bacteria application, 119
globally coupled maps, 286
granular biomass, 44

H
harmony search algorithm, 61
heavy metal, 378
heavy oil, 23
heterogeneity, 286
heuristics, 31
hidraulic jump, 163
HPLC, 192
hydrometeorological droughts, 14

I
ideal spillway, 145
intelligence competitive, 110
interfacial tension, 4
interference , 337
IPA production, 119

J
J-Bessel model, 72

K
K-NN algorithm, 128
knowledge structure, 361

L
liquid-vapor equilibrium, 273
locomotion, 128
lungs, 248
lysimeter measurements, 175

M
mathematical model, 96
mite, 373
mixture of soil-cement, 258

N
Nahme's law, 239
natural radioactivity, 233
nitrate removal, 154
numerical simulation, 248

O
optimization, 31, 61
organochlorine, 297
organophosphorus, 297
Oryza, 373

P
palm tree leaves, 154
patents, 223
pest and supervision, 373
pesticides, 297
pharmaceutical market, 213
photocatalyst, 378
physical activation, 306
polyheed 1026, 202
polymethylmethacrylate, 202
procyanidin B2, 192

Q
quality parameters, 96
QuEChERS, 297
quinoa, 297

R
radio broadcasting , 337
rainfall, 14
recycling, 223
reinforced concrete, 202
research trends, 361
resins, 4
respiratory system, 248
respiratory volume, 248
RH Impact Hammer, 352
rice, 373
rice evapotranspiration, 175
rivers, 96
rolling friction, 185

S
security, 128
sediment yield, 72
sequencing batch reactor, 44
shear strength parameters, 258
software, 31
soil erosion, 72
soils, 110
specific energy, 163
spectral subtraction, 319
speech enhancement, 319
spillway geometry, 145
steam injection, 23
Steneotarsonemus, 373
stilling basin, 163
study of flows, 96
sugarcane bagasse, 202, 306
surfactants, 4
surveillance technological, 110
suspended biomass, 44
symmetric model, 273

T
Taguchi method, 154, 185
technological trends, 223
thermal recovery, 23
thin films, 239
thorium-uranium, 233
tribology, 185

U
uniaxial compression test, 258
unsaturated clayey soils, 352
uraninite, 233

V
viscous dissipation, 239

voice activity detection, 319

W

wastewater; recycling, 223
wavelet packet analysis, 319
wheat straw, 154

Índice de autores (*Author index*)

A
Afarinandeh, Amir, 154
Ahmadpari, Hedieh, 154, 175
Almarza, Ángel, 61
Alvarez-Llamoza, Orlando, 286
Amaro, Rosa, 297
Arteaga, Francisco, 61

B
Babaee,Maryam, 175
Balza, Elianny, 96
Barrios, Richard, 233
Benítez, Rafael, 248
Bolívar, Alejandro, 61

C
Cárdenas, Samuel, 72
Caraballo, Gruber, 239
Castellanos, Aly, 273
Castro, Yefrenck, 23
Centeno, Alejandro, 61
Cestari, Sebastián, 373
Chávez-Bosquez, Oscar, 31
Cieza, Lorenzo, 14
Contento, Ana, 192
Cova, Rosalyn, 96

E
Espinoza, Tony, 306

F
Falcón, Nelson, 233
Flores, Enrique, 239
Freytez, Estefania, 44

G
Gómez–Molina, Rosangel, 213
Garrido, José, 248
González, Carlos, 248
González, Irán, 297
Guevara, Edilberto, 44, 72
Gutiérrez, Beatriz, 4

H
Halami, Behrouz, 352
Hashemi, Seyyed, 154
Henríquez, Magaly, 110, 213, 223, 361
Hernández, Daniel, 128
Hernández,Jiraleiska, 223
Hernández-Ocaña, Betania, 31
Hernández-Torruco, José, 31

