



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



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
Ingeniería UC**

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.

**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 Tribunal 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 Cálculo 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. Herbert J. Sira R.
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México

Dr. Enrique Barbien
University of Houston, Estados Unidos
Dr. Ángel Ríos 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 (Unitex 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 Bolívar, Venezuela
Dr. Fernando Mora, Universidad Simón Bolívar, Venezuela
Dr. Carlos Hurtado, Universidad de Oriente, Venezuela
Dr. Giovanni De Mercato, Universidad Simón Bolívar, Venezuela
Dr. Gian Franco Passariello, Universidad Simón Bolívar, Venezuela
Dr. William Castro, Instituto Venezolano 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

*Lista parcial

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

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 L^AT_EX,
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

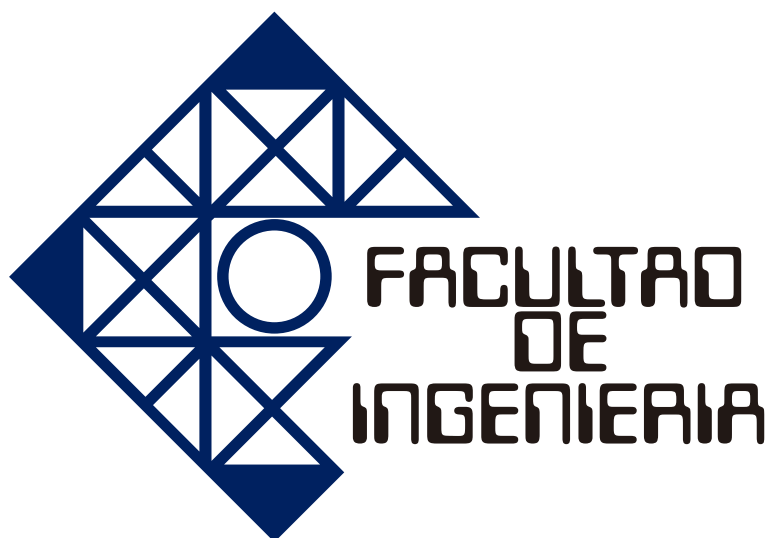
Valencia – Venezuela

Contenido General, (*General content*)

Volumen 26 Número 3	245
Editorial volumen 26 número 3	246
<i>José Luis Nazar y Ángel Almarza</i>	
1 Numerical simulation of human respiratory system	248
Simulación numérica del sistema respiratorio humano	
<i>José Garrido, José López, Rafael Benítez, Carlos González</i>	
2 Experimental evaluation of the behavior of Sandy Soil–Cement Mixture	
Evaluación experimental del comportamiento de mezclas suelo arenoso–cemento	
<i>Hassan Sharafi, Mehdi Shekarbeigi</i>	258
3 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	
<i>Aly Castellanos, Aileen Lozsán, Issarly Rivas</i>	
4 Heterogeneous globally coupled chaotic maps systems	286
Sistemas heterogéneos de mapas caóticos acoplados globalmente	
<i>Argenis López, Orlando Alvarez-Llamoza</i>	
5 Optimization of analytical method for simultaneous determination of organochlorine 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	
<i>Janeth Salas, Bárbara Torrez, Rosa Amaro, Carlos Ibarra, Irán González</i>	
6 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	
<i>Gabriel Ojeda, Arleth Orozco, Tony Espinoza</i>	

7	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	
	<i>Mohammadali Shafieian, Mojdeh Rahmanian</i>	
8	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	
	<i>Fabián Robledo, Bill S. Torres</i>	
9	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	
	<i>Behrouz Halimi, Hamidreza Saba, Saeid Jafari MehrAbadi, Saeid Saeidi Jam</i>	352
10	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	
	<i>Samuel Villanueva, Cristóbal Vega, Magaly Henríquez</i>	
11	Tech Note: Supervision of the mite <i>Steneotarsonemus spinki</i> Smiley (Acari : Tarsonemidae) pest on <i>Oryza sativa</i> L	373
	Nota Técnica: Vigilancia del ácaro plaga <i>Steneotarsonemus spinki</i> Smiley (Acari: Tarsonemidae) en <i>Oryza sativa</i> L	
	<i>Sebastián Cestari, Bárbara Nienstaedt, Solange Issa</i>	
12	Tech Note: Removal of Heavy Metals by Photocatalyst.	378
	Nota Técnica: Remoción de metales pesados por medio de fotocatálisis.	
	<i>Sara Parsaei Avid</i>	
	Subjects index	386
	Índice de autores (Author index)	388

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



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.

Shafeian 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 fotocátalisis.

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

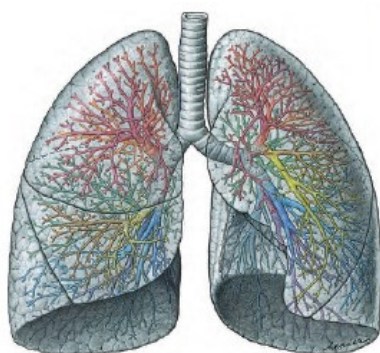
Se examinaron en diversas fuentes bibliográficas disponibles las dimensiones del sistema respiratorio de una persona adulta “estándar” y se tomó como referencia la información expuesta en [8], enfocando el estudio en las vías inferiores del sistema respiratorio (tráquea, bronquios principales, segmentaciones 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 límite en los flujos delimitados por la pared.

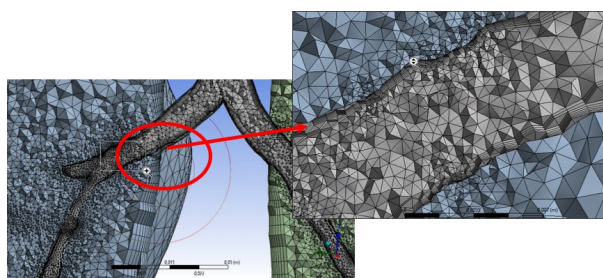


Figura 2: Detalle de la herramienta Inflación aplicado en la malla en módulo de Flujo de Fluído CFX

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 Fluído 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.

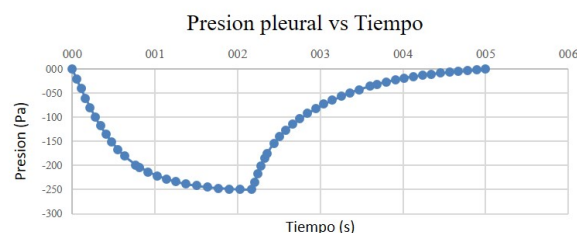


Figura 3: Comportamiento experimental de Presión pleural vs Tiempo [11]

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.

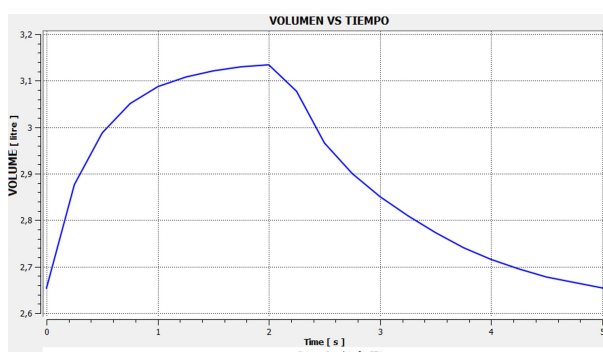


Figura 4: Comportamiento de gráfica Volumen Vs Tiempo Teórico obtenido por simulación.

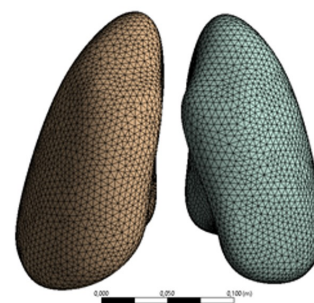
2.5. Análisis y validación de resultados

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.

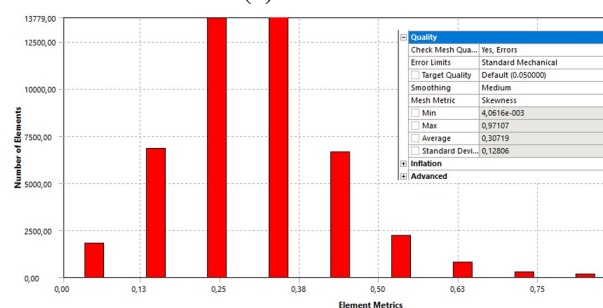
3. Resultados y discusiones

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

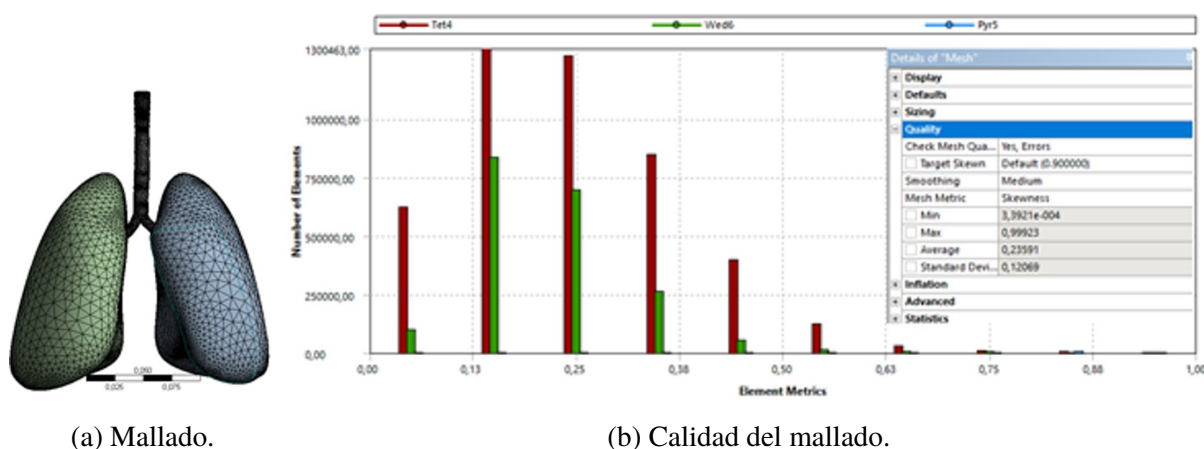


Figura 6: Mallado del dominio fluidizado.

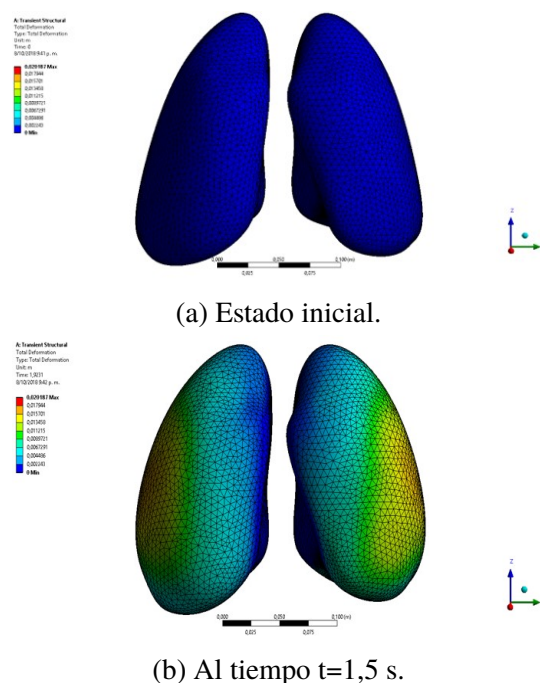


Figura 7: Deformación de tejido pulmonar.

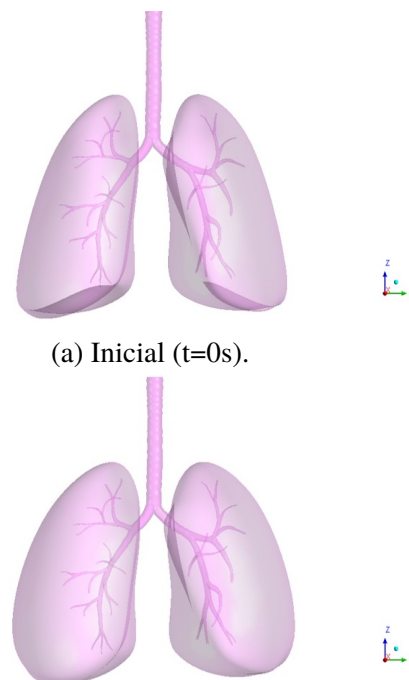


Figura 8: Estados del dominio fluidizado.

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

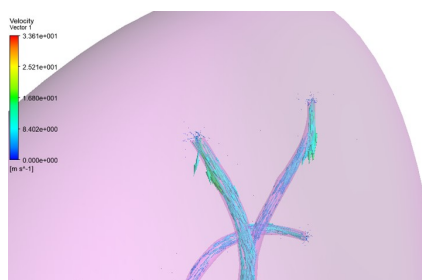
la velocidad, que existe mayor esfuerzo para que el fluido aéreo entre a los pulmones, que para espirlo.

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,

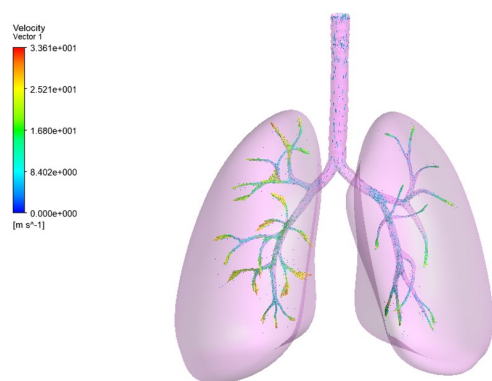


(a) Durante la inspiración.

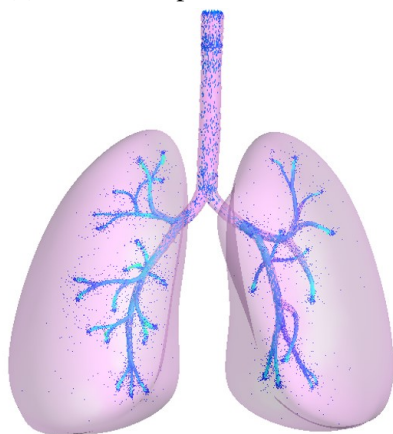


(b) Detalle extremo bronquial región alveolar.

Figura 9: Vectores de velocidad.



(a) modeladas para la simulación.



(b) representación esquemática teórica.

Figura 10: Detalle de los vectores de velocidad.

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

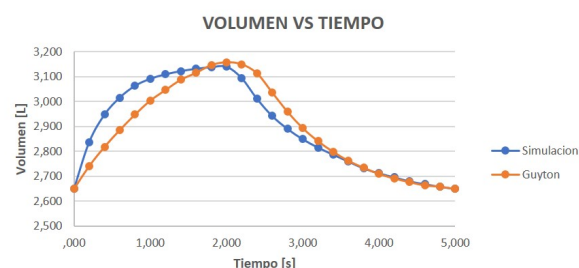


Figura 11: Gráfica de comparación Volumen vs Tiempo Teórico obtenido por simulación y experimental [11]

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 Applications*. 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 edición*. 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 (C_v) has a significant effect on the mechanical and physical behavior of sands. When the cement percentage (C_v) 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.

G _s	CBR	Opt ω	$\gamma_d(\text{max})$ [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: $\text{CBR} = (\text{Standard load} / \text{load used in the test}) \times 100$

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.

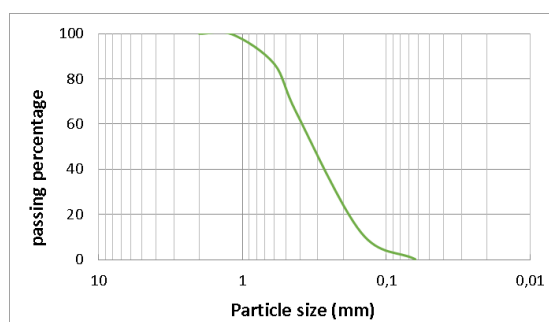


Figure 1: Sand grading curve

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/cm³, 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/cm²

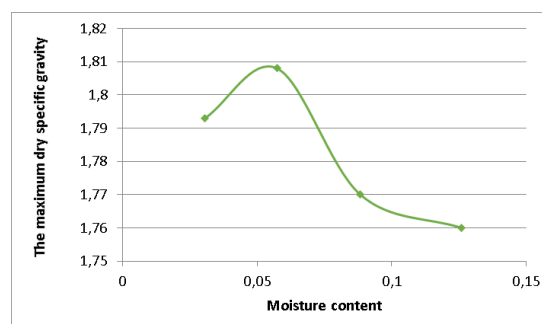


Figure 2: Soil density curve without additives

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/cm³, 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/cm²

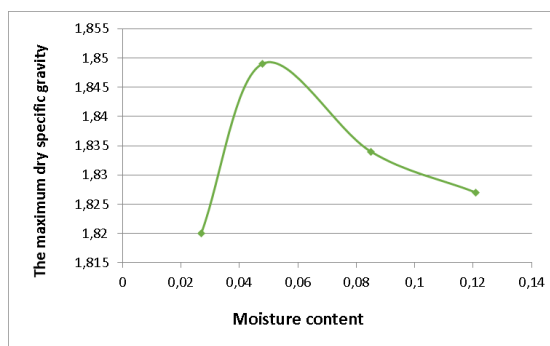


Figure 3: The curve related to the density test with 3 % cement.

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/cm³, 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/cm²

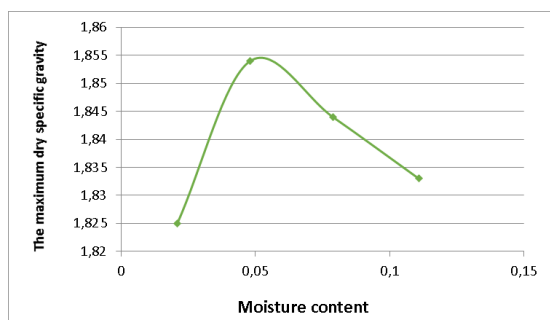


Figure 4: The curve related to the density test with 6 % cement.

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/cm³, 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/cm²

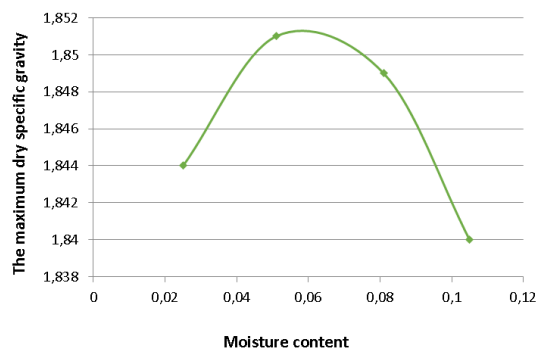


Figure 5: The curve of the density test with 9 % cement.

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.

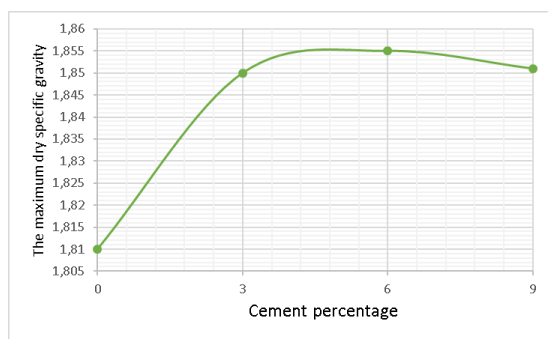


Figure 6: The curve of maximum dry specific gravity variations with different cement values.

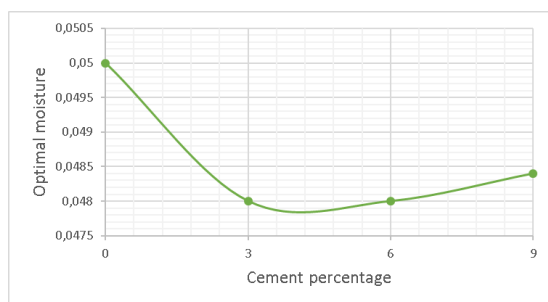


Figure 7: Diagram of the optimal humidity variations with different cement values.

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

$$P_{2,5\text{reform}} = ((P_{2,5}=16,546)/70) \cdot 100 = 23,63$$

$$P_{5\text{reform}} = ((P_5=25,508) / 105) \cdot 100 = 29,24$$

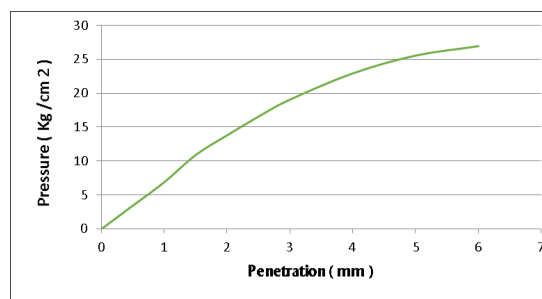


Figure 8: Pressure - penetration diagram for the soil without additives.