I
Ibarra, Carlos, 297
Issa, Solange, 373

J
Jam, Saeid Saeidi, 352
Jiménez-Castellano, Isela, 31
Jiménez-Noda, Milagros, 96

K
Kheiry,Milad, 145

L
López, José, 248
López,Argenis, 286
Labrador, Henry, 4
Lozsán, Aileen, 273
Lujano, Eduardo, 192

M
Márquez, Adriana, 44, 72
Manganiello, Lisbeth, 96, 192
MehrAbadi, Saeid Jafari, 352
Mejía, Jesús, 14
Moreno, Jesús, 96
Muñoz, José, 202

N
Nabi-Jalali, Mohammad, 175
Nienstaedt, Bárbara, 373
Nieves, Yeimy, 110

O
Ojeda,Gabriel, 306
Orozco, Arleth, 306

P
Pérez, Sergio, 44
Paricaguán, Belén, 202
Parra, Norbis, 110
Parsaei, Sara, 378
Pilpayeh, Alireza, 145
Pire, María, 44

R
Ríos, Ángel, 192
Rahmanian, Mojdeh, 319
Rey, Demetrio, 61, 72
Rivas, Issarly, 273
Robledo, Fabián, 128
Robledo,Fabián, 337
Romero, Jorge, 185
Rondón, E., 185

S
Sánchez, Diego, 23
Saba, Hamidreza, 352
Salas, Janeth, 297
Shafieian, Mohammadali, 319
Sharafi,Hassan, 258
Shekarbeigi, Mehdi, 258
Shokat-Naghadeh, Ahmad, 175

T
Terrones, Nelson, 163
Torres, Bill S., 337
Torrez, Bárbara, 297

V
Vásquez, Luis, 163
Vega, Cristóbal, 96, 361
Villanueva, Samuel, 110, 213, 223, 361
Viloria, Alfredo, 23

Z
Zapata, María, 96

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 el Dr. Edilberto Guevara en 1992 (actualmente Editor Honorario).

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 cubre las comunidades a nivel local, Universidad de Carabobo y sus estados de influencia; nivel nacional, toda Venezuela; así como a 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.

Editorial line

Scientific mission

Revista Ingeniería UC is the main body for scientific and technological diffusion at Engineering Faculty of Carabobo University.

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 subscrited to Research Direction of Engineering Faculty. 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, University of 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.

Políticas de ética y publicación

Introducción

Revista Ingeniería UC, como publicación científica cuatrimestral incluye tres números (Abril-Agosto-Diciembre) por cada volumen en un año, alcanza la generación continua de contenidos como principal organismo de difusión académica, científica y tecnológica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo. El idioma principal de la revista es el español, manejando el inglés como segundo idioma y todos los artículos incluyen el título, resumen y las palabras clave en ambos.

Comprometidos en mantener los más altos estándares éticos, se efectúan acciones en contra de cualquier práctica anti-ética o por negligencia profesional. El plagio está estrictamente prohibido y nuestros autores y demás investigadores expresan formalmente que sus trabajos son originales, inéditos, y no están siendo sometidos a proceso de arbitraje en otras revistas, por otra parte, queda expresamente prohibida la copia o el plagio, parcial o en su totalidad, de otras obras. Todo trabajo para ser publicado cuenta con la exigencia de manera explícita a sus autores de la normativa ética de la Revista que se plasma en una *Carta de Compromiso*.