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:

$$\text{CBR} = 29,24$$

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:

$$P_{2,5\text{reform}} = ((P_{2,5} = 80)/70) \cdot 100 = 114,28$$

$$P_{5\text{reform}} = ((P_5 = 112)/105) \cdot 100 = 106,67$$

According to the calculations:

$$\text{CBR} = 114,28$$

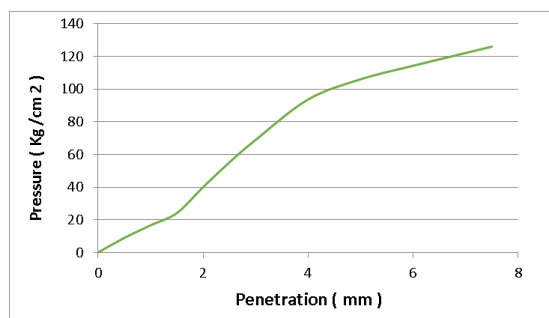


Figure 9: Pressure - penetration diagram for soil with 3 % cement.

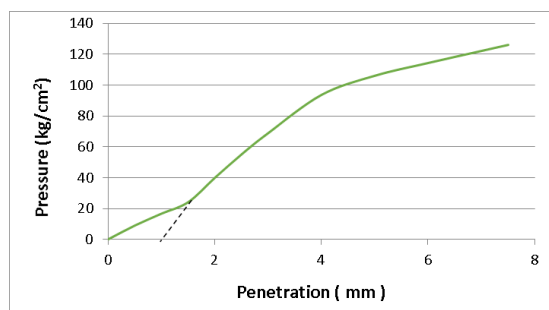


Figure 10: Modified pressure - penetration diagram for soil with 3 % cement.

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 Figure 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.

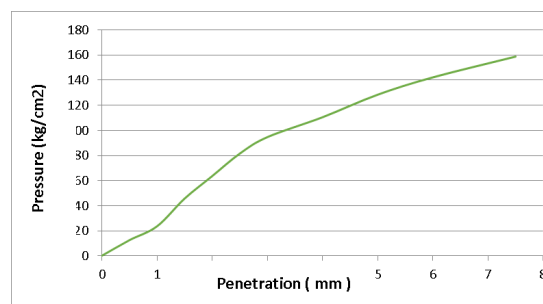


Figure 11: Pressure - penetration diagram for soil with 6 % cement.

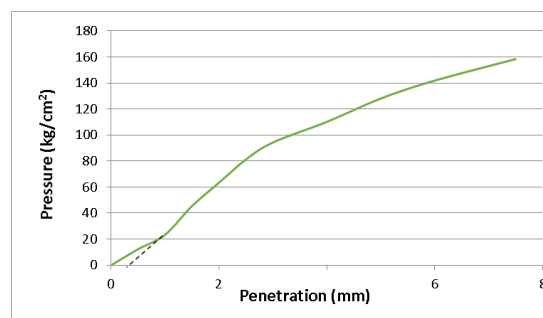


Figure 12: The modified pressure - penetration diagram for soil with 6 % cement.

According to the modified diagram, $P_{2,5} = 94,5$ and $P_5 = 135$, is obtained:

$$P_{2,5\text{reform}} = (P_{2,5} = 94,5 / 70) \cdot 100 = 135$$

$$P_{5\text{reform}} = (P_5 = 135 / 105) \cdot 100 = 128,57$$

According to the calculations:

$$\text{CBR} = 135$$

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:

$$P_{2,5\text{reform}} = ((P_{2,5}=103,4)/70) \cdot 100 = 147,7$$

$$P_{5\text{reform}} = ((P_5=151,7)/105) \cdot 100 = 144,47$$

According to the calculations:

$$\text{CBR} = 147,7$$

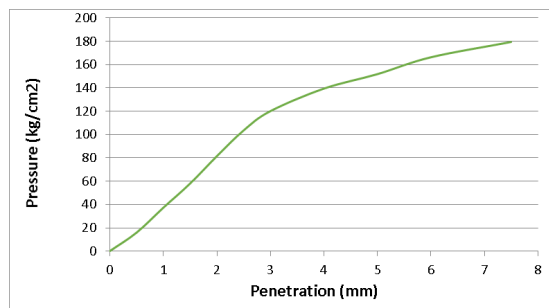


Figure 13: Pressure - penetration diagram for soil with 9 % cement.

4.3.5. Interpreting the results of the CBR test

Figure 14 shows the relationship between different percentages of cement and the CBR number.

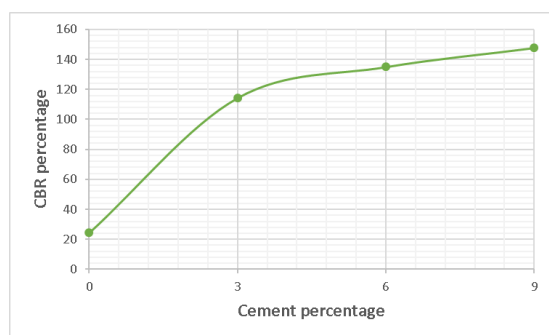


Figure 14: Changes of CBR with different amounts of cement.

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.

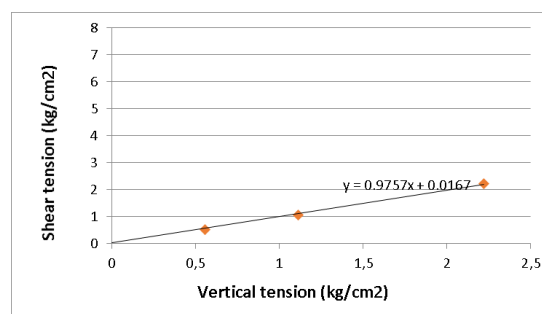


Figure 15: Shear stress- vertical stress diagram for soil without additives.

Figure 16 shows the diagram of the shear stress - vertical stress for the sand with 3 percent cement.

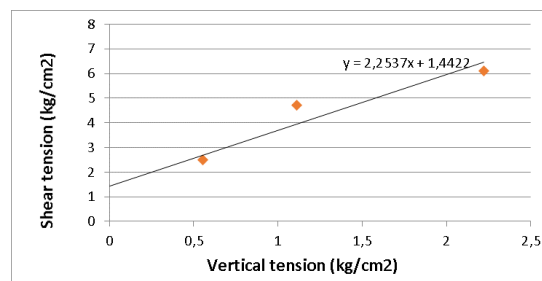


Figure 16: Shear Stress-vertical stress diagram for soil with 3 % cement.

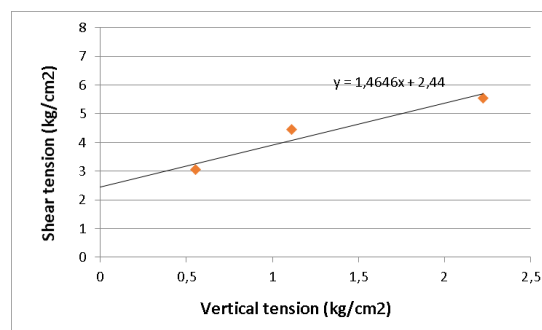


Figure 17: Shear Stress-vertical stress diagram for soil with 6 % cement.

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.

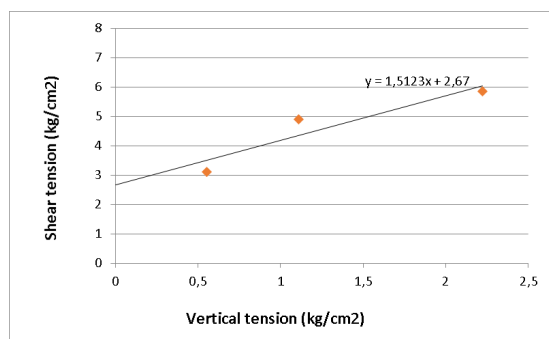


Figure 18: Shear stress - vertical stress diagram for the soil with 9 % cement.

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.

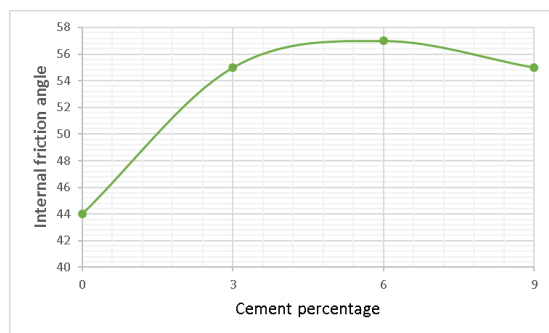


Figure 19: Changes in the internal friction angle of the soil with different cement values.

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.

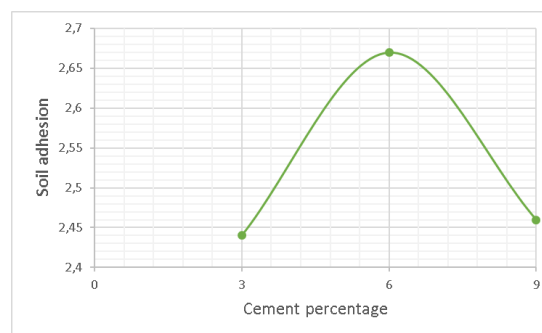


Figure 20: Adhesion changes of the soil with different cement values.

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/cm², and the maximum shear strength is half of this value and equal to 0,145 kg/cm².

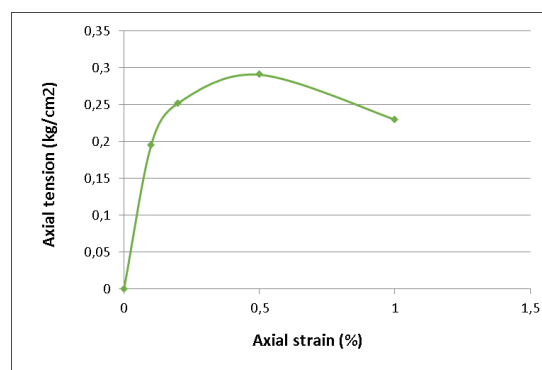


Figure 21: Stress - strain diagram for non-additive sand.

Figure 22 illustrates the axial tension-stress diagram for sand with 3 % cement, the maximum compressive strength is 3,68 kg/cm², and the

maximum shear strength is half of this value and equal to $1,84 \text{ kg/cm}^2$.

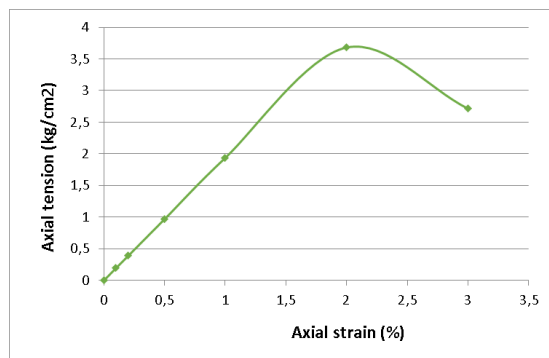


Figure 22: Strain- tension diagram for sand with 3 % cement.

Figure 23 illustrates the axial tension-stress diagram for sand with 6 % cement, the maximum compressive strength to be $10,18 \text{ kg/cm}^2$, and the maximum shear strength to be half of this value and equal to $5,09 \text{ kg/cm}^2$.

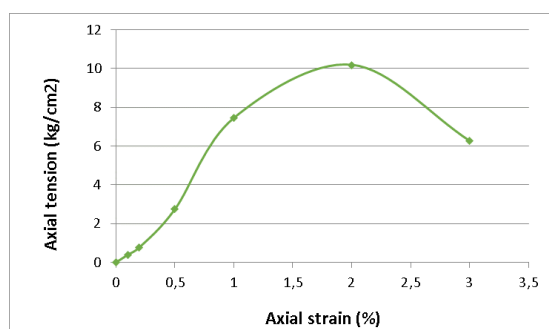


Figure 23: Tension - stress diagram for sand with 6 % cement.

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 .

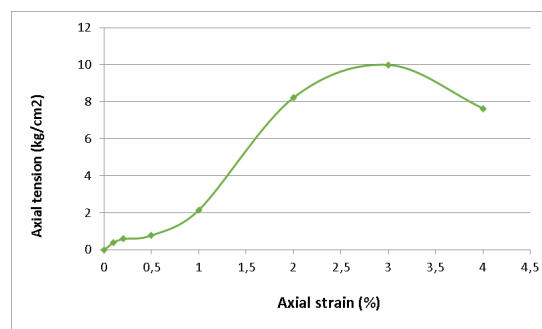


Figure 24: Tension - strain diagram for sand with 9 % cement.

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.

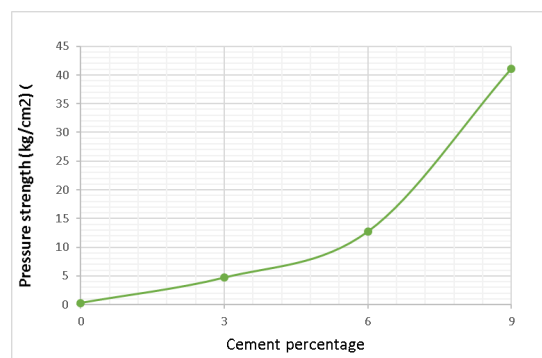


Figure 25: Diagram of soil compressive strength variations in cement percentages.

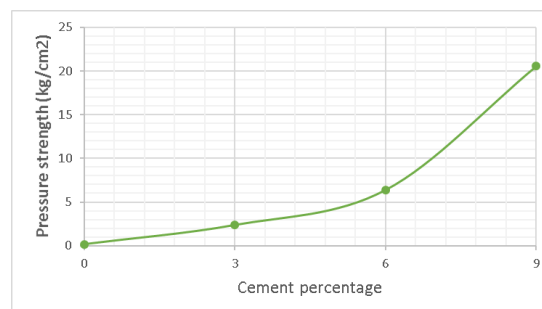


Figure 26: Diagram of the soil shear strength variation in different cement percentages.

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

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.

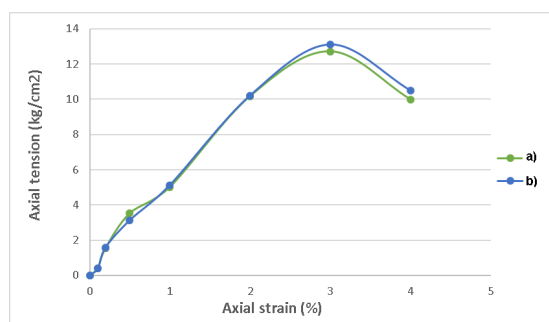


Figure 27: Tension-strain diagram - strain for sand, a) without cement, b) with 3 % cement

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.

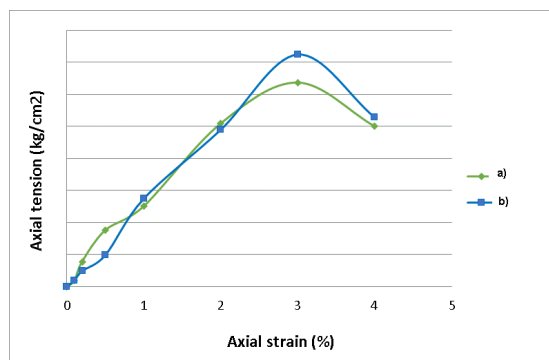


Figure 28: Tension- strain diagram for sand a) without cement, b) with 6 % cement.

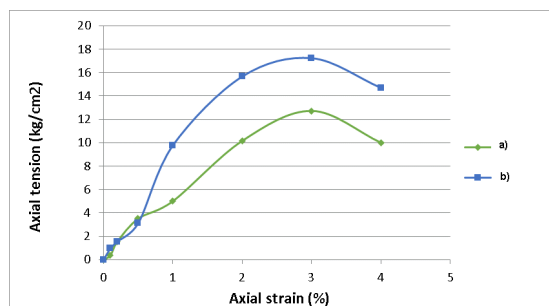


Figure 29: Tension - strain diagram for sand a) without cement, b) with 9 % cement.

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 sample 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 geoenvironmental 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 easier 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.

* Autor para correspondencia:

Correo-e: alycastellanos@yahoo.es (Aly Castellanos)

La predicción e interpretación física adecuada

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 señaló 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 $\{W_{ij} = \exp[-(u_{ii}-u_{ij})/RT]\}$ 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)

$$\frac{g^E}{(x_i v_i + x_j v_j)} = - \sum_i \sum_j z_i z_j (\beta_{ij} + \beta_{iij} z_i + \beta_{ijj} z_j + \beta_{iii} z_i^2 + \beta_{iij} z_i z_j + \beta_{ijj} z_j^2 + \dots), \quad (1)$$

$$z_i = \frac{x_i v_i}{x_i v_i + x_j v_j}. \quad (2)$$

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 las razones $v_j v_i$ 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 $v_{i,L}$.

$$g^E = \sum_L \beta_L z_{i,L} z_{j,L} \quad (3)$$

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 $(v_j v_i)_L (= p_L^2)$ 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.

$$\ln \gamma_i = \sum_L x_j^2 \beta_L \frac{p_L + x_i(p_L - \frac{1}{p_L})}{(\frac{x_i}{p_L} + x_j p_L)^3} \quad (4)$$

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, v_j/v_i , puedan expresarse como una función dependiente

de sus áreas superficiales y de la composición dada en la ecuación (5)

$$\frac{v_j}{v_i} = f(q_j/q_i, x_j). \quad (5)$$

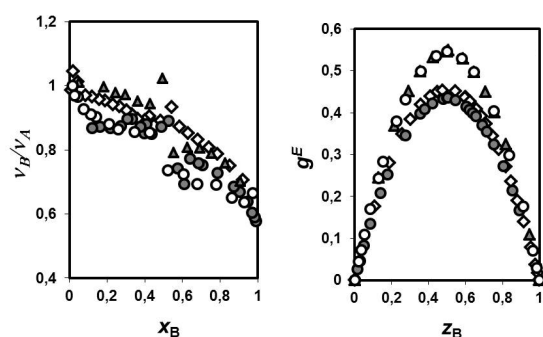
Con este propósito y de manera intuitiva, puede esperarse que en el seno de la solución para concentraciones intermedias las moléculas tiendan a auto-asociarse o presentar asociación cruzada, lo que a su vez, traerá efectos importantes sobre el número de contactos efectivos. Si imaginamos el proceso 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.

$$g^E = \beta_{ij} z_i z_j. \quad (6)$$

La forma propuesta por Castellanos-Suárez y García-Sucre [13] para evidenciar la dependencia funcional de los contactos efectivos, v_j/v_i , con la composición, consiste en determinar explícitamente, punto a punto, aquellos valores de v_j/v_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 $v_A v_B$, 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)

$$\frac{v_B}{v_A} = \left(\frac{q_B}{q_A} \right)^{1/3} \exp(\alpha_{AB} x_B), \quad (7)$$

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)

$$\ln \gamma_i = g^E + \left(\frac{\partial g^E}{\partial x_i} \right)_{P,T,x_{j \neq i}} - \sum_k x_k \left(\frac{\partial g^E}{\partial x_k} \right)_{P,T,x_{j \neq k}}. \quad (8)$$

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)

$$\ln \gamma_A = \beta_{AB} [z_A z_B + x_B \Psi_{AB}] \quad (9)$$

$$\ln \gamma_B = \beta_{AB} [z_A z_B - x_A \Psi_{AB}], \quad (10)$$

aquí Ψ_{AB} está dada por la ecuación (11) :

$$\Psi_{AB} = \frac{(z_B - z_A)}{\Omega_{AB}} \left(\frac{z_B}{x_B} \right)^2 [1 + \alpha_{AB} x_A x_B], \quad (11)$$

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]).