Prácticas anti-éticas y negligencia profesional

Por considerar tanto aspectos científicos como tecnológicos, se debe tomar en cuenta la necesidad de velar por la veracidad de toda información suministrada incluyendo datos técnicos, diagramas, tablas y figuras, diseños experimentales, metodologías, entre otros, siendo de vital importancia la cita a las referencias respectivas indicando con los estándares habituales cuando la información es tomada textualmente. Se consideran como faltas graves que conllevan un proceso disciplinario sancionatorio las siguientes:

a) **Copias o plagio**: presentar datos o ideas como propios, de manera parcial o en su totalidad, provenientes de otras obras.
b) **Falsificación o adulteración**: la modificación y cambio de datos presentados, omitir información de forma tal que la investigación no esté completamente presentada.
c) **Presentación de datos no verídicos**: fabricación, manipulación y presentación de información que no se desprende de datos reales derivados de la investigación.
d) **Segmentación de la investigación**: implica la fragmentación de un estudio en diversas partes con la intención de generar más de un producto con el mismo trabajo para su publicación, incluso en diferentes revistas, sin reconocer la fuente original.
e) **Alteración de autor y coautores**: la inclusión de algún miembro que no ha participado en la investigación, así como la exclusión de alguno que si lo ha realizado. De igual forma, cualquier modificación relacionada con cambios en autores y coautores, debe estar debidamente justificada; luego de finalizado el proceso de edición no será considerada.
f) **Alteración del proceso de arbitraje**: cualquier intento que afecte el proceso de arbitraje por pares a doble ciego. Se prohíbe de manera explícita la comunicación entre un árbitro y los autores del artículo.

Proceso de revisión y arbitraje

Los autores serán guiados a través de cuatro fases que conllevan la revisión preliminar, el proceso de arbitraje por pares doble ciego, el proceso de edición y montaje y por último, corrección de redacción y estilo. El contenido completo de todos los manuscritos será sometido a un proceso de revisión objetiva por parte de expertos en el área, quienes siguiendo para ello las pautas del

Formato de Evaluación comunicarán los resultados obtenidos, permitiendo al Editor–Jefe conocer las recomendaciones formuladas y el veredicto respectivo. Además, el proceso de revisión es de carácter estrictamente confidencial, y los revisores no deben tener conflicto de intereses.

La revisión de los manuscritos permitirá evaluar la calidad técnica de estos en base a su originalidad y presencia de avances significativos en el campo de la ingeniería y ciencias afines, atendiendo a la pertinencia del contenido, el enfoque metodológico, los hallazgos obtenidos y a las referencias que, con respecto a contribuciones anteriores, se presentan. Tomando como premisa la debida organización de la estructura del manuscrito y el cumplimiento de las normas de presentación.

De acuerdo a los resultados de la revisión, se propone al Editor–Jefe:

- Publicación, sin cambios.
- Publicación, después de cambios menores, quedando comprometidos los autores a realizar los ajustes respectivos de acuerdo a la evaluación.
- Publicación, después de cambios mayores, quedando comprometidos los autores a realizar los ajustes y modificaciones requeridas según los resultados de la evaluación, sujeto a una nueva revisión.
- Publicación de una versión corta del manuscrito como Nota Técnica, en cuyo caso los autores serán notificados y ejecutarán las modificaciones a que tuviera lugar.
- Publicación en otra revista, en cuyo caso se realizará la recomendación a los autores.
- Rechazo del manuscrito para su publicación, en cuyo caso no se recibirán nuevas versiones.

Una vez concluida la revisión, el manuscrito se someterá al proceso de edición, en donde con la intención de asegurar la calidad de la publicación se podrá solicitar la condensación, supresión o incorporación de tablas, figuras, y ecuaciones, teniendo en cuenta que el comité editorial se reserva el derecho de efectuar las modificaciones pertinentes sin afectar el contenido, así como también la potestad de decidir respecto a su publicación si los autores no responden satisfactoriamente a las observaciones planteadas. El manuscrito editado, será remitido a los autores para su aprobación.