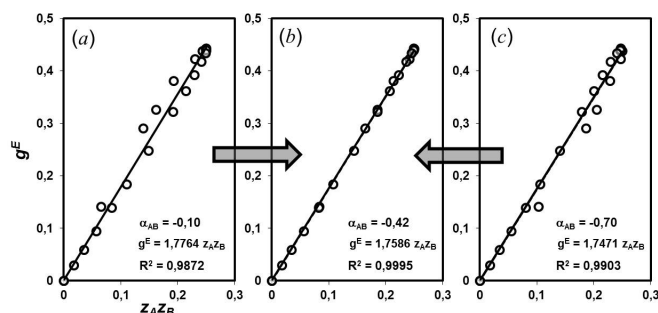
En cuanto al modelo SIMÉTRICO, este es muy versátil, pues permite varias formas de parame-

trización, 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_{MAX}^E . Posteriormente, se puede utilizar la relación geométrica que existe entre este punto máximo, g_{MAX}^E , y la pendiente de la recta (β_{AB}), según la ecuación (13)

$$\beta_{AB} = \frac{g_{MAX}^E}{0,25} \Rightarrow = 4 * g_{MAX}^E. \quad (13)$$

Mientras que α_{AB} , esta relacionada con la composición del líquido donde es máxima (x_B^{MAX}) a través de la ecuación (14)

$$\alpha_{AB} = \frac{1}{x_B^{MAX}} \ln \left[\left(\frac{q_A}{q_B} \right)^{1/3} \frac{1 - x_B^{MAX}}{x_B^{MAX}} \right]. \quad (14)$$

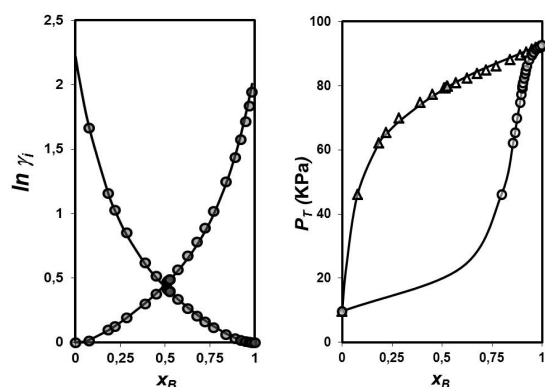


(o) datos experimentales de la energía libre en exceso de Gibbs [32] y (—) modelo SIMÉTRICO

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]

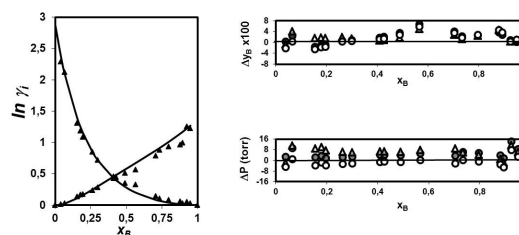
Figura 3: Estimación del equilibrio líquido-vapor para el sistema binario 2-Propanol(A) + n-Nonano(B), a 353,15 K, utilizando los parámetros ajustados previamente en la Figura 2.

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

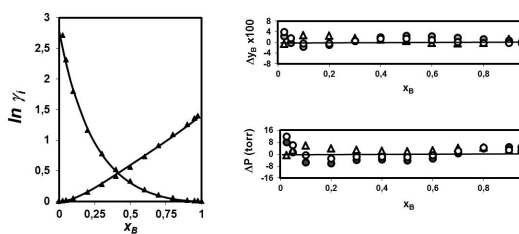
parece indicar que en esta mezcla el n-Nonano genera efectos hidrofóbicos y es posible que la auto-asociación del mismo influya significativamente sobre el comportamiento de la mezcla.

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	α_{AB}	e_{AB} (J/mol)	$ \Delta P /P \times 100$	$ \Delta y_A \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)

$$e_{AB} = \beta_{AB}RT \quad (15)$$

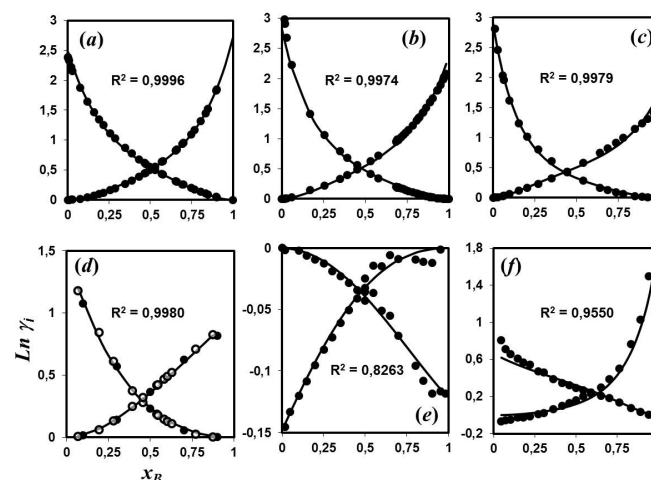
y también por su definición molecular, según la ecuación (16):

$$e_{AB} = \left(\epsilon_{AB} - \frac{1}{2}\epsilon_{AA} - \frac{1}{2}\epsilon_{BB} \right) N_{Av} \quad (16)$$

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].

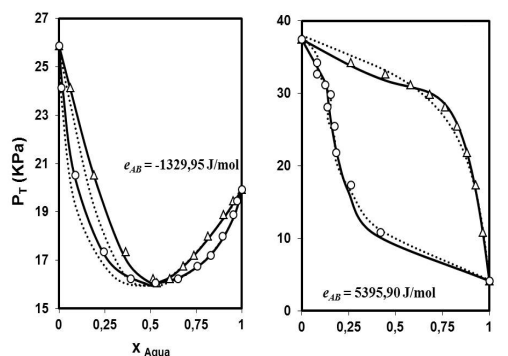


Datos (●) [36] y (○) [61]; (—) modelo SIMÉTRICO

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.

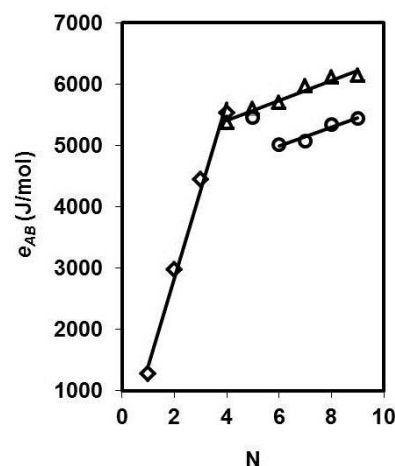
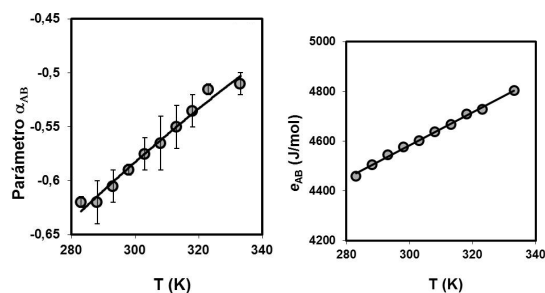


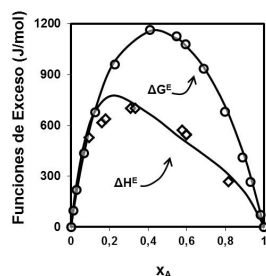
Figura 7: Comportamiento de la energía interacción resultante e_{AB} con el incremento del grupos ($-\text{CH}_2-$) en solutos de cadena lineal sobre los sistemas: (◇) Agua + n-Alcohol, (Δ) Etanol + n-Alcano, y (○) n-Propanol + n-Alcano [13].

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 $-\text{CH}_2-$), 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 $-\text{CH}_2-$ 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 $-\text{CH}_2-$, 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).

$$\frac{\Delta H^E}{R} = \left(\frac{\partial g^E}{\partial e_{AB}} \right) \left(\frac{\partial e_{AB}}{\partial (1/T)} \right) + \left(\frac{\partial g^E}{\partial \alpha_{AB}} \right) \left(\frac{\partial \alpha_{AB}}{\partial (1/T)} \right). \quad (17)$$

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)

$$\frac{\Delta H^E}{R} = \frac{\varepsilon_1}{R} z_1 z_2 - \beta_{AB} \left[x_2 z_1^2 z_2 - x_1 \frac{z_2^3}{\Omega_{AB}} \right] a_2 T^2. \quad (18)$$

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, este 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*. Wiley-Interscience, New York, 1970.
- [9] J. Wisniak, E. Fishman, and R. Shaulitch. Iso-baric 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 microheterogeneity 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, Frankfurt-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. *AIChE 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. Schrüfer, E. Schuettau, D. Rant, and H. Schubert. Die Beeinflussbarkeit 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 and 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. P_x and γ_{∞} . 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 Prikladnoi 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. Villamañan, 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. Chivavone-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. Janaszeuowski, 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 sisteme 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. Rogalski. *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 biological 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):

$$x_{t+1}^i = f(x_t^i) + \sum_{j \in \mathcal{N}_i} g_j(x_t^j), \quad (1)$$

donde x_t^i es la variable que especifica el estado del elemento i ($i = 1, 2, \dots, N$) 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 $\mathcal{N}_i$ 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):

$$x_{t+1}^i = (1 - \epsilon)f(x_t^i) + \frac{\epsilon}{N} \sum_{j=1}^N f(x_t^j), \quad (2)$$

donde x_t 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):

$$\bar{x}_t = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_t^j. \quad (3)$$

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):

$$\sigma_t = \left[\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (x_t^j - \bar{x}_t)^2 \right]^{1/2}. \quad (4)$$

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 $r(i)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) 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):

$$x_{t+1}^i = \begin{cases} (1 - \epsilon)f(x_t^i) + \frac{\epsilon}{N} \sum_{j=1}^N f(x_t^j), & \text{si } i \in R_t, \\ f(x_t^i), & \text{si } i \notin R_t, \end{cases} \quad (9)$$

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.

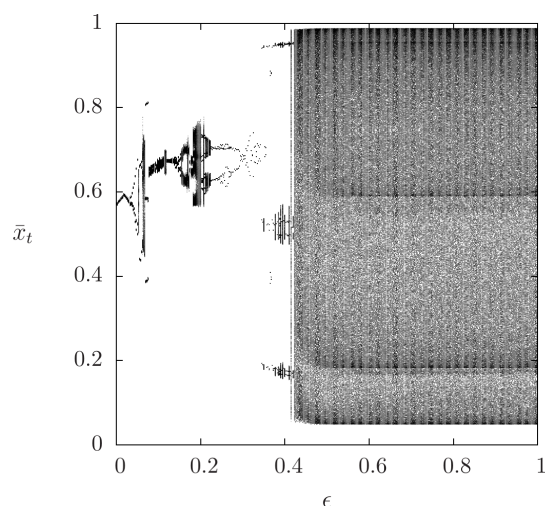


Figura 1: Diagrama de bifurcación $\bar{x}$ vs. ϵ , correspondiente al sistema de la ecuación (6) con dinámica local dada por el mapa logístico, parámetro $r(i) \in [3,9; 4,0]$, y número de elementos $N = 10^5$.

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

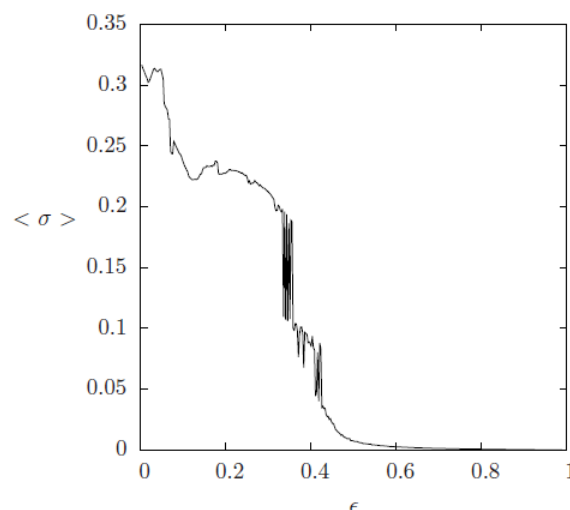
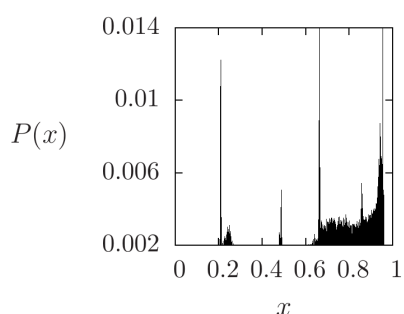


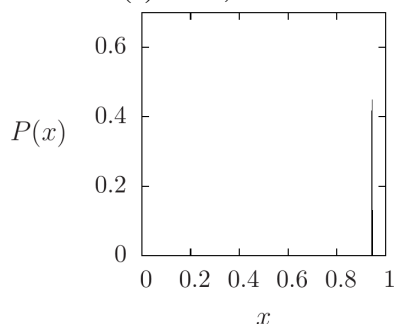
Figura 2: Desviación estándar media en función del parámetro de acoplamiento ϵ del sistema correspondiente a la ecuación (6) con el mapa logístico, $r(i) \in [3,9; 4,0]$. Número de elementos $N = 10^5$.

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

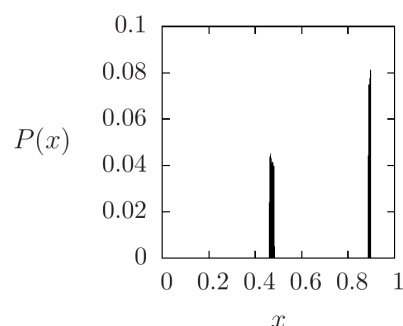


(a) $\epsilon = 0,10$.

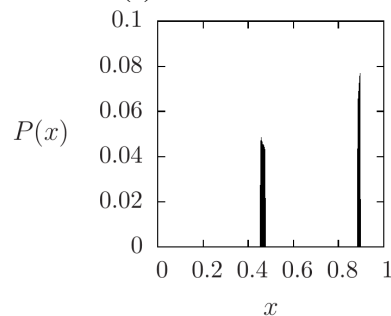


(b) $\epsilon = 0,80$.

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 $\epsilon=0,3$ 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 $\bar{x}$ 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 $\bar{x}$ 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 $\mu = 0,5$ y una desviación estándar $\rho = 0,5$. Si se compara con las figuras 6 y 9, los valores de periodicidad de $\bar{x}$ están más cercanos y las bandas caóticas reducen su ancho, producto de una menor dispersión de los $b(i)$ con a la media.

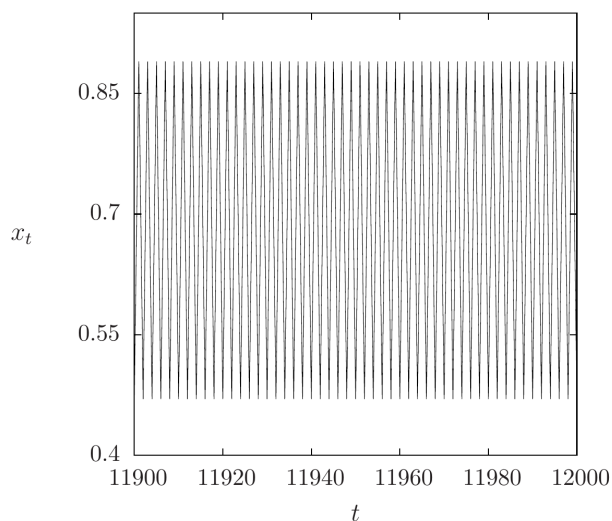


Figura 5: Iterados correspondientes al estado x_t del elemento $i=500$, para el sistema ecuación (6) con el mapa logístico, $r(i) \in [3.9, 4.0]$. $\epsilon=0.30$ y $N = 10^5$.

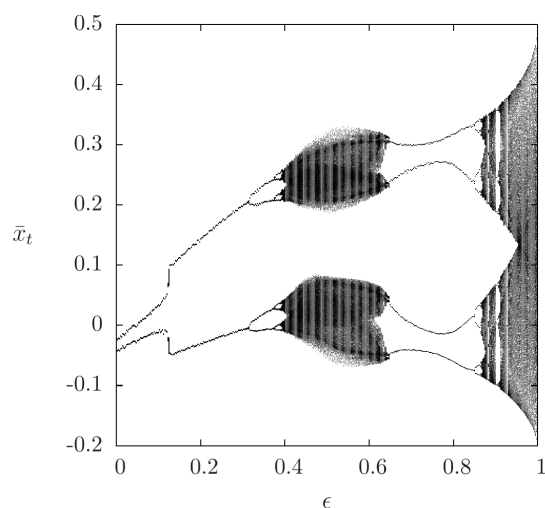


Figura 6: Diagrama de bifurcación $\bar{x}_t$ vs. ϵ del sistema ecuación (6) con dinámica local dada por el mapa singular, parámetro local $b(i) \in [0;1]$ y singularidad $z=0,5$. Tamaño del sistema $N = 10^5$ elementos.

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).

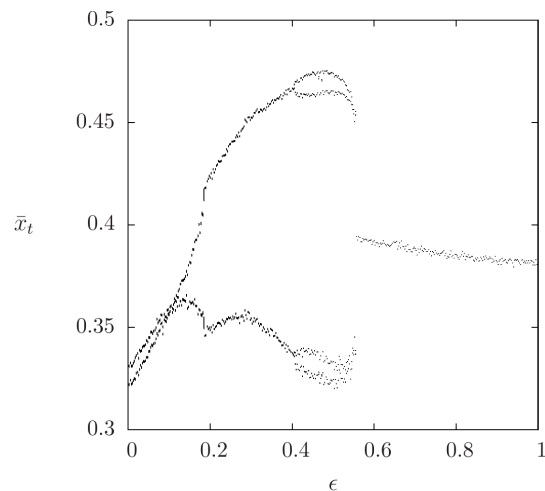


Figura 7: Diagrama de bifurcación $\bar{x}_t$ vs. ϵ del sistema ecuación (6) con dinámica local dada por el mapa singular, parámetro local $b(i) \in [0;2]$ y singularidad $z=0,5$. Tamaño del sistema $N = 10^5$ elementos.

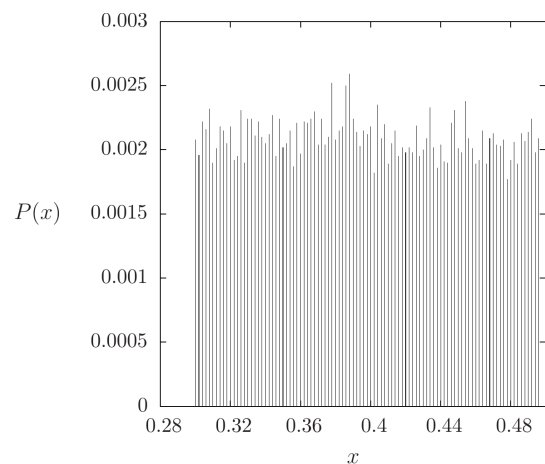


Figura 8: Distribución de probabilidad en el evolución temporal de los elementos x^i (ecuación (6)), con dinámica local dada por el mapa singular en un tiempo $t=12000$, parámetro local $b(i) \in [0;2]$ y singularidad $z = 0,5$. Tamaño del sistema $N = 10^5$ elementos.

3.2.1. $\epsilon(i)$ en RMA con dinámica local dada por el mapa logístico

La Figura 10 exhibe el diagrama de bifurcación del $\bar{x}$ 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 atribuido a la dinámica local del mapa logístico, particularmente para el intervalo de

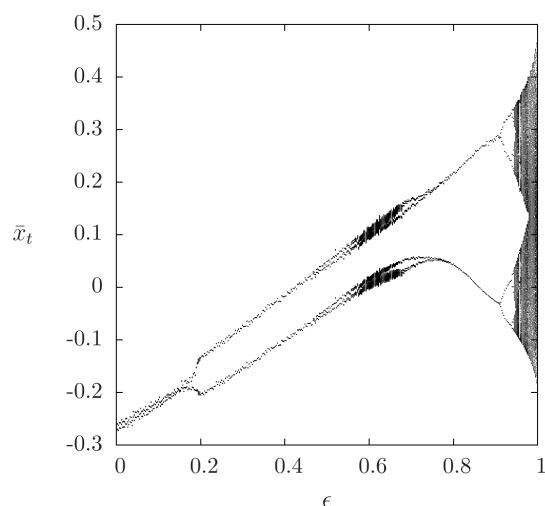


Figura 9: Diagrama de bifurcación $\bar{x}_t$ vs. ϵ para el sistema 6, con distribución normal $b(i)$ en el mapa singular, $\mu = 0,5$, $\rho=0,5$ y singularidad $z=0,5$, para $N=10^5$ elementos.

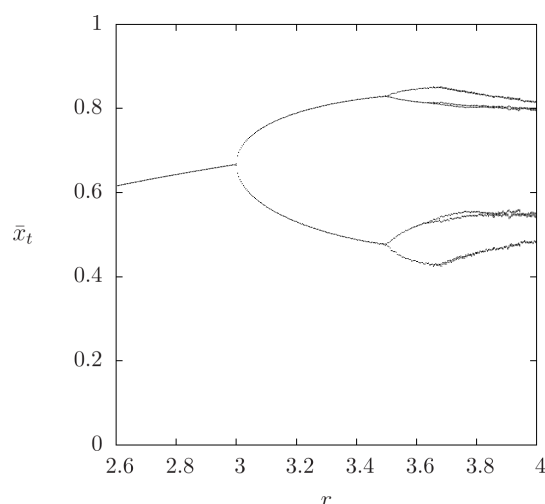


Figura 10: Diagrama de bifurcación $\bar{x}$ vs. r , correspondiente al sistema ecuación (8), con dinámica local dada por el mapa logístico, parámetro $\epsilon(i) \in [0;1]$. Tamaño del sistema $N = 10^5$ elementos.

$r \in [0; 3,57]$ 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.