De la responsabilidad de los autores

Los autores que envían sus manuscritos para su publicación en Revista Ingeniería UC, deben someterlos a un proceso de revisión y arbitraje por pares doble ciego, y están obligados a:

- Firmar la *Carta de Compromiso*, manifestando que el contenido del trabajo enviado a la revista es original e inédito: no ha sido publicado, no es duplicado ni redundante, además no está siendo sometido simultáneamente a arbitraje para su publicación por ningún otro medio de difusión, y por último que los datos presentados son originales y verídicos. Adicionalmente, el autor y los coautores ceden los derechos patrimoniales a la Revista Ingeniería UC, pero mantienen sus derechos como autores intelectuales.
- Deben evitarse o reconocerse los envíos anteriores del manuscrito a otras revistas o publicaciones, en el caso de haber sido enviado es necesario la presentación de una comunicación de la otra publicación donde se deje sin efecto el proceso de arbitraje y las motivaciones consideradas.
- Respecto a materiales/datos citados o utilizados de otras investigaciones deben documentarse cuidadosamente y citarse como referencia e indicar cuando son tomados textualmente. No es permitida la duplicación de trabajos anteriores.
- Especificar de manera clara la información relativa a las fuentes de financiamiento para el desarrollo de la investigación.
- Responder de manera oportuna a las comunicaciones que tenga lugar con el Comité Editorial.

- Cuando un error sea detectado, el autor está obligado a retractarse y efectuar las correcciones pertinentes.

- Respecto a la identificación de autores, se debe indicar el nombre tanto del autor como de los coautores, que hayan contribuido significativamente en la investigación y que estén involucrados con esta, evitando incluir personas que no estén vinculadas a la misma. Siendo además miembros de una institución de educación superior o de una estructura de investigación reconocida, suministrando información detallada relacionada con su filiación, correo electrónico de contacto y cualquier otro elemento que permita su identificación.

De la responsabilidad de los revisores–árbitros

Una vez recibido el manuscrito, acompañado de las Normas de Publicación y el Formato de Evaluación previsto por Revista Ingeniería UC, los árbitros están en la obligación de informar de manera expedita, si se acepta o rechaza la revisión del mismo explicando los motivos. En el caso de que los árbitros tengan interés intelectual o material relacionado al manuscrito bajo revisión, estos deberán inhibirse de manera voluntaria evitando así Conflicto de Intereses.

Los árbitros deberán rechazar la revisión de manuscritos, cuando estos estén fuera de su área de experticia o de especialización técnica y científica. Por otro lado, los árbitros o revisores deben completar debidamente el Formato de Evaluación previsto así como también realizar las observaciones que considere pertinentes sobre el manuscrito evaluado, lo cual incluye todas aquellas propuestas tendentes a mejorar cuando sea el caso aspectos metodológicos, la presentación y análisis de resultados y la incorporación de investigaciones de referentes de importancia que hayan sido omitidos por los autores o que debieran ser tomados en consideración, tomando en cuenta que el envío de dicha información al Editor–Jefe es de carácter obligatorio y estrictamente confidencial.

De la responsabilidad de los miembros del Comité Editorial

El Editor–Jefe de Revista Ingeniería UC, realizará una revisión preliminar al recibir el manuscrito, atendiendo a las características de la línea editorial correspondiente. Una vez superada dicha revisión, se procederá a proponer a los revisores o árbitros de acuerdo al área de conocimiento.

El Editor–Jefe será el responsable de enviar las comunicaciones respectivas a los autores, con respecto a las observaciones emitidas por los árbitros o revisores, y conducir el proceso para que se tomen medidas correctivas. Así mismo, decidirá sobre la aceptación o no del manuscrito en atención a los comentarios de los árbitros o revisores designados. El Comité Editorial tratará la información relacionada con los artículos con criterios de estricta confidencialidad.

El Comité Editorial velará por el cumplimiento de las prácticas de ética. Además realiza un esfuerzo por identificar e impedir la publicación de artículos que involucren malas conductas durante la investigación. De igual manera, se debe tratar cualquier tipo de acusación o señalamiento de manera responsable y dar inicio al proceso de sustanciación del expediente con las averiguaciones a las que se tenga lugar y se decidirá si es necesario un proceso disciplinario que conlleva:

- Amonestación: se envía a los autores una carta con las conclusiones del proceso disciplinario.