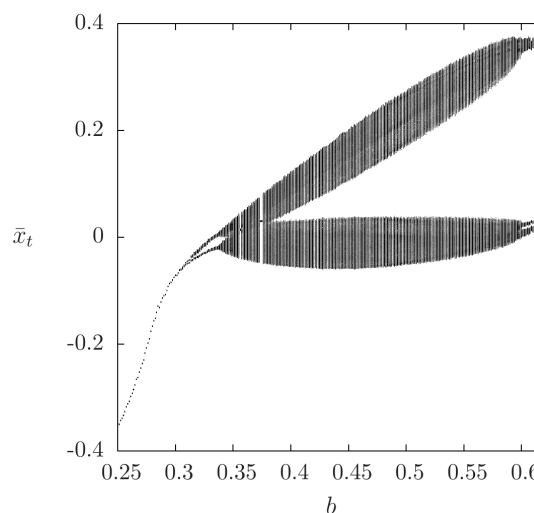


Figura 11: Diagrama de bifurcación $\bar{x}$ vs. b , correspondiente al sistema ecuación (8), con dinámica local dada por el mapa singular, $z = 0,5$ y distribución normal $\epsilon(i)$ con valores de $\mu = 0,5$, $\rho = 0,5$. Tamaño del sistema $N = 10^5$ elementos.

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

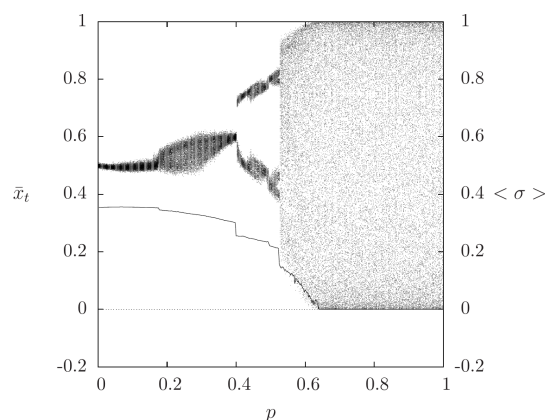


Figura 12: Diagrama de bifurcación de $\bar{x}_t$ (eje vertical izquierdo) y $\langle \sigma \rangle$ (eje vertical derecho), vs. ϵ , correspondiente al sistema (ecuación 9) para el mapa logístico con $r = 4,0$, acoplamiento $\epsilon = 0,80$ y $N = 10^4$ elementos.

En la Figura 12 se observa el diagrama de bifurcación de $\bar{x}$ (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 $\bar{x}$ vs. ϵ para $p = 0,5$. Se comprueba que mientras menor sea el número de elementos acoplados mayor será la probabilidad de CCNT. Por otro 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 $\bar{x}$ 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 $\bar{x}$: 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 $p \approx 0,071$, periodo-4 en $p \approx 0,38$, periodo-8 en $p \approx 0,47$, correspondiente a fluctuaciones intrínsecas de órbitas periódicas del campo medio; iii) bandas caóticas a partir de $p \approx 0,58$; y iv) estados sincronizados a partir de $p \approx 0,80$, 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

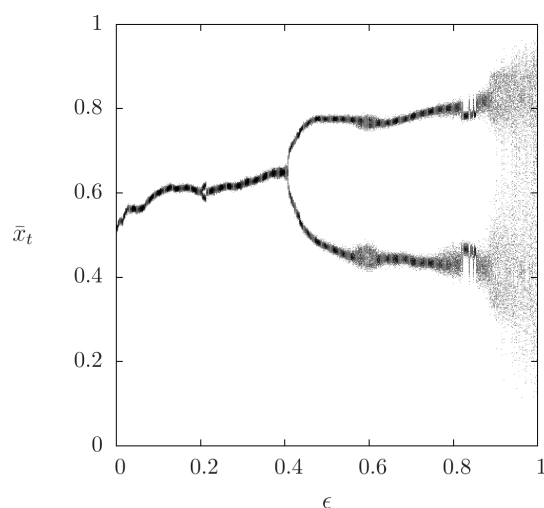


Figura 13: Diagrama de bifurcación de $\bar{x}_t$ vs. ϵ , correspondiente al sistema en la ecuación (9) para el mapa logístico con $r = 4,0$, $p = 0,5$ y $N = 10^5$ elementos.

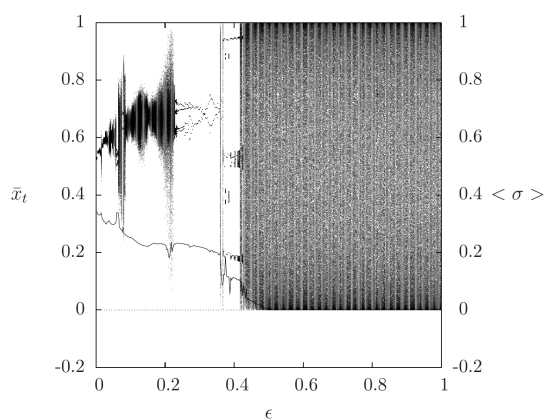


Figura 14: Diagrama de bifurcación $\bar{x}$ (eje vertical izquierdo) y desviación estándar media $\langle \sigma \rangle$, vs. ϵ , correspondiente al sistema en ecuación (2) con el mapa logístico, parámetro $r=4$, y número de elemento $N = 10^5$.

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

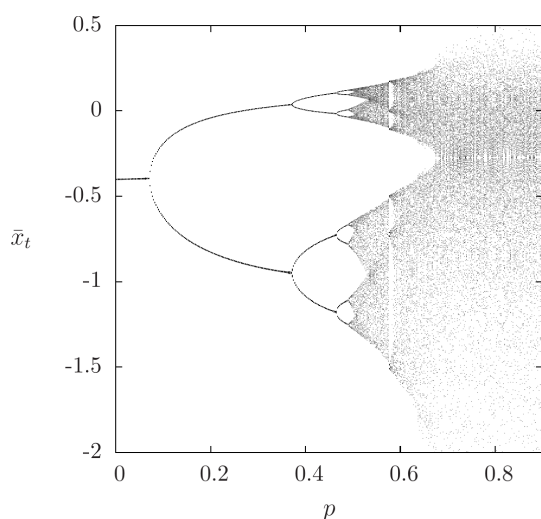


Figura 15: Diagrama de bifurcación de $\bar{x}_t$ vs. p , correspondiente al sistema (ecuación (9)), para valores fijos de la dinámica singular $b=1,11$ y $z=-0,25$, acoplamiento $\epsilon = 0,4$. Tamaño del sistema $N=10^5$ elementos.

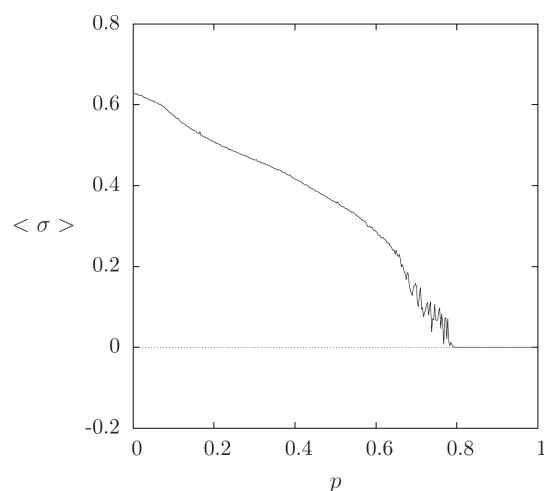


Figura 16: Desviación estándar media vs. probabilidad p , correspondiente al sistema (ecuación (9)), para valores fijos de la dinámica singular $b = 1,11$ y $z = -0,25$, acoplamiento $\epsilon = 0,4$. Tamaño del sistema $N=10^5$ elementos.

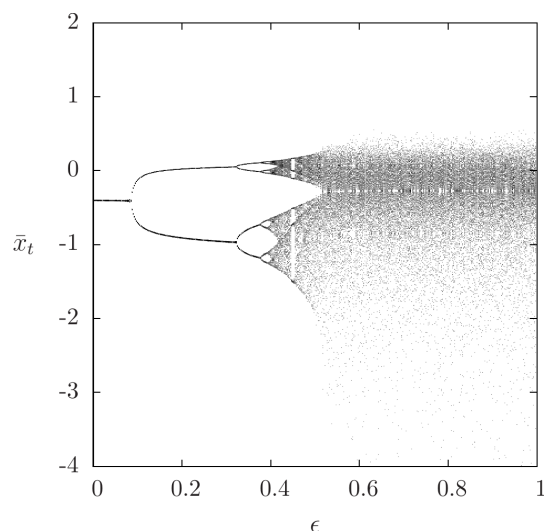


Figura 17: Diagrama de bifurcación de $\bar{x}_t$ vs. ϵ , correspondiente al sistema ecuación 9, para valores fijos de la dinámica singular $b = 1,11$ y $z = -0,25$, con probabilidad $p = 0,5$. Tamaño del sistema $N = 10^5$ elementos.

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 a 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. Cosenza. 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 and nontrivial 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 organochlorine and organophosphorus pesticides in quinoa samples using GC/MS

Janeth Salas^{a,*}, Bárbara Torrez^b, Rosa Amaro^b, Carlos Ibarra^c, Irán González^c,

^aLaboratorio de Espectrometría de Masas, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, Venezuela.

^bLaboratorio de Métodos Cromatográficos, Centro de Química Analítica, Escuela de Química Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

^cLaboratorio 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 Quinoa 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 nutraceuticos [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

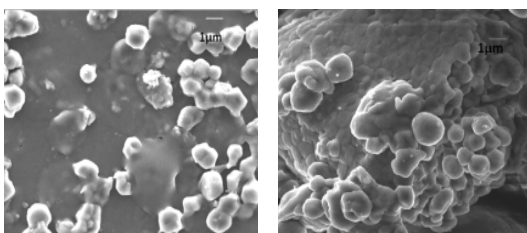
tiempo total de corrida: 30 minutos, volumen de inyección: 1 μ L, en modo splitless temperatura del horno: 350°C isotérmico, flujo del gas de helio: 1 mL/min. El programa térmico utilizado para la separación de los diferentes pesticidas fue: temperatura inicial 80°C por 2,5 min, luego a 20°C/min hasta 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.

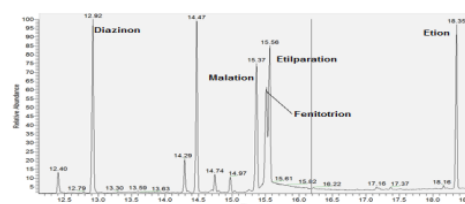
(b) a 30 minutos.

Figura 1: Microscopía electrónica de barrido para muestras de quínoa molidas.

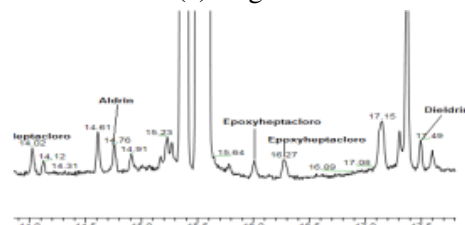
Las muestras molidas a 15 minutos y a 30 minutos, fueron analizadas en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), con el fin de

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 μ m, 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 μ m, 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.

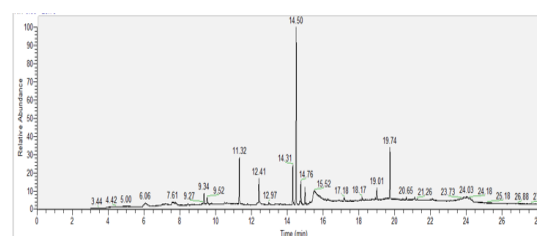
La Figura 2, muestra el orden de elución de los pesticidas evaluados bajo las condiciones optimizadas. La Figura 2a muestra el cromatograma de la mezcla de los 10 pesticidas evaluados, la Figura 2b es una ampliación del cromatograma para visualizar la presencia de los pesticidas organoclorados, debido 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

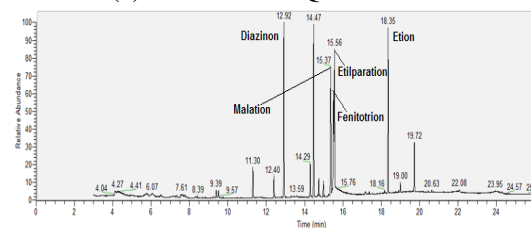
A fin de verificar el procedimiento analítico a usar, se evaluaron los parámetros analíticos, linealidad, límite de detección, límite de cuantificación y sensibilidad, calculados a partir de la construcción de la curva de calibración obtenida de patrones en un rango de concentraciones de 0,05 mg/L hasta 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
Etió	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.

Pesticidas	Recuperación (%)			
	M1(1,20 μ m)		M1(0,88 μ m)	
	Promedio	RSD	Promedio	RSD
Heptacloro	0,00	0,00	0,00	0,00
Aldrin	33,14	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
Etió	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.

Pesticidas	Recuperación (%)			
	M1(1,20 μ m)		M1(0,88 μ m)	
	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
Etió	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 μ m y desde 0,00 % hasta 84,86 % cuando el tamaño es de 0,88 μ m. 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 μ m los pesticidas epoxiheptacloro trans, dieldrin y etil paratión están dentro de los límites establecidos, mientras que cuando el tamaño de partícula es de 0,88 μ m cumple para los pesticidas epoxiheptacloro trans, dieldrin, etil paratión y etió.

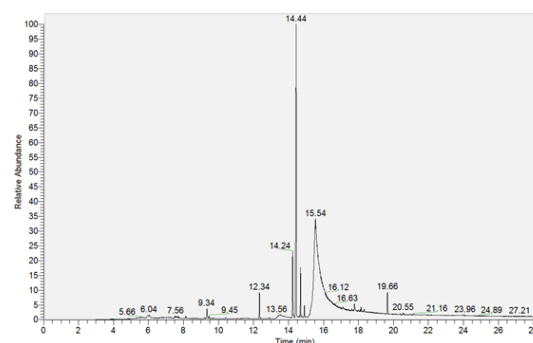
La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos cuando las muestras son enriquecidas con 0,10 mg/kg de pesticidas. Los valores arrojados

para las muestras con tamaño de partícula de $1,20\ \mu\text{m}$ 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 $0,88\ \mu\text{m}$ 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.

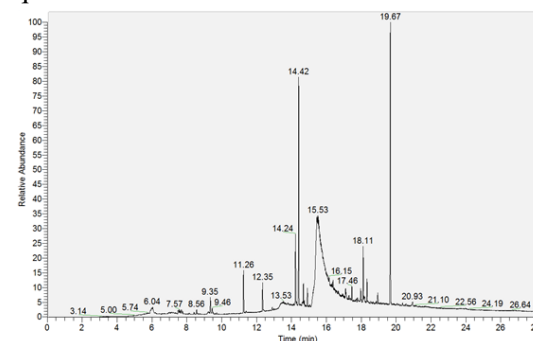
En el 2016 Ortega y colaboradores [12] también consideraron el estudio de algunos pesticidas organoclorados entre los cuales analizaron el heptacloro, modificando las concentraciones de pesticida añadido, ellos evaluaron las concentraciones añadidas de 0,01 mg/kg y 0,1 mg/kg obteniéndose recuperación 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

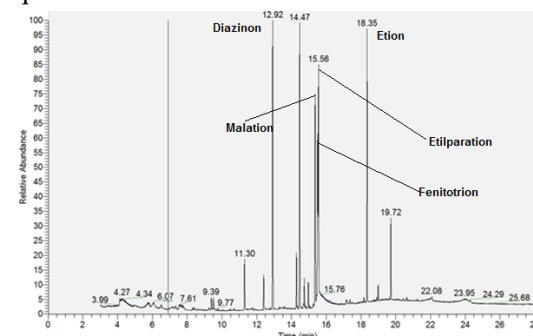
La determinación de la presencia de los pesticidas estudiados fue llevada a cabo en muestras



(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 $0,88\ \mu\text{m}$. La Figura 4 muestra los cromatogramas obtenidos 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 quinoa*) 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* Willd.) 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. Tornisielo. Effect of the particle size of the quinoa sample (*Chenopodium quinoa* Willd.) 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- μ ECD, 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 SAN-CO/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 $(400 \pm 1)^\circ\text{C}$ for $(120,00 \pm 0,01)$ min and $(700 \pm 1)^\circ\text{C}$ for $(120,00 \pm 0,01)$ 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 $(400 \pm 1)^\circ\text{C}$ por $(120,00 \pm 0,01)$ min y $(700 \pm 1)^\circ\text{C}$ por $(120,00 \pm 0,01)$ 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, cascara 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 carbón 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].

4.2. Selección de la tecnología a utilizar.

Al evaluar las diferentes tecnologías disponibles para la etapa de secado, como lo son el secador

Tabla 2: Propiedades fisicoquímicas de las materias prima.

Propiedad	B	C
Humedad % (H $\pm$ 0,002)	21,000	84,130
Materia volátil % (MV $\pm$ Δ MV)	71,65 $\pm$ 0,03	15,57 $\pm$ 0,02
Contenido de cenizas (Cenz $\pm$ Δ Cenz) %	0,391783 $\pm$ 0,000 004	0,241851 $\pm$ 0,000 002
Carbono fijo (CF $\pm$ Δ CF) %	6,96 $\pm$ 0,05	0,086 $\pm$ 0,002

B: bagazo de caña de azúcar, C: endocarpio de coco.

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 Σ	100	-	875	-	290	-	705

S_R : secador rotatorio; S_D : 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 Σ	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 Σ	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 Statgraphics 18 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 $\pm$ 0,3) [%]			
T (T $\pm$ 1) [°C]	t (t $\pm$ 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

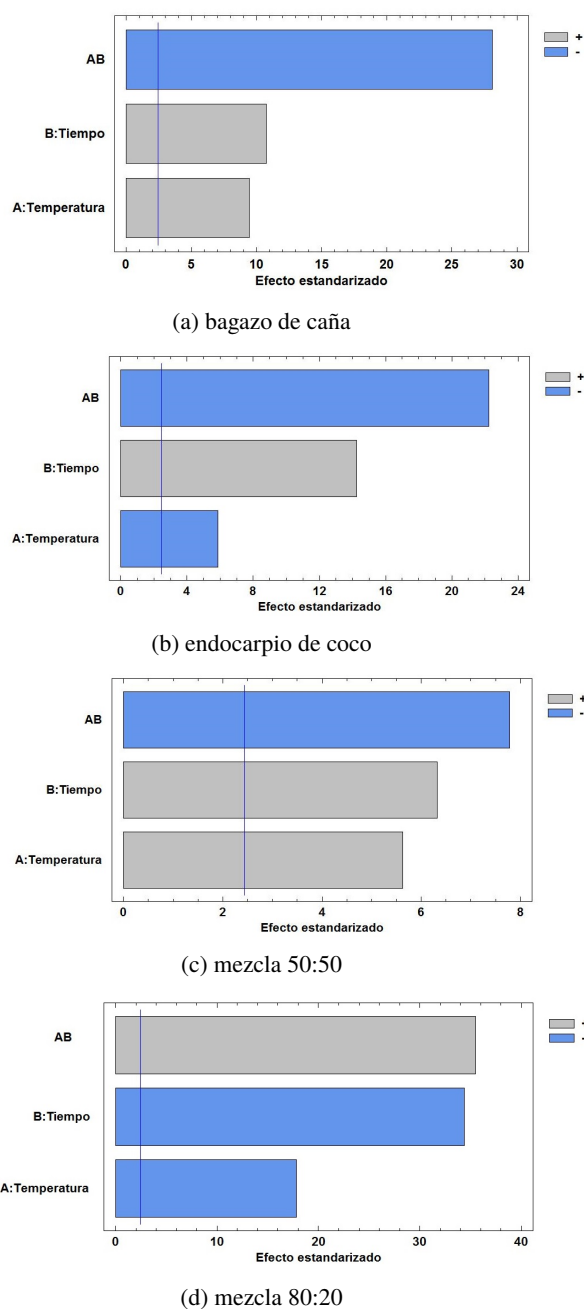


Figura 1: Diagrama de pareto estandarizado del análisis de varianza, etapa de carbonización.

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

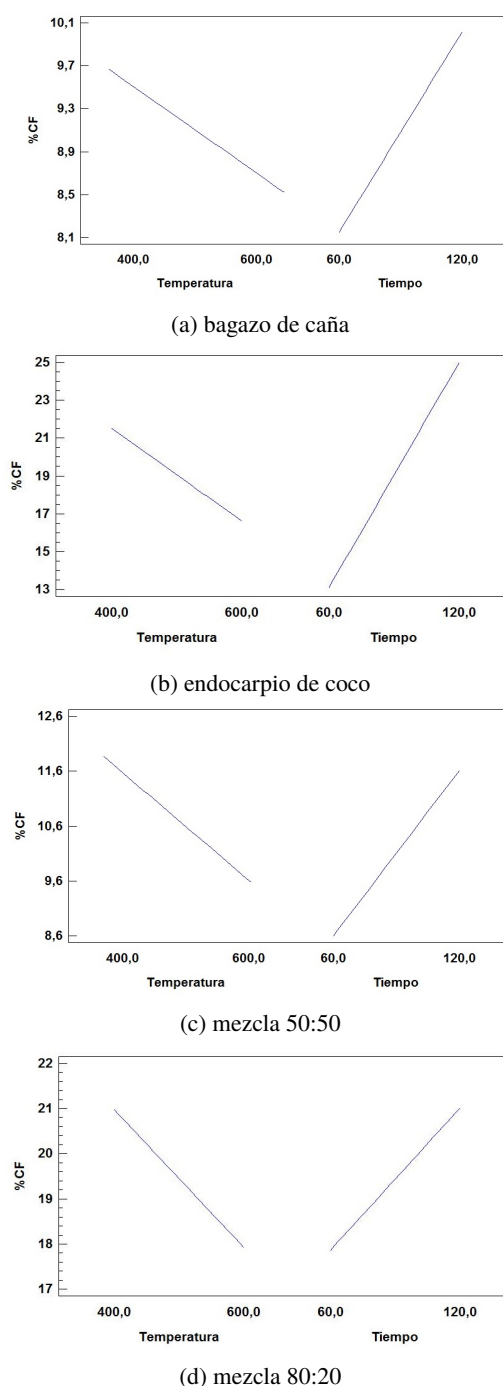


Figura 2: Gráficas de efectos principales, etapa de carbonización.

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.

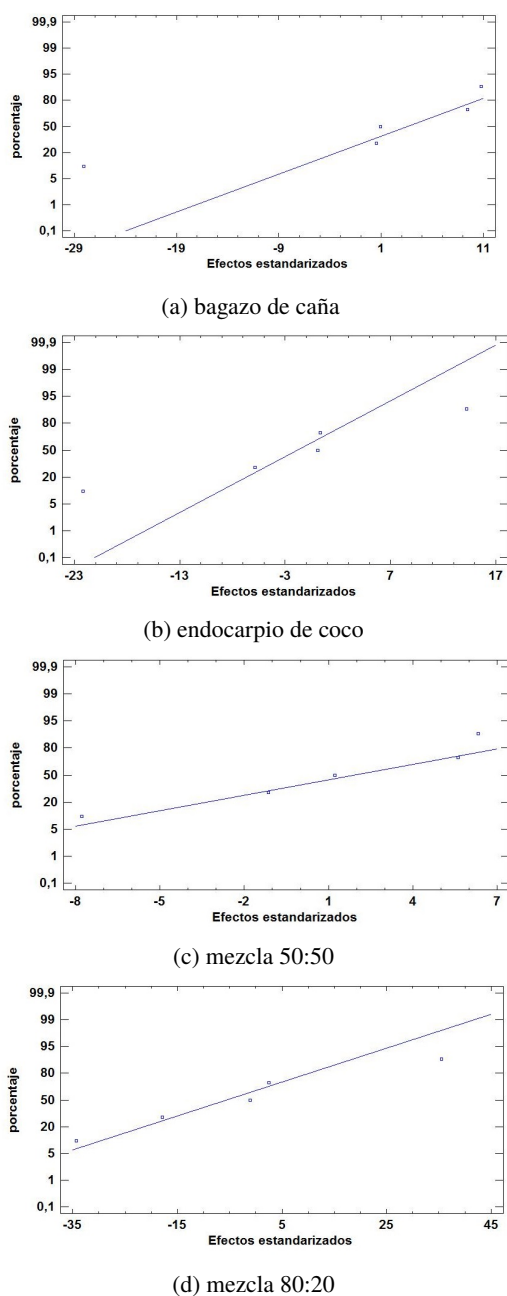


Figura 3: Gráfico de probabilidad normal para el porcentaje de carbono fijo, etapa de carbonización

$$\begin{aligned} \%CF_B = & -30 + 0,07T \\ & + 0,0365t - 0,00069Tt, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \%CF_C = & -125,8 + 0,254T \\ & + 1,74556t - 0,0030Tt, \end{aligned} \quad (2)$$

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.

$$\begin{aligned} \%CF_{50:50} = & -24,36 + 0,061T \\ & + 0,284t - 0,0004Tt, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \%CF_{80:20} = & 11,2 + 0,007T \\ & + 0,1733t - 0,00024Tt, \end{aligned} \quad (4)$$

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.

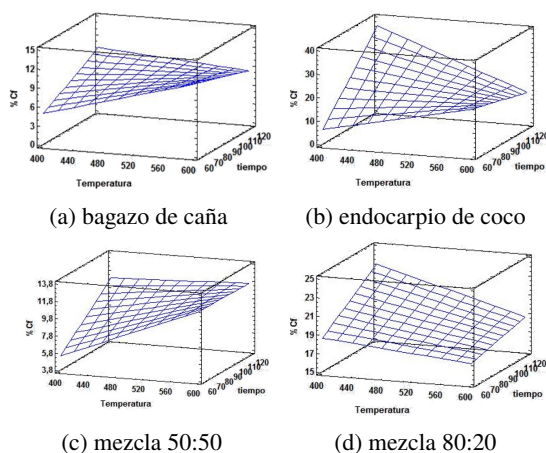


Figura 4: Superficie de respuesta del porcentaje de carbono fijo del carbón producido a partir de los diferentes casos de producción, etapa de carbonización.

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 contenido 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. ($I_{AM_{prom}} \pm 0,3$) [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

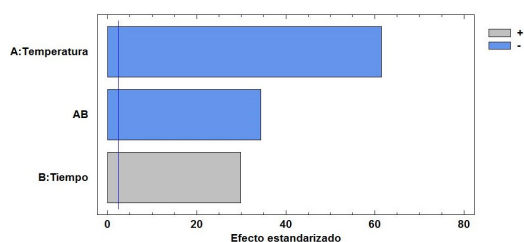
B: bagazo de caña de azúcar; C: endocarpio de coco.

M_{80:20}: mezcla bagazo de caña de azúcar-endocarpio de coco 80:20.

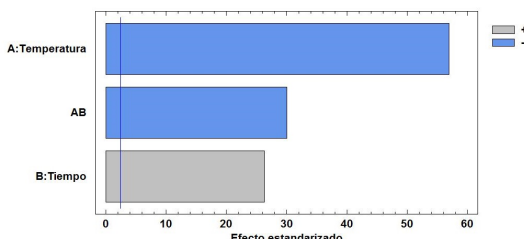
A partir de los resultados mostrados en la Tabla 9, se realizó un análisis de varianza mostrado en la Figura 5, el cual se aprecia que las barras de los efectos estandarizados cruzan a la línea de referencia, lo que indica que la temperatura, el tiempo de residencia y la interacción entre ellas son estadísticamente 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 observan 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.

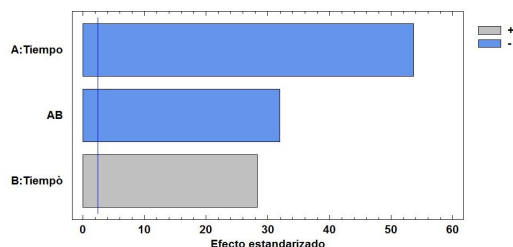
Por otra parte, para comprobar el supuesto de normalidad del diseño de experimento planteado, en la Figura 7, se muestra el gráfico de probabilidad normal para cada caso en estudio. Como se puede



(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.

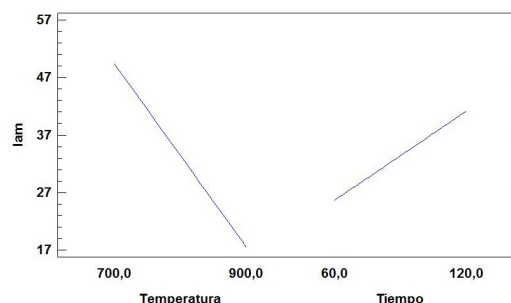
apreciar los datos se ajustan a una tendencia lineal, por lo que basándose en lo estipulado por Montgomery [11], el supuesto de distribución normal se cumple.

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.

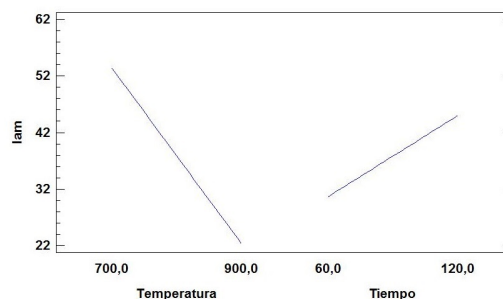
$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \varepsilon \quad (5)$$

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):

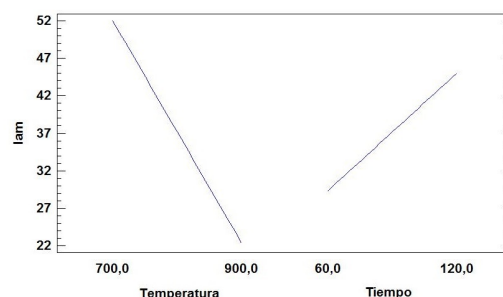
$$\%Iam_B = 137,5 - 0,1592T + 0,2583t \quad (6)$$



(a) bagazo de caña



(b) endocarpio de coco



(c) mezcla 80:20

Figura 6: Gráficas de efectos principales, etapa de activación.

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

$$\%Iam_C = 133,5 - 0,1425T + 0,2528t \quad (7)$$

$$\%Iam_{80:20} = 132,3 - 0,1483T + 0,2611t \quad (8)$$

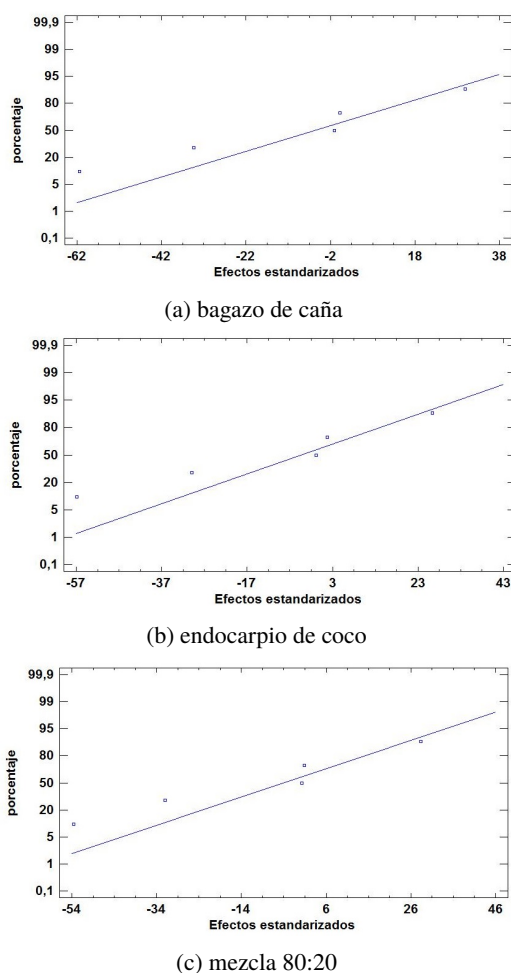


Figura 7: Gráfico de probabilidad normal para el porcentaje de carbono fijo, etapa de activación.

donde:

$%I_{amB}$: índice de azul de metileno de carbón activado producido a partir del bagazo de caña de azúcar.

$%I_{amC}$: índice de azul de metileno de carbón activado producido a partir del endocarpio de coco.

$%I_{am80:20}$: 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.

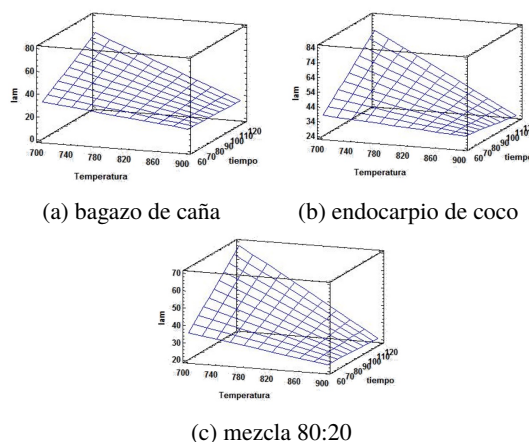


Figura 8: Superficie de respuesta del índice de azul de metileno del carbón activado producido a partir de diferentes precursores, etapa de activación.

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 físico-químicas 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

Condición	
Temperatura, [°C]	700
Tiempo, [min]	120
Precursor utilizado	100 % C-0 % B
	0 % C-100 % B
	80 % C-20 % B

Tabla 12: Condiciones de operación para la etapa de activación.

Prueba	B	C	M _{80:20}	Rango	Norma
Número de yodo ($I_y \pm \Delta I_y$) [mgI ₂ /mgC]	604±47	765±80	685±60	500–1200	ASTM-4607
Humedad ($H \pm 0,03$) [%]	13,67	14,64	12,58	2–15	ASTM D-2867
pH ($pH \pm 0,03$) [adim]	6,94	7,05	7,11	2–11	ASTM D-3838
Densidad aparente ($\rho \pm 0,02$) [g/cm ³]	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.

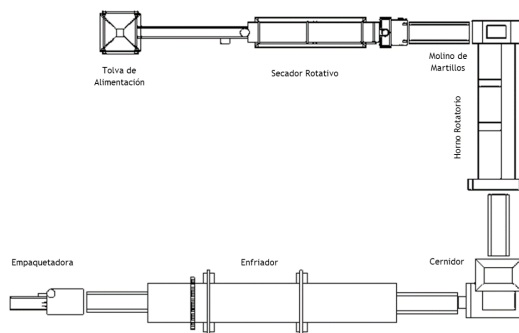


Figura 11: Plano de la línea de producción de carbón activado, vista aérea.

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 $120,00 \pm 0,01$ min, producen un material carbonizado con mejores características. Mientras que en el resultado del análisis de varianza del diseño de experimento

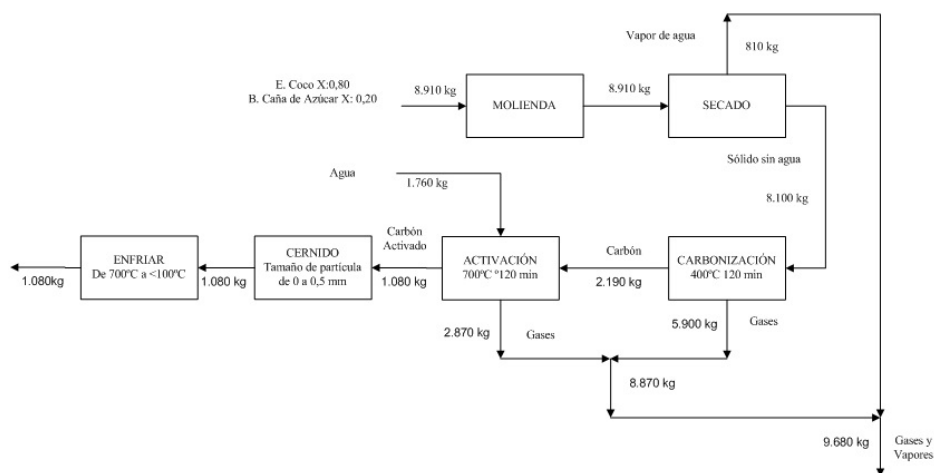


Figura 12: Diagrama de flujo del proceso planteado.

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 $120,00 \pm 0,01$ 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 hueso 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].

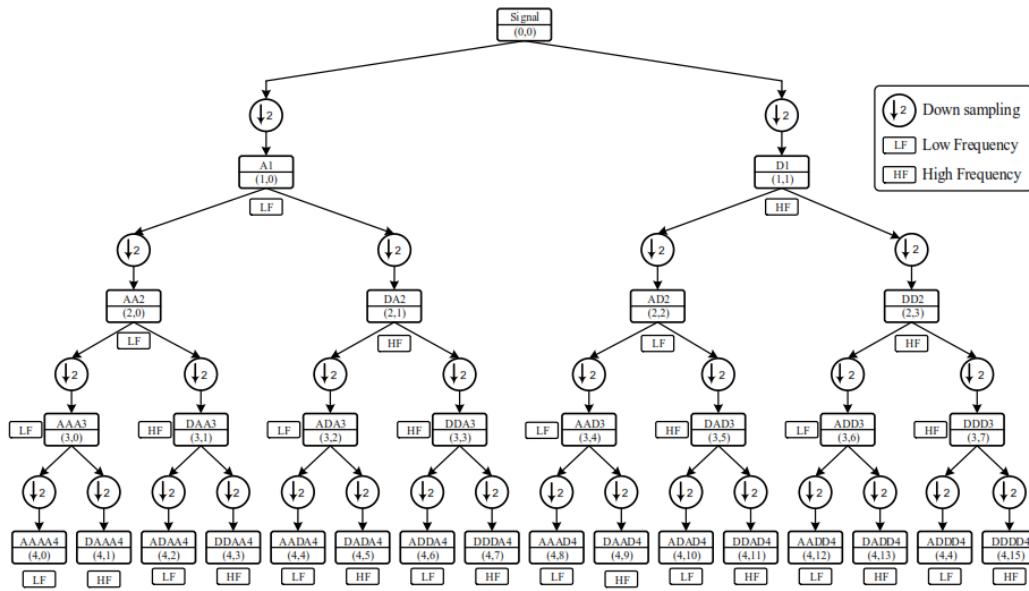


Figure 1: A four-level decomposition tree for wavelet packet transform.

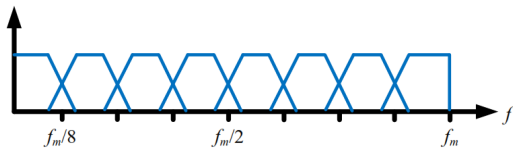


Figure 2: Spectral features for three-level decomposition tree.

corrupted by a white Gaussian noise with variance σ^2 , represented by equation (1):

$$y = s + noise \quad (1)$$

If W is assumed to be wavelet transform matrix, so in wavelet domain, equation (1) can be written as equation (2):

$$Y = S + NOISE \quad (2)$$

in which, $Y = W \cdot y$, $S = W \cdot s$ and $NOISE = W \cdot noise$. Thus, wavelet coefficients for estimated speech signal $\hat{S}$ can be achieved from wavelet coefficients of noisy speech signal, according to equation (3):

$$\hat{S} = THR(Y, T) \quad (3)$$

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.

$$THR_H(Y, T) = \begin{cases} Y & |Y| \geq T \\ 0 & |Y| < T \end{cases} \quad (4)$$

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

$$THR_S(Y, T) = \begin{cases} \text{sign}(Y) (|Y| - T) & |Y| \geq T \\ 0 & |Y| < T \end{cases} \quad (5)$$

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):

$$T = \hat{\sigma} \sqrt{2 \ln(N)}, \quad (6)$$

and for wavelet packet transform, the value for the threshold can be determined by equation (7):

$$T = \hat{\sigma} \sqrt{2 \ln(N \log_2(N))}, \quad (7)$$

in which, N is assumed as the length of noisy signal, Y , and $\hat{\sigma}$ is standard deviation for additive white Gaussian noise with zero mean that is estimated by Donoho and Johnston according equation (8) [33]:

$$\hat{\sigma} = \frac{MAD}{0,6745} = \frac{\text{Median}(|c|)}{0,6745}, \quad (8)$$

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):

$$T_j = \hat{\sigma}_j \sqrt{2 \ln(N_j)}, \quad (9)$$

in which N_j is the number of samples in the scale j and $\hat{\sigma} = MAD_j/0,6745$ 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]:

$$THR(Y, T_{j,k}) = \begin{cases} Y & |Y| \geq T_{j,k} \\ \text{sign}(Y) \cdot \frac{|Y|^\gamma}{T_{j,k}^{\gamma-1}} & |Y| < T_{j,k} \end{cases} \quad (10)$$

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

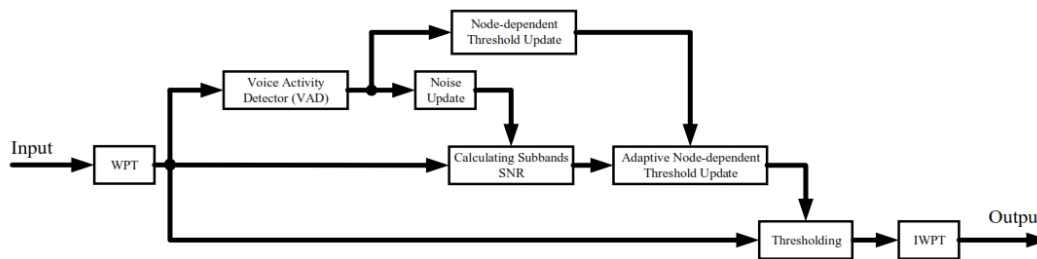


Figure 3: Block diagram for thresholding proposed in [16].