- Artículo retractado: se incluirá una carta de exposición de motivos con las conclusiones del proceso disciplinario, y el artículo será marcado con una nota de retractación.

- Suspensión: se le notifica a los autores que no serán recibidos manuscritos para su publicación mientras dure la sanción correspondiente.

.

El Comité Editorial es responsable de la publicación de cualquier nota, crítica razonable, fe de errata o disculpas con respecto a los manuscritos publicados en números anteriores.

Preservación digital

Revista Ingeniería UC utiliza para la preservación digital de sus artículos, el resguardo con archivo comprimido en formato LaTeX, además a través de Marcalyc 2.0 realiza el marcaje obteniendo archivo XML según estándar JATS.

Licencia Creative Commons

Licencia de Creative Commons Reconocimiento – No Comercial – Sin Obras derivadas 4.0 Internacional

Ethics and Publication Policies

Introduction

Revista Ingeniería UC, as a quarterly scientific publication includes three issues (April-August - December) for each volume in a year, reaches the continuous generation of contents as principal media of diffusion academic, scientific and technological of the Faculty of Engineering at Carabobo University. The primary language of the journal is Spanish, managing English as a second language, all articles include title, abstract and keywords in both.

Also, committed to maintain the highest ethical standards, are performed actions against any anti-ethics practice or professional negligence. Plagiarism is strictly forbidden and our authors and other researchers must express formally that their manuscripts are original, unpublished, and not have been submitted to arbitration process in other journals simultaneously. In the other hand, is expressly forbidden the copying or plagiarism, partially or in its entirety, of other works. An article to be published has as requirement knowledge by the authors of the ethic policies, that are reflected in the signing of "*Compromise Letter*".

Anti-ethics practices and professional negligence

Due scientific and technological aspects, Revista Ingeniería UC needs to ensure the veracity of all information provided including technical data, diagrams, tables and figures, experimental designs, methodologies, among others, being vital the cite of the respective references indicating with the usual standards when the information is taken verbatim. Considering as serious faults involving a disciplinary process:

a) **Copy or plagiarism**: present data or ideas as own, partially or entirety, from other works.
b) **Falsification or adulteration**: modification or change presented data. Omitting information in such way that the investigation is not completely presented.
c) **Presentation of untrue data**: manufacturing and handling of presented information that does not arise from real data derived from research.
d) **Research segmentation**: fragmentation of a study in different parts with the intention of generating more than one product with the same work for publication, even in different journals, without recognizing original source.
e) **Alteration of author and coauthors**: Exclusion of members participating in the investigation or inclusion of members without a direct role. Also, any alteration of author–coauthors, must be justified and will not be considered after has been closed edition process.
f) **Alteration of arbitration process**: any attempt that affects the arbitration process (double blind peer-review). Communication between an arbitrator and authors of manuscript, is strictly prohibited.

Review process and arbitration

The authors will be guided through four phases including a preliminary review, arbitration process (peer–review, double blind), final edition and assembly and correction of style and redaction. All the content will be sent to an objective reviewing process by experts in knowledge field, who following the guidelines of the Evaluation Format will communicate the results obtained, allowing the Editor–Chief to know the recommendations made and the respective verdict. In addition, the review process is strictly confidential, and the reviewers should not have interest conflict.

The revision of the manuscripts will allow to evaluate technical quality based on originality and presence of significant advances in the field of engineering and related sciences, considering the relevance of content, methodological approach

and findings obtained and references to previous contributions. Taking as a premise organization of the structure of manuscript and compliance with presentation rules.

Based on review process results, is proposed to the Editor–Chief:

- Publication, without changes.
- Publication, after minor changes, the authors are committed to make the respective adjustments according to the evaluation.
- Publication, after major changes, the authors are committed to make the adjustments and modifications required according to the evaluation results, subject to a new revision.
- Publication of a short version of the manuscript as a emphTech Note, in which case the authors will be notified and will execute the modifications that may take place.
- Publication in another journal, in which case the recommendation to the authors will be made.
- Rejection of the manuscript for publication, in which case new versions will not be received.