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 Thresholding

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 $|X'(i, n)|$ 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):

$$\min \|X' - S - Lo\|_* + \alpha \|S\|_1, \quad (13)$$

where, $\|\cdot\|_*$ 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 $\|\cdot\|_1$, 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]:

$$\begin{cases} X' = S + Re + Lo \\ g(S, Lo) = Re = X' - S - Lo \end{cases} \quad (14)$$

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]:

$$\begin{aligned} I(S, Lo, Re, \beta) = & \|Lo\|_* - \alpha \|S\|_1 \\ & + \langle X', Re \rangle \\ & + \frac{\beta}{2} \|X' - S - Lo\|_F^2 \end{aligned} \quad (15)$$

where $I(\cdot)$ is the IALM function, and β is a positive scalar. Then, the best solution of improved PCA is (S^*, Lo^*, Re^*) of (S_i^*, Lo_i^*, Re_i^*) and the convergence rate is at least $O(\beta_i^{-1})$. It is obvious that proper selection of β_i is necessary to obtain a minimum number of SVD. So, the sub-problem $(S_{i+1}^*, Lo_{i+1}^*, Re_{i+1}^*) = \underset{Lo, S, Re}{\operatorname{argmin}} I(S, Lo, Re^*, \beta_i)$ 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: $Lo = 0; S = 0; Re = \text{random};$
 $\beta > 0; \omega > 1; i = 0;$

while not converged do

Update S:

$$S_{i+1} = \underset{S, Re}{\operatorname{argmin}} I(S, Lo, Re^*, \beta_i)$$

Update Lo:

$$Lo_{i+1} = \underset{Lo, Re}{\operatorname{argmin}} I(S_i, Lo, Re_i, \beta_i)$$

Update Re:

$$\begin{aligned} Re_{i+1} &= Re_i + \beta_i (X' - S_{i+1} - Lo_{i+1}) \\ \beta_{i+1} &= \omega \beta_i \\ i &+ 1 \end{aligned}$$

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 $X = \{x_1, x_2, \dots, x_F\}$ 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 $\{W_{E,0}, W_{E,1}, \dots, W_{E,2^E-1}\}$ 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 $\{Y_{E,0}, Y_{E,1}, \dots, Y_{E,2^E-1}\}$, so that the column and row numbers of these matrices are F and $N/2^E$, 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 $512 \times F$ 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 $\{O_{E,0}, O_{E,1}, \dots, O_{E,2^E-1}\}$ and loading matrices $\{LO_{E,0}, LO_{E,1}, \dots, LO_{E,2^E-1}\}$.

Then reconstruct WP coefficients matrixes $\{Y'_{E,0}, Y'_{E,1}, \dots, Y'_{E,2^E-1}\}$ are reconstructed, the corresponding column vectors are combined to obtain $\{W'_{E,0}, W'_{E,1}, \dots, W'_{E,2^E-1}\}$. To get the principal components, first the Eigen-decomposition of covariance matrices is computed to obtain eigen-vector 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

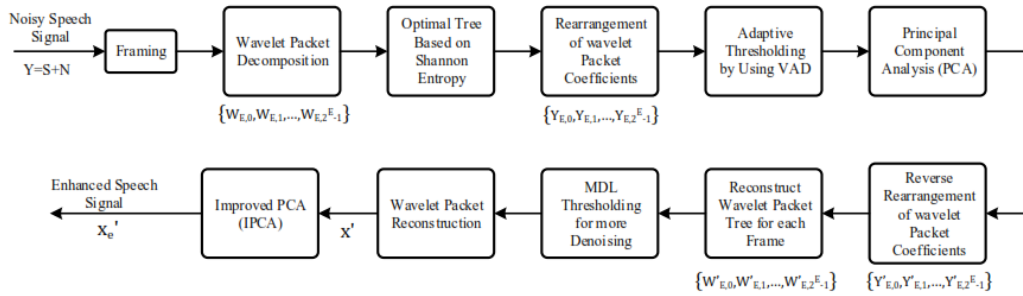


Figure 4: Block diagram of proposed method 1.

presented in [36] by details.

Step 8: By using WP Reconstruction (WPR) method adding overlaps, the matrix $B = \{x'_1, x'_2, \dots, x'_F\}$ for the frames of enhanced speech signal are reconstructed.

Step 9: The final enhanced speech signal $X_e = \{xe'_1, xe'_2, \dots, xe'_F\}$ 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

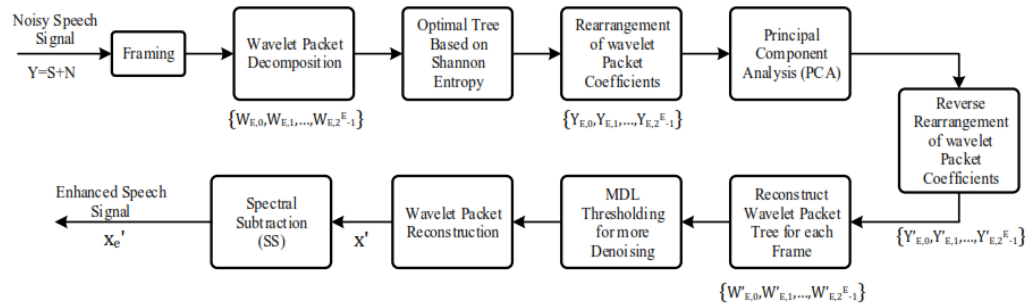


Figure 5: Block diagram of proposed method 2.

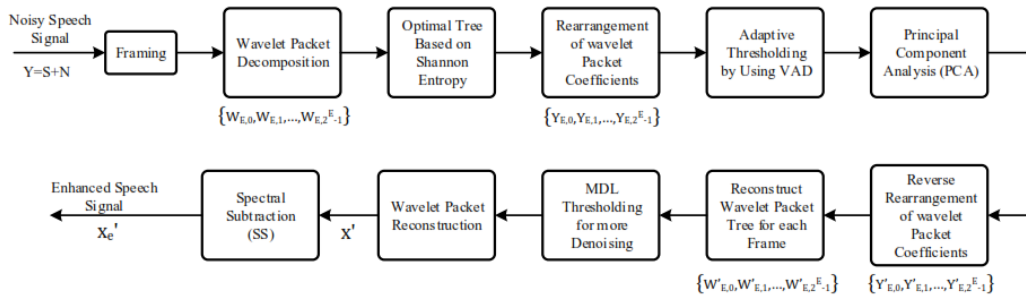


Figure 6: Block diagram of proposed method 3.

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

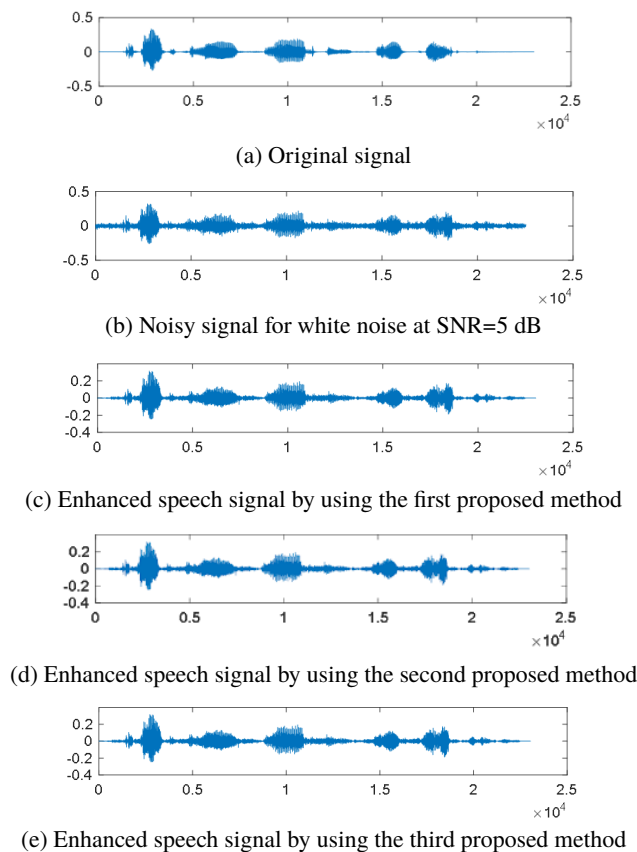


Figure 7: Simulation results for the proposed method in time domain.

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.

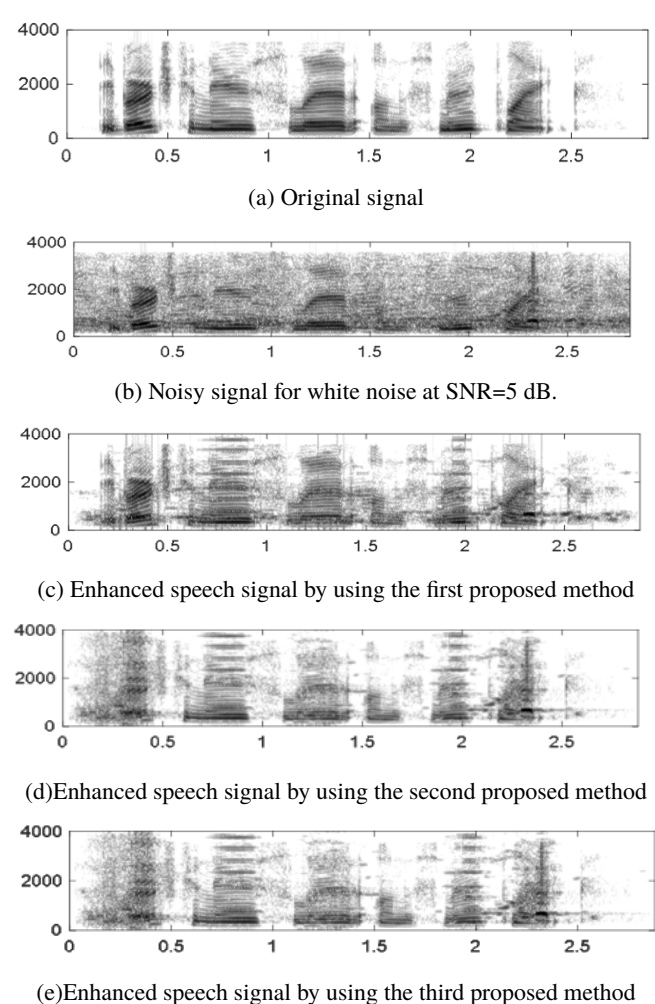


Figure 8: Simulation results for the proposed method in frequency domain.

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.

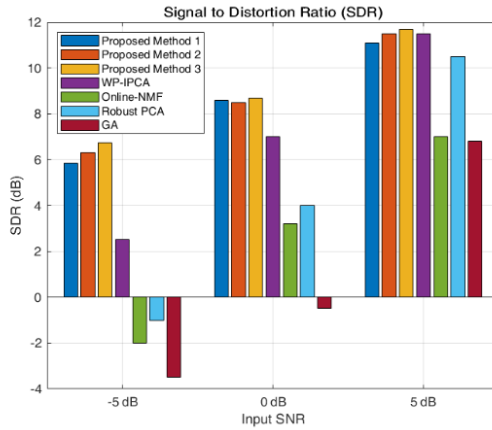


Figure 9: Average of SDRs values for several speech enhancement methods and comparison with our three proposed methods.

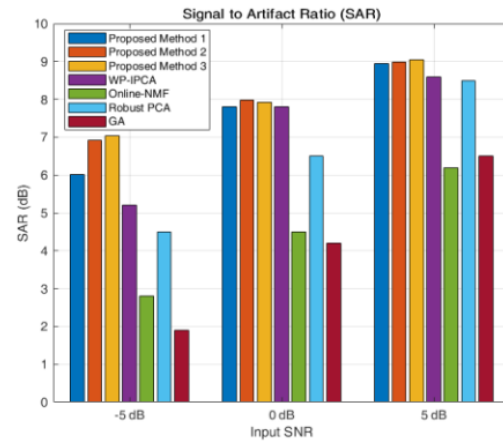


Figure 11: Average of SARs values for several speech enhancement methods and comparison with our three proposed methods.

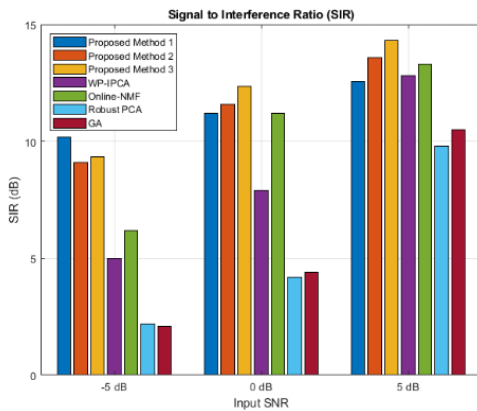


Figure 10: Average of SIRs values for several speech enhancement methods and comparison with our three proposed methods.

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

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]:

$$\text{SegSNR} = \frac{10}{F} \sum_{k=1}^F \log_{10} \left[\frac{\sum_{i=0}^{N-1} x^2(k, i)}{\sum_{i=0}^{N-1} [x(k, i) - xe'(k, i)]^2} \right], \quad (16)$$

where, N is the length of each frame, and F is the number of frames. Furthermore, xe' is the k th frame for the enhanced speech signal and x is the k th 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.

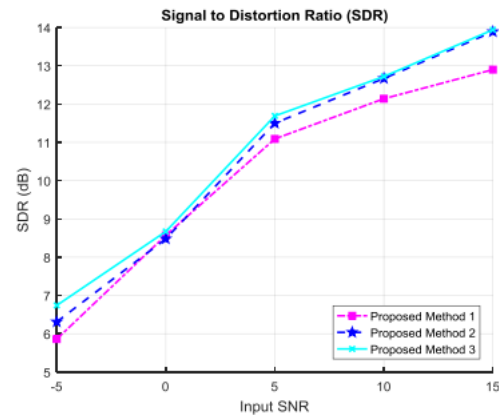


Figure 12: Averaged SDR simulation results for three proposed methods.

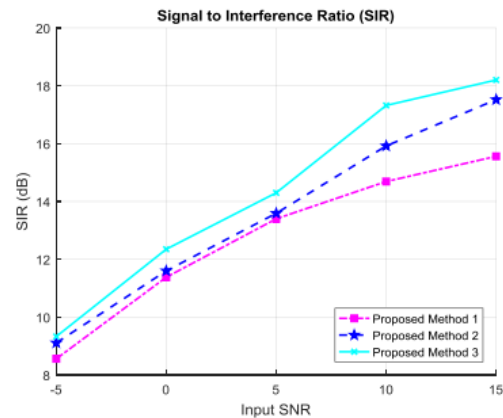


Figure 13: Averaged SIR simulation results for three proposed methods.

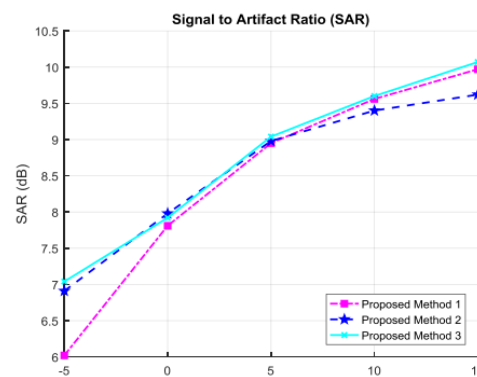


Figure 14: Averaged SAR simulation results for three proposed methods.

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. Dendrinis, 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. Kerkycharian, 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 Development*, 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. Jolliffe 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 augmented 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. Naganagua, 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 las estaciones FM educativas no comerciales y otro para las estaciones FM de baja potencia, según establece la Federal Communications Commission (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.

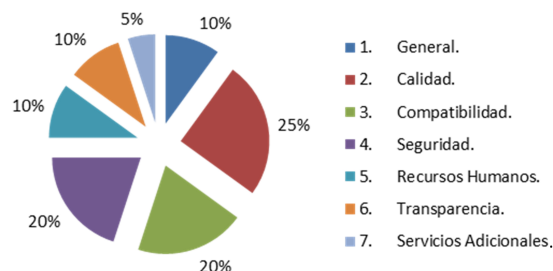


Figura 1: Pesos de las dimensiones para el análisis del reglamento FM.

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.

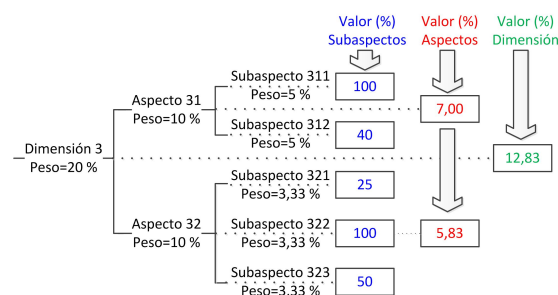


Figura 2: Ejemplo del árbol para una dimensión, sus aspectos, subaspectos, y puntajes

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):

$$IDRFM = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^n pd_i \cdot vd_i \quad (1)$$

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):

$$vd_i = \frac{1}{100} \sum_{j=1}^{n_i} pA_{ij} \cdot vA_{ij} \quad (2)$$

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):

$$vA_{ij} = \frac{1}{100} \sum_{k=1}^{n_{ij}} psA_{ijk} \cdot vsA_{ijk} \quad (3)$$

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, $i = 1$, $pd_1 = 10 \%$, $psA_{1j} = 1,67 \%$

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.

3. Resultados y discusión

Se aplicó la metodología propuesta para la obtención del $IDRFM$ a la muestra de reglamentos

$$IDRFM = \frac{1}{10^6} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{k=1}^{n_{ij}} pd_i \cdot psA_{ij} \cdot psA_{ijk} \cdot vsA_{ijk}$$

Diagrama de la ecuación:

- $IDRFM$: Índice de Desempeño de Reglamentación FM
- $\sum_{i=1}^n$: Dimensiones
- $\sum_{j=1}^{n_i}$: Aspectos
- $\sum_{k=1}^{n_{ij}}$: Subaspectos
- pd_i : Valor (%) del subaspecto ijk del reglamento bajo análisis (asignado por el investigador)
- psA_{ij} : Peso (%) del subaspecto ijk (uniforme)
- psA_{ijk} : Peso (%) del aspecto ij (uniforme)
- vsA_{ijk} : Peso (%) de la dimensión i

Figura 3: El índice $IDRFM$ como valor esperado multidimensional de un reglamento FM.

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 $IDFRM_{prom}$, 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 $IDFRM$ 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, $i = 4$, $pd_4 = 20 \%$, $pA_{4j} = 3,33 \%$.

j	Aspecto Definición	k	Subaspecto 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, $i = 5$, $pd_5 = 10 \%$, $pA_{5j} = 10,00 \%$.

j	Aspecto Definición	k	Subaspecto 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, $i = 6$, $pd_6 = 10 \%$, $pA_{6j} = 3,33 \%$.

j	Aspecto Definición	k	Subaspecto 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, $i = 7$, $pd_7 = 5 \%$, $psA_{7j} = 5,00 \%$.

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).

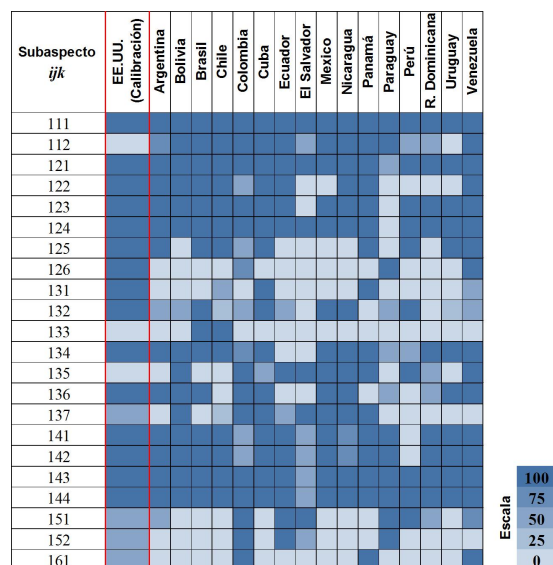


Figura 4: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión “General”. Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 2.

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

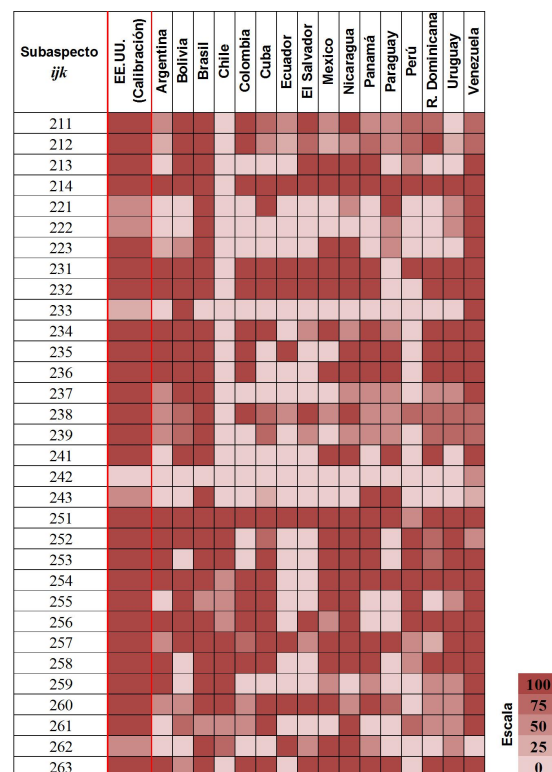


Figura 5: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión “Calidad”. Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 3.