Once the review is completed, the manuscript will be elevated to the editing process, where with the intention of ensuring the quality of the publication, may be requested condensation, deletion or incorporation of tables, figures, and equations, considering that the editorial committee could make relevant modifications without affecting the content, as well as would decide about publication if the authors do not respond satisfactorily to the comments made. The edited manuscript will be submitted to the authors for approval.

About the responsibility of authors

Authors who submit their manuscripts for publication in Revista Ingeniería UC, are in knowledge that them will be subjected to a double-blind peer review and arbitration process, and are obliged to:

- Sign the "*Compromise Letter*", stating that the content of manuscript sent to the journal is original and unpublished: it has not been published, it is not duplicated or redundant, it is not being simultaneously submitted to arbitration for publication by another means of diffusion, and finally that the data presented are original and true. Furthermore, the author and coauthors yield patrimonial rights to the journal, but maintain their rights as intellectual authors.
- Previous submits of the manuscript to other journals should be avoided or recognized, and it is necessary to present a communication from the other journal where the arbitration process are left without effect and the motivations considered.
- Should be carefully documented and cited as references, all materials/data used from other research, indicating when they are taken verbatim. Duplication of previous works is not allowed.
- The authors must clearly specify the information related to sources of financing for the development of research.
- Authors should respond timely all communications of Editorial Committee.
- When an error is detected, the author is obliged to retract and make the appropriate corrections.
- Respect to the identification of authors, should be indicated the name of author and coauthors, that have significantly contributed on the research and have been involved in its development, avoiding to include persons who are not linked to it. The authors and coauthors must be members of a higher education institution or a recognized research structure, providing detailed information related to their filiation, contact email and any other element that allows their identification.

About the responsibility of reviewers – arbitrators

Once upon the manuscript is received, with the Normative of Publication and Evaluation Format of Revista Ingeniería UC, reviewers are obligated to inform immediately, if accept or refuse review the document and must explain the motives about it. In the event that arbitrators have intellectual or material interest related to the manuscript under review, must be voluntarily inhibited them, thus avoiding Conflict of Interest.

The reviewers must reject the revision of manuscripts, when they are outside their area of expertise or technical and scientific specialization. In other hand, the arbitrators or reviewers must complete the expected Evaluation Form, as well as make the observations that they consider pertinent about the manuscript evaluated, which includes, as the case may be, all those proposals aimed at improving the presentation and analysis of results, and the incorporation of investigations of relevant referents, taking into account that the sending of information to the Editor–Chief is mandatory and strictly confidential.

About the responsibility of Editorial Committee members

The Editor–Chief of Revista Ingeniería UC, will carry out a preliminary review upon receiving the manuscript, considering the characteristics of the corresponding editorial line. Once this revision has been completed, it will proceed to propose the reviewers or arbitrators according to the area of knowledge.

The Editor–Chief will be responsible for sending the respective communications to the authors, with respect to the observations issued by the reviewers or arbitrators, and conduct the process to corrective measures are taken. Likewise, it will decide on the acceptance or not of the manuscript in response to the comments of the appointed arbitrators or reviewers. The Editorial Committee will manage the information related to the articles with confidentiality criteria.

The Editorial Committee will ensure compliance with ethical practices. In addition, the editorial committee makes an effort to identify and prevent the publication of articles that involve misconduct during the investigation. At the same time, any type of accusation must be treated responsibly, initiate the inquiries for the substantiation file, through which it will be decided if a disciplinary process is necessary, that implicates:

- Admonish: a letter with the conclusions of the disciplinary process is sent to the authors.
- Retracted article: it will include a letter of explanation of the reasons with the conclusions of the disciplinary process, and the article will be marked with a retraction note.
- Suspension: the authors are notified that manuscripts will not be received for publication during the corresponding sanction.

The Editorial Committee is responsible for the publication of any note, reasonable criticism, erratum or apology regarding the manuscripts published in previous issues.

Digital preservation

Revista Ingeniería UC uses to digital preservation of its articles, saving zip file with LaTeXformat, also via Marcalyc 2.0 makes marked file generating XML JATS file.

License Creative Commons

License de Creative Commons Attribution – No Commercial – No derivatives. 4.0 International

Normas para la presentación de artículos

Generales

Línea 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 está comprometido formalmente con que el trabajo consignado es original e inédito, de igual manera manifiesta su conocimiento de las normas de la revista y acepta que sea sometido al proceso de arbitraje.

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 (CD) o en su defecto enviarse por vía electrónica al correo de la revista revistaing@uc.edu.ve.

Los trabajos en LaTeX deben incluir los archivos pdf, tex y una carpeta comprimida con las figuras en eps (o png)

Figuras

Las figuras pueden ser en escalas de grises claros o a 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 numerada en arábigo (1, 2, . . .), citada 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 17,5 cm.

No es estilo de la revista frases como; "en la Figura siguiente" o en la "Tabla anterior"

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.

6. Referencias.

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: Engelbrecht [11], o simplemente el número de la referencia bibliográfica [11], sin citar al autor.

Referencias

Para los artículos en LaTeX 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 de libro.
- Memorias de congresos.
- Libros
- Tesis doctorales
- 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] A. Carucci, A. Chiavola, M. Majone, and E. Rolle. Treatment of tannery wastewater in a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, 40(1):253–259, 1999.

[10] A. Méndez, A. Agüero, E. Manrique y C. Ovalles. Cambios en la composición química de crudos medianos en procesos térmicos de recuperación mejorada. *Revista Sociedad Venezolana de Química*, 24(2):24–35, 2001.

En caso de libros ha de incluirse: Autor(es), *título*, editorial, lugar de publicación y año de publicación.

Por ejemplo:

[11] A. Engelbrecht. *Fundamentals of computational swarm intelligence*. John Wiley & Sons, 1 edition, 2006.

En caso de colección editada: Autor(es). Título, En: editor, año, *título*, volumen, editorial, lugar,

número de páginas y año de publicación.
Por ejemplo:

[20] C. Cobos, H. Dulcey, J. Ortega, M. Mendoza, and A. Ordoñez. A Binary Fisherman Search Procedure for the 0/1 Knapsack Problem. In O. Luaces, J.A. Gámez, E. Barrenechea, A. Troncoso, M. Galar, H. Quintián, and E. Corchado, editors, *Advances in Artificial Intelligence*, pages 447–457, Cham, 2016. Springer International Publishing.

Se recomienda a los autores tener en cuenta las normas internacionales de nomenclatura para la utilización de símbolos, unidades y abreviaturas. Adicionalmente, el uso de coma (,) como separador decimal

Notas Finales

Los artículos serán sometidos al proceso de arbitraje, doble ciego por pares, previo a su 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 original and unpublished contributions in engineering, in particular 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 author is formally committed to the consigned paper is original and unpublished, he manifest his knowledge of Revista Ingeniería UC standards and that his work will be refereed.

Article Style

Articles may be sent either in Spanish or English. The original work should be written using LaTeX or in Microsoft WORD.

The Microsoft WORD works must employ font of Times family, to be stored in compact disk (CD) or send electronically by email to revistaing@uc.edu.ve.

The works in LaTeX must include the files pdf, tex and a folder with the figure in eps.