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

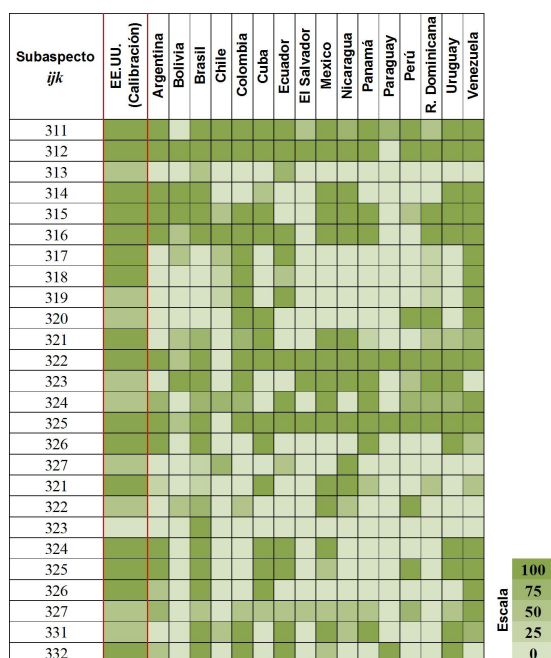


Figura 6: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión “Compatibilidad”. Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 4.

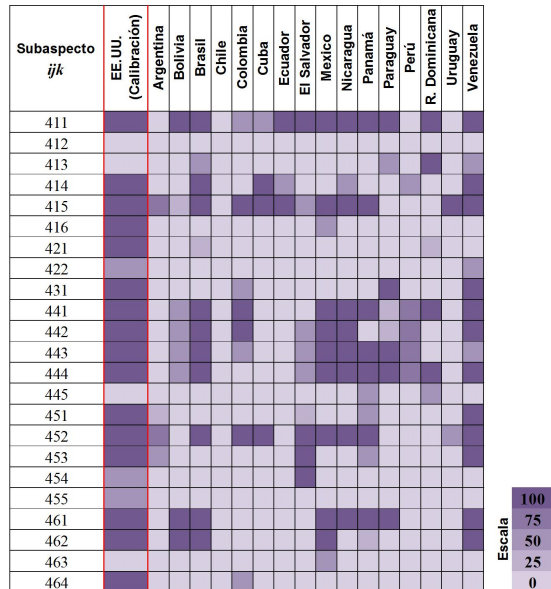


Figura 7: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión “Seguridad”. Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 5.

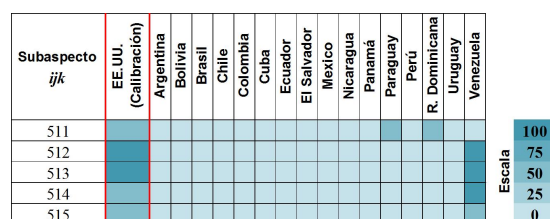


Figura 8: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión “Recursos Humanos”. Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 6.

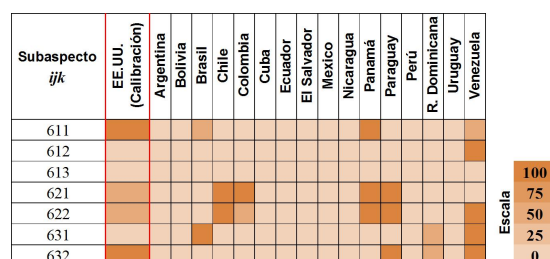


Figura 9: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión “Transparencia”. Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 7.

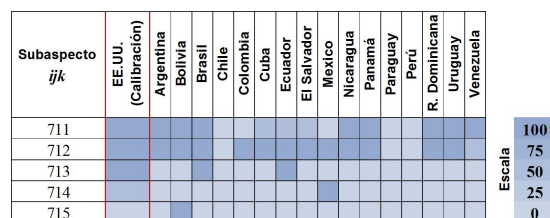


Figura 10: Valores de los subaspectos de los reglamentos de EE.UU. y de la muestra de Latinoamérica para la dimensión “Servicios adicionales”. Los índices ijk identifican los subaspectos definidos en la Tabla 8.

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 $IDRF_{FM}$, entre otras

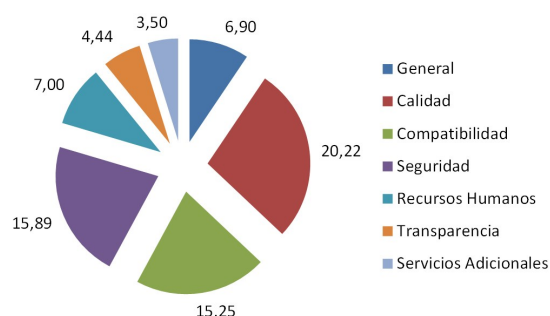


Figura 11: *IDRFM* de 73,21 la reglamentación FM de EE.UU (FCC), para calibración.

Tabla 9: Contribuciones de las dimensiones al *IDRFM* de la muestra

<i>i</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>i</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

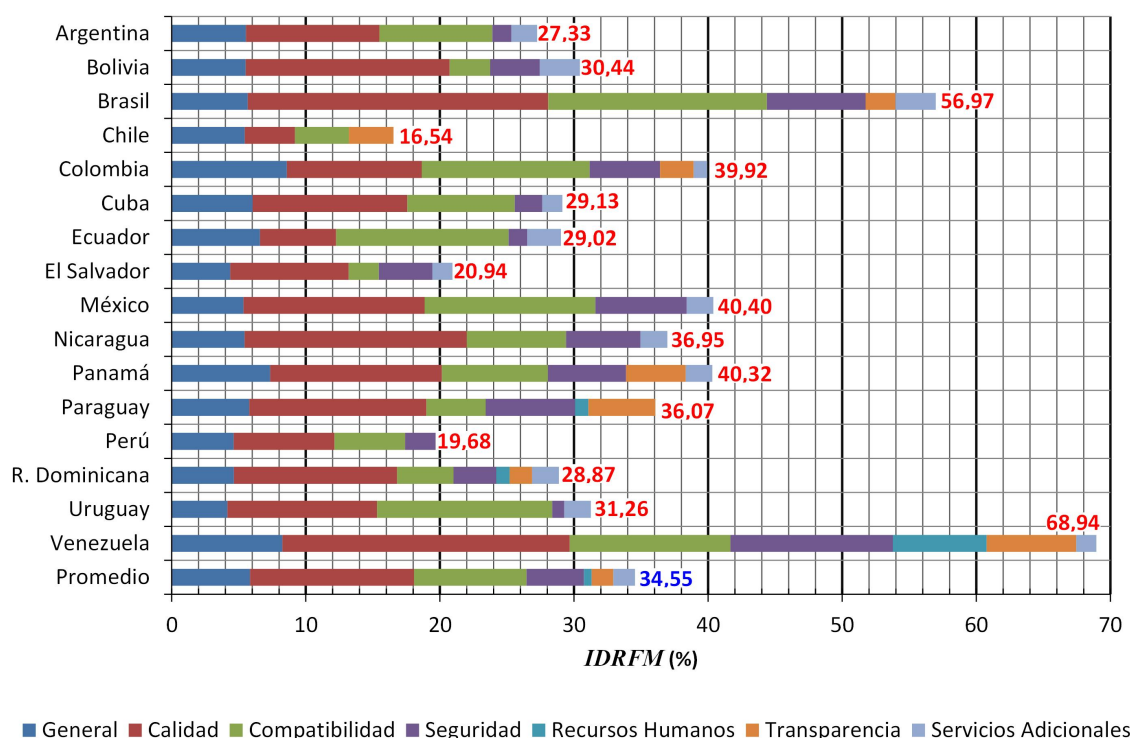


Figura 12: IDRFM y dimensiones de los reglamentos de los países de la muestra de Latinoamérica.

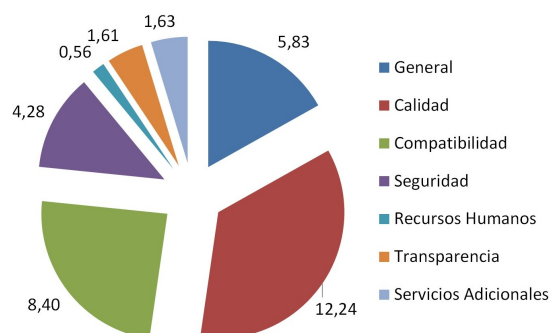


Figura 13: Contribución por dimensión al $IDRFM_{promedio}$ de 34,55 de la muestra latinoamericana.

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 $\Delta F(\text{dB})$ 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. 2.77 del 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: RH² 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 RH²; 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 enters state 3 and exerts an impact on the soil surface.

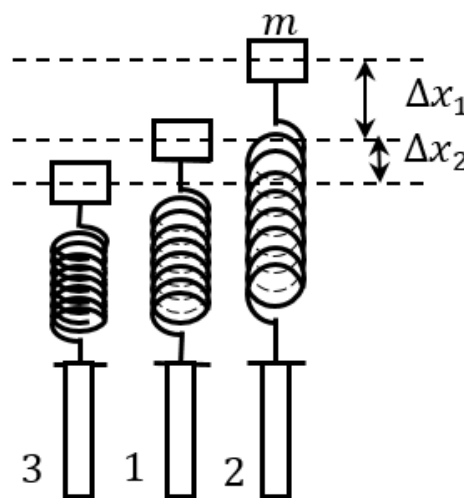


Figure 3: Schematics of the impact hammer in three different states.

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.

$$\frac{1}{2}k\Delta x_1^2 = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}k\Delta x_2^2, \quad (1)$$

$$f = k\Delta x_2 = ma \quad (2)$$

Using specifications of the impact hammer, we have $k = 30 \text{ N/m}$; $m = 0,05 \text{ kg}$; $\Delta x_1 = 0,08 \text{ m}$ and $\Delta x_2 = 0,04 \text{ m}$, 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.

$$mg(\Delta x_1 + \Delta x_2) + \frac{1}{2}k\Delta x_1^2 = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}k\Delta x_2^2 \quad (3)$$

Therefore, are obtained the parameters in Table2 using equation (3) and equation (4).

$$f = k\Delta x_2 + mg = ma \quad (4)$$

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.

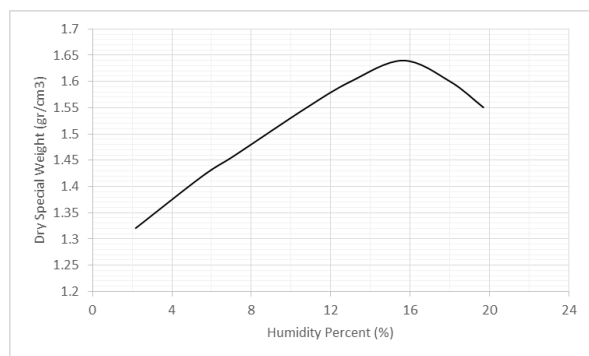


Figure 4: Dry special weight vs Humidity percentage.

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.

$$\lambda = \frac{v_s}{f} \quad (5)$$

Replacing values $v_s = 80,38$ and $f = 618$ in equation (5) is obtained $\lambda = 13$ 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.

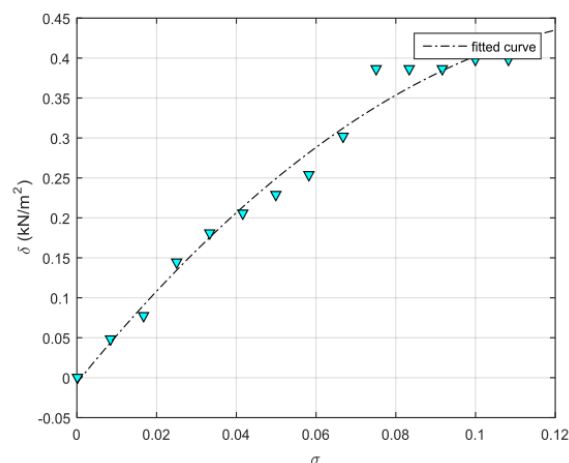


Figure 5: stress-strain graph in the laboratory.

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 $A = 0,0267 \text{ kg/cm}^2$. By mathematic calculations, the equivalent hardness for displacement is in hand:

$$\text{Soil Volume : } V = 6 \cdot 6 \cdot 1,6 = 57,6 \text{ cm}^3$$

$$\text{Energy : } E = A \cdot V = 1.537 \text{ kg} \cdot \text{cm} \approx 0,15 \text{ N} \cdot \text{m} = 0,15$$

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 cm³

$$E = \frac{1}{2} k x^2 \rightarrow k = \sqrt{\frac{2E}{x^2}} \xrightarrow{x=0,00649} k = 7298,1 \frac{N}{m}$$

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.

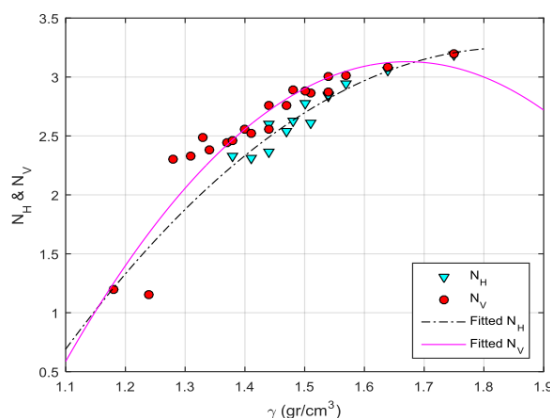


Figure 6: Vertical and horizontal numbers of RH hammer as a function of special weight

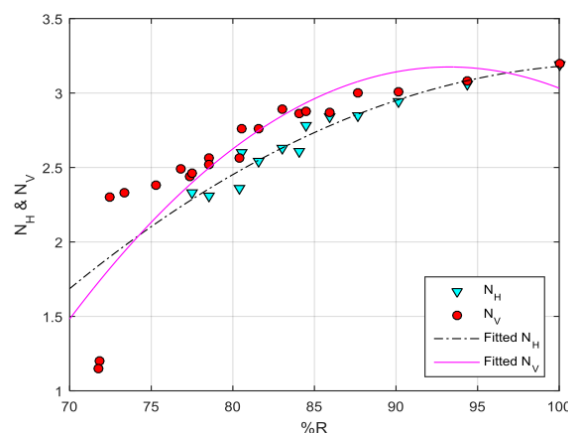


Figure 7: Vertical and horizontal numbers of RH hammer as a function of compaction

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 · 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.

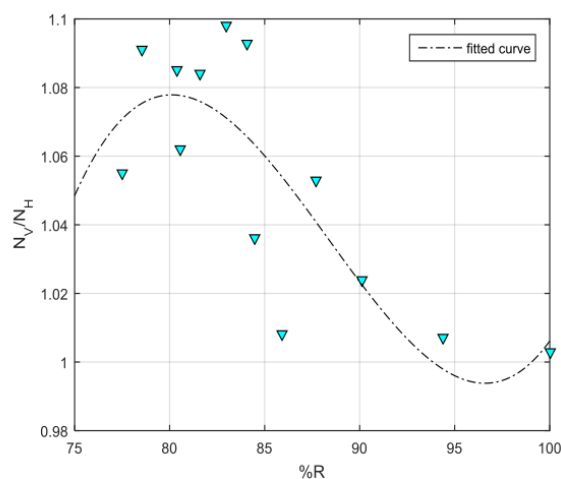


Figure 8: Vertical and horizontal numbers ratio of RH hammer as a function of compaction

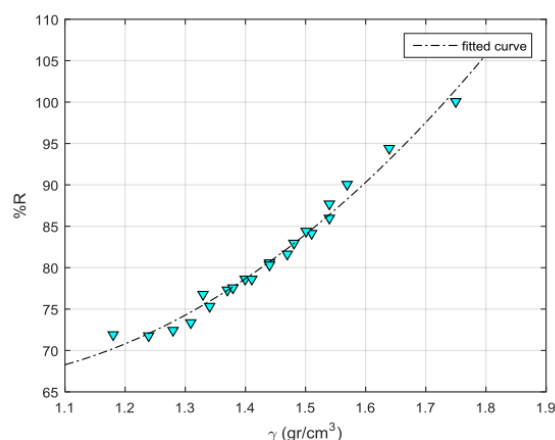


Figure 9: Compaction as a function of special weight

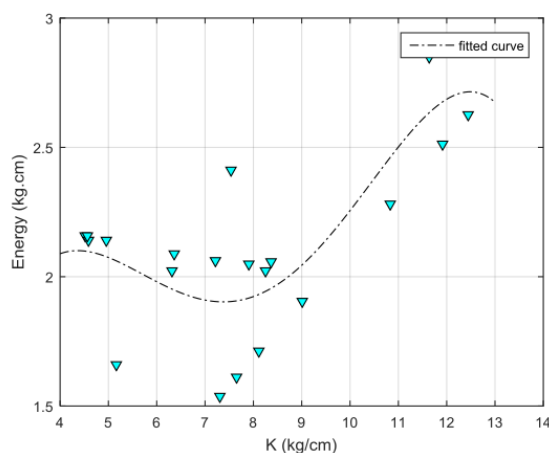


Figure 10: Energy as a function of hardness

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 $1,6 \text{ g/cm}^3$ 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 $1,2 \text{ g/cm}^3$, 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. Wyser, 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/m³))*. 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

* Autor para correspondencia:

Correo-e: publicacionesgpidi.cntq@gmail.com (S. Villanueva)

La aplicación de herramientas bibliométricas para conocer y entender el panorama científico viene desde la década de los 60s [1]. En el

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 sobre 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.

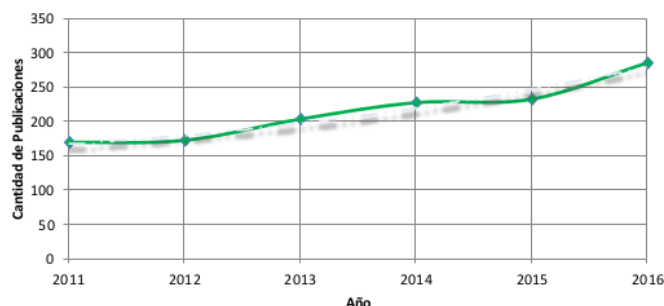


Figura 1: Evolución de las publicaciones científicas sobre cacao a nivel mundial

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.

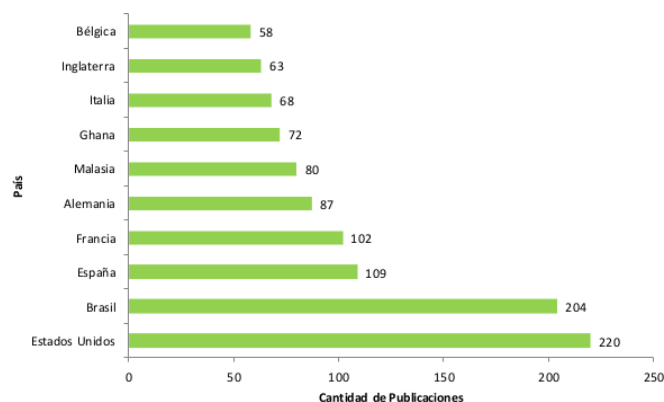


Figura 2: Países más productivos en publicaciones científicas en el área de cacao. Periodo 2011-2016.

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].

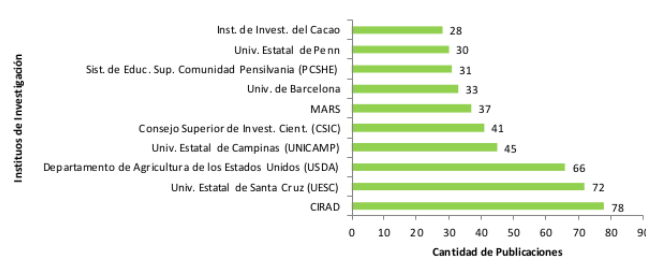


Figura 3: Instituciones de investigación más prolíficas en publicaciones científicas en el área de cacao.

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.

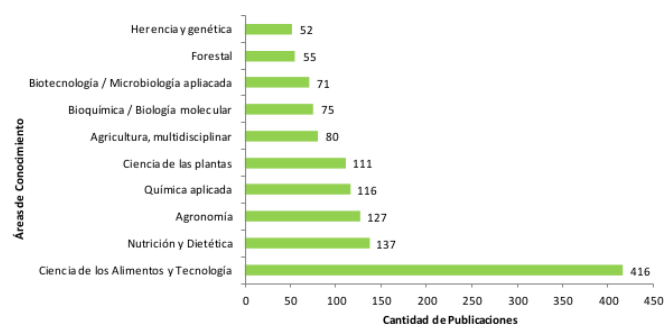


Figura 4: Cantidad de publicaciones científicas sobre cacao según área de conocimiento. Periodo 2011-2016.

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.

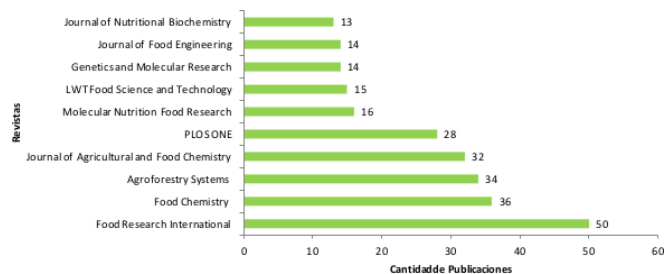


Figura 5: Principales revistas científicas sobre cacao según cantidad de documentos.