The figures can be in gray scale, or 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 apart file 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 writing sequence for the articles shall be as following:

1. Title page.
2. Introduction.
3. Methodology or Research development.
4. Analysis and Discussion of results.
5. Conclusions.
6. 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: Engelbrecht [11], or simply [11] 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:
[9] A. Carucci, A. Chiavola, M. Majone, and E. Rolle. Treatment of tannery wastewater in a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, 40(1):253–259, 1999.
[10] A. Méndez, A. Agüero, E. Manrique y C. Ovalles. Cambios en la composición química de crudos medianos en procesos térmicos de recuperación mejorada. *Revista Sociedad Venezolana de Química*, 24(2):24–35, 2001.

In the case of Books: Author(s) (in caps and lower case), *title*, publisher, place and year of publication should be included. For example:
[11] A. Engelbrecht. *Fundamentals of computational swarm intelligence*. John Wiley & Sons, 1 edition, 2006.

Work in an edited collection: Author(s) (in caps and lower case), title. In: editor, *title*, volume, publisher, place and year. For example:
[20] C. Cobos, H. Dulcey, J. Ortega, M. Mendoza, and A. Ordoñez. A Binary Fisherman Search Procedure for the 0/1 Knapsack Problem. In O. Luaces, J.A. Gámez, E. Barrenechea, A. Troncoso, M. Galar, H. Quintián, and E. Corchado, editors, *Advances in Artificial Intelligence*, pages 447–457, Cham, 2016. Springer International Publishing.

It is recommended to the authors to follow the International Nomenclature Norms (symbols, units and abbreviations). Aditionaly, use comma(,) as decima separator.

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 mantienen 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 coauthors, 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

Índices, Directorios y Asociaciones de Revista Ingeniería UC:

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.^{a} Carmen Guédez
Directora Esc. Ing. Industrial

Prof^a. Ledy Guerra
Directora Esc, Ing. Eléctrica

Prof. Carlos R. Alfonzo A.
Director Esc. Ing, Mecánica

Prof^a. Ixmit López
Directora Esc. Ing. Química

Prof. Ángel D. Almarza M.
Director de Investigación y Producción Intelectual

Prof. César Cuperto Ruiz P.
Director Esc. Ing. de Telecomunicaciones

Prof. Jesús J. Jiménez Grimán
Director del Instituto de Matemática y Cálculo Aplicado

Prof. Manuel Elías Jiménez Bahri
Asistente al Decano

Prof. Carlos Brito
Director de Asuntos Estudiantiles

Prof. Edson Martínez Oberto
Director Esc. Ing. Civil

Prof. Carlos Cochiarella
Director de Asuntos Profesorales

Prof.^{a} María Teresa Cruz
Directora de Docencia y Desarrollo Curricular

Prof.^{a} Lin Hurtado
Directora Estudios Básicos

Prof. David E. Duarte G.
Director de Tecnologías de la Información y Comunicación

Prof. Reny Marin
Director Consejo Facultad

Prof.^{a} Lissette Jiménez
Directora de Postgrado

Prof. Luis E. Di Stefano
Director de Administración

Prof. Pablo Baricelli
Director del Centro de Investigaciones Químicas

Prof. César O. Seijas Fossi
Director del Centro de Procesamiento de Imágenes

Prof.^{a} Marlin Gómez
Directora de Extensión

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
Correo–e: revistaing@gmail.com
Página Web: http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/; https://www.redalyc.org/revista.oa?id=707/

Revista Ingeniería UC, ISSN 1316–6832
Enero–Diciembre 2019, Volumen 26
Números 1 – 3

Revista Ingeniería UC se encuentra indizada en:
Revencyt (Venezuela) – índice de revistas venezolanas de ciencia y tecnología;
Actualidad Iberoameticana (Chile) CIT;
IET/INSPEC (United Kingdom); Latindex (México); Redalyc (México); Periódica (México);
Emerging Sources Citation Index, Thomson Reuters.

Contenido general: páginas V y IX.

Revista INGENIERÍA UC
Impreso en Publicaciones de la
Facultad de Ingeniería de la
Universidad de Carabobo,
Campus de Bárbula,
Venezuela