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.

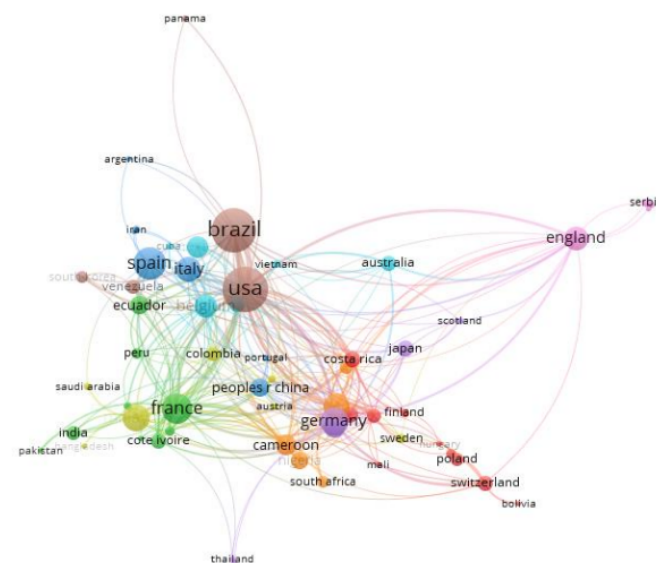


Figura 6: Red de colaboración de países en el área de cacao.

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 interactuó 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, interactuó 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

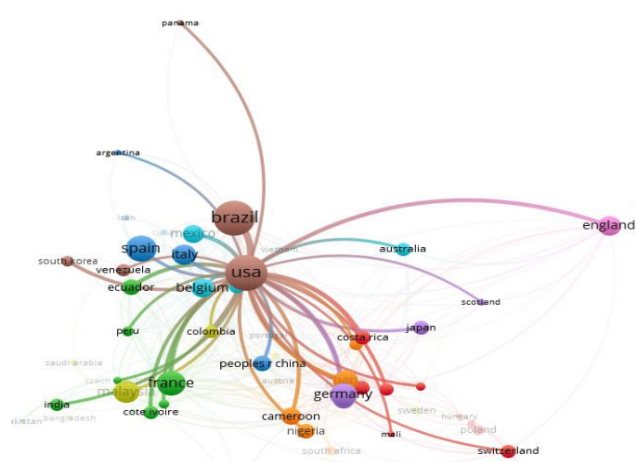
sido coautor con Pakistán.

Alemania con 87 documentos y 530 citaciones, interactuó 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.

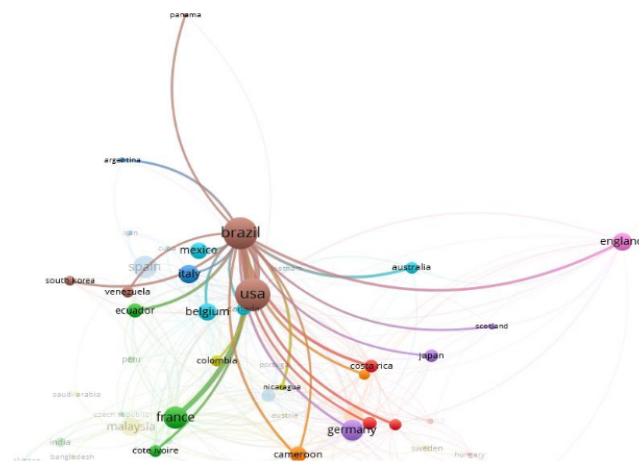
Por último, en la Figura 7f se observa la red de coautoría de Venezuela en la elaboración de 23 registros, su mayor cooperación fue con Francia y España, la interacción con los ocho países restantes fue de menor intensidad y de igual magnitud. El total de las citaciones obtenidas fue de 125.

Análisis de coautoría de países vs citaciones normalizadas promedio

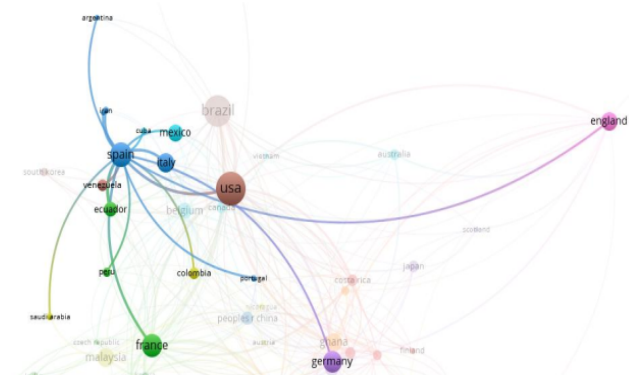
Como muestra la Figura 8, la red de coautoría de países fue superpuesta con las citaciones normalizadas promedio de cada uno con la finalidad de identificar aquellos países con las investigaciones de mayor impacto en el área de cacao. De los diez principales, cinco están ubicados en Europa, dos en Asia, 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 precrystalización 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 presentó 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



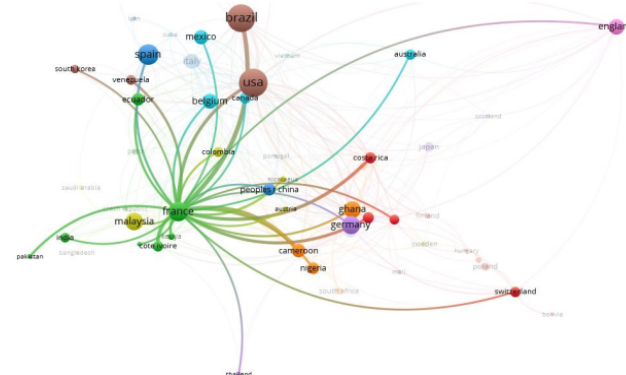
(a) Red de coautoría de los Estados Unidos



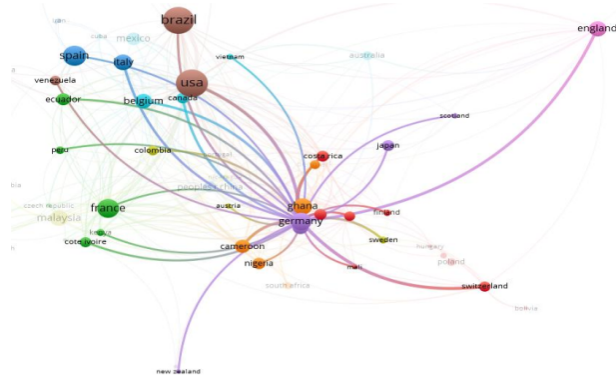
(b) Red de coautoría de Brasil



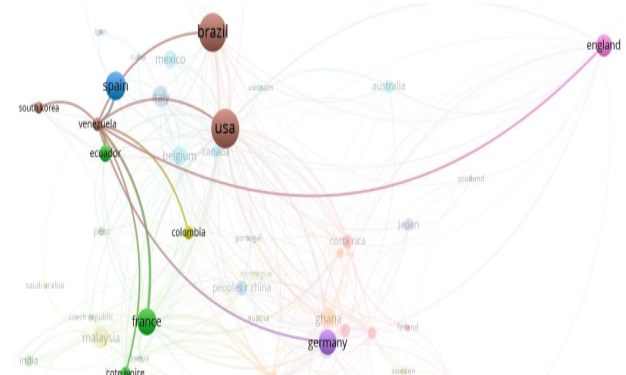
(c) Red de coautoría de España



(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

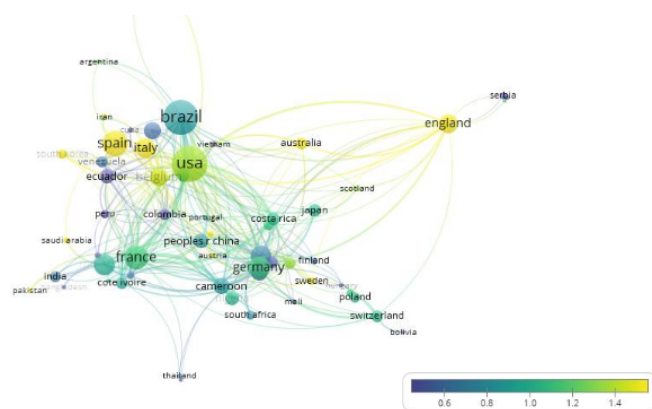


Figura 8: Red de coautoría de países en el área de cacao según promedio de citas normalizadas.

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 citas 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

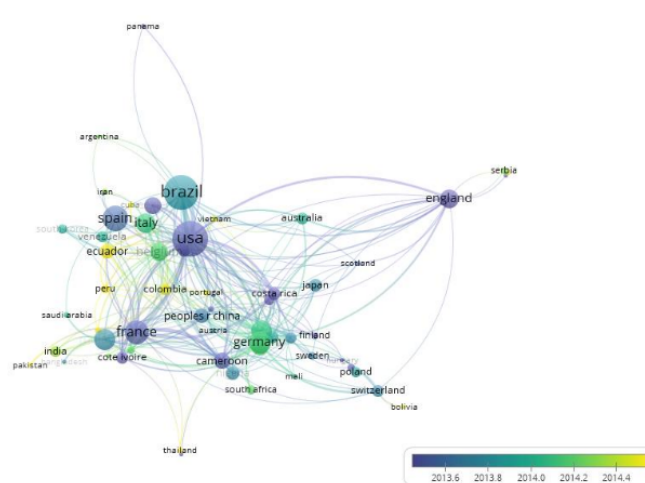


Figura 9: Red de coautoría de países en el área de cacao según año promedio de publicación.

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 citas 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,

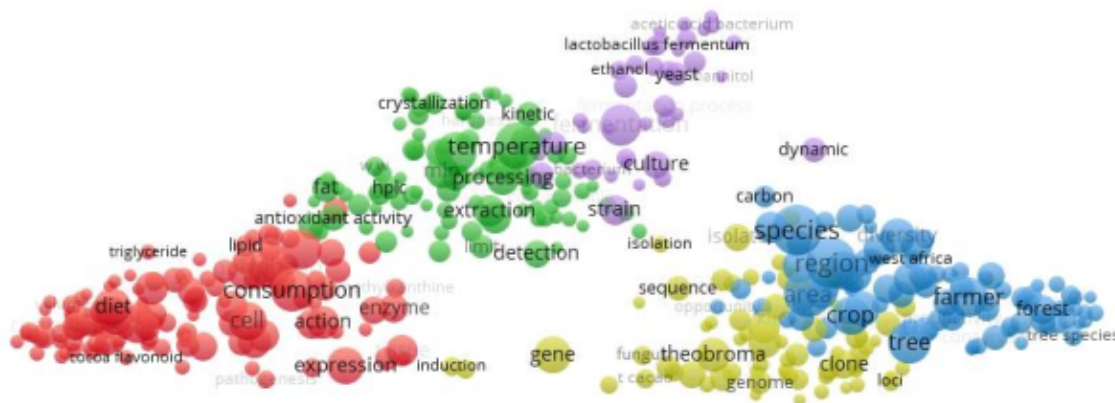


Figura 10: Mapa de términos relacionados a cacao.

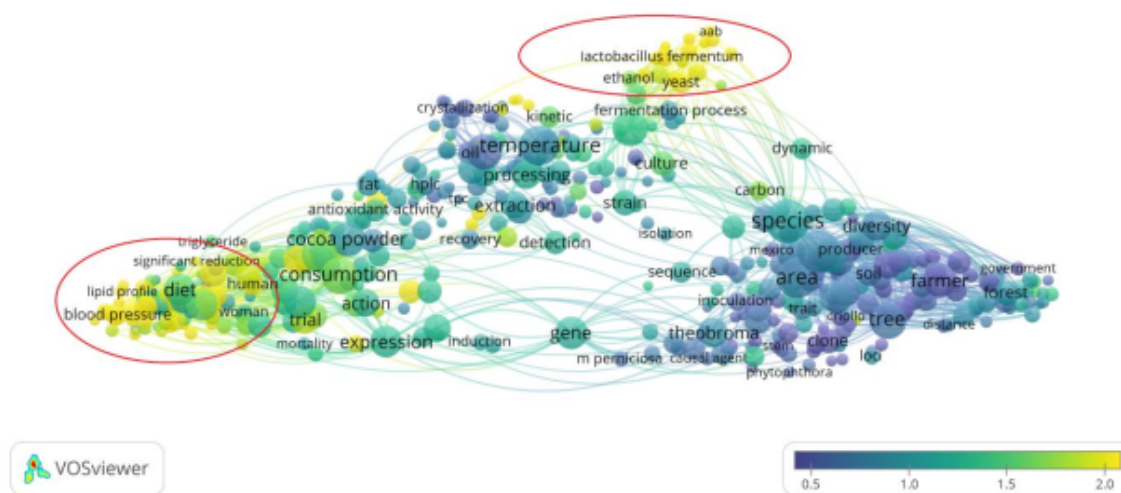


Figura 11: Mapa de términos relacionados a cacao versus promedio de citas normalizadas. Periodo 2011-2016.

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 socioeconomic 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*, 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 Administrations & 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. Sukanto, 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-Urbe, 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-Urbe, D. Grassi, S. Ne-cozione, 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. Carlsson, 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 Netherlands 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. Sukanto, 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. Palinruni, 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 Pharmacology*, 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

^aDepartamento de Biología de Organismos, Universidad Simón Bolívar, Baruta, Estado Miranda, Venezuela.

^bGerencia de Proyectos de Investigación, Desarrollo e Innovación, Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Venezuela.

^cDepartamento 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 $27 \pm 7^{\circ}\text{C}$ 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 $450 \pm 105 \text{ Cal/cm}^2$, 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

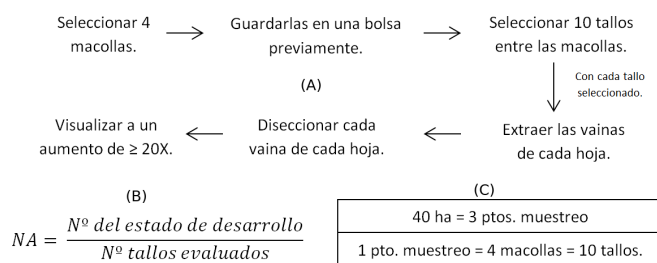


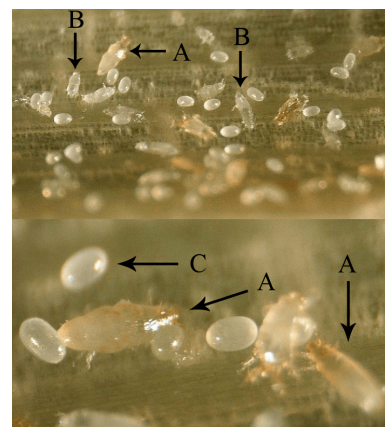
Figura 1: Monitoreo del ácaro *Steneotarsonemus spinki* Smiley: (A) Esquema para la colecta de muestras relativa a la vigilancia de *S. spinki*; (B) fórmula para la determinación del nivel de acción, según la definición de unidad de muestreo; (C) relaciones a considerar en un plan de muestreo de *S. 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 $\geq 20X$, 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 zea (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.

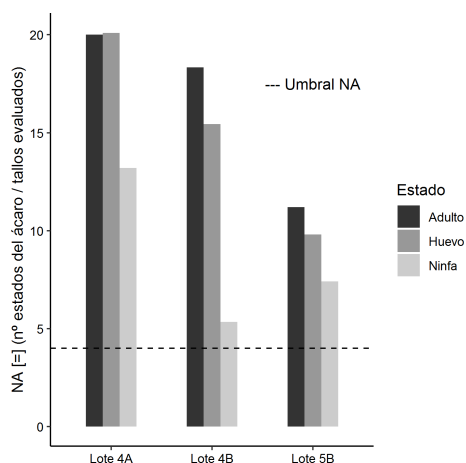
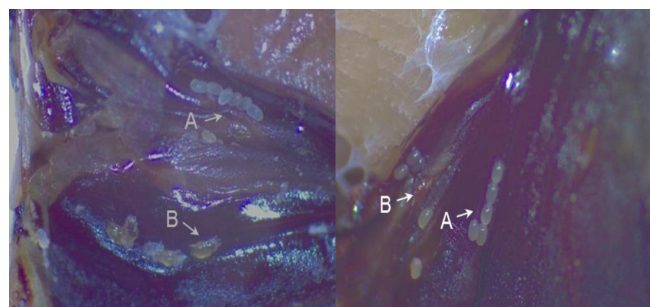


Figura 3: Monitoreo de *Steneotarsonemus spinki* Smiley en lotes con rastrojos de arroz.

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 poblacionales 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; TiO₂; 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; TiO₂; metales pesados; catálisis.

Received: March 01, 2019.

Accepted: July 31, 2019.

as a photocatalytic oxidation agent and a reductant. [3].

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 typically TiO₂ [2] and light. Photocatalytic deposition of silver on powder Titania consist in the recovery of silver based in the photocatalytic concept, process in that TiO₂ semiconductor acts

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 TiO₂ 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)

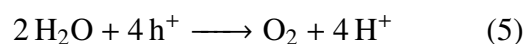
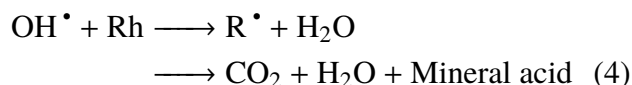
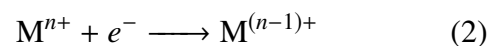
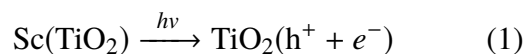
that the photocatalytic reduction occurred on the surface of the catalyst rather than in the bulk solution [6]. Upon irradiation, the consumption of silver ions at the Titania surface would be faster than their diffusion to the surface from the bulk. As a consequence, the rate of silver reduction would 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):



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.

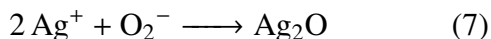
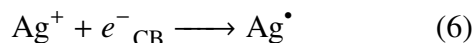
The photocatalytic reduction of a variety of dissolved metal ions in 0,1 wt% TiO_2 (Tioxide Tilcom HACS, 270 m^2/g) suspensions were investigated. They found that only those metals with half-reaction standard reduction potentials more positive than 0,3 V could be reduced using TiO_2 as photocatalyst. 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:

$\text{Ag} > \text{Pd} > \text{Au} > \text{Pt} \gg \text{Rh} \gg \text{Ir} \gg \text{Cu} = \text{Ni} = \text{Fe} = 0$.

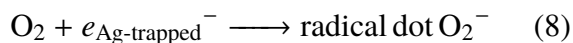
For silver, the deposition initially occurred by forming small crystallites between 3 and 8 nm [16].

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 $\text{Ag}^\bullet$ 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):



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 receptor, 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):

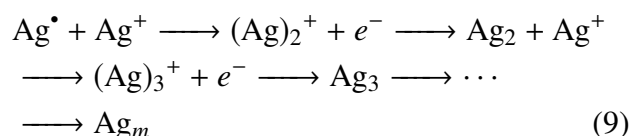


3.3. Effect of light

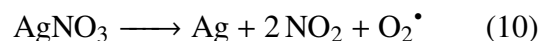
In the presence of light, reaction will be reached to the concentration level of contaminants to

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].

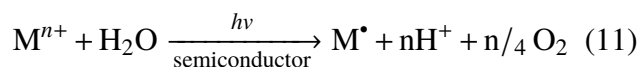
However with UV irradiation, the excess ions take part in increasing the degradation. It was inferred that one-electron, inner sphere reduction of Ag (I) by Ti(III) is rate determining in the formation of the colloidal silver deposit, and that the particles grow by a sequence of alternating Electronic and ionic events, as those proposed in the equation (9).



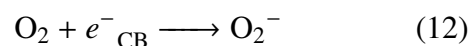
For AgNO_3 and UV system, the concentration of Ag(I) decreased during the UV illumination. The solution when is illuminated turned from white to brown immediately. This is because silver nitrate can easily decompose to silver according to equation (10) once exposed to light, even if the light is not ultraviolet: [21]



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):



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).



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 $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- < \text{PO}_4^{3-}$.

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 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 99%), Sodium acetate ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) 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.

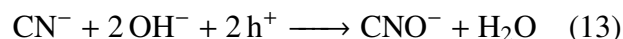
Aqueous AgNO_3 solution containing Cyanide is added with different amount (10, 20, 30, 60 ppm) in certain amount of distilled water, the spent TiO_2 is separated by centrifugation, while the concentration of silver ions in supernatant solution is measured after filtration of the entire irradiated solutions, 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)):

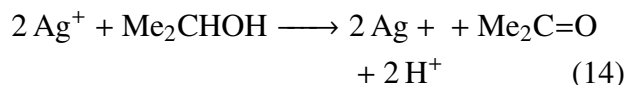


The recombination of photogenerated electrons and holes can be a competing. Such detrimental effect can be partially overcome by the oxidation of the cyanide ions through reaction (13) thus avoiding the recombination of charge carriers [21], a plausible proposal is that the presence of some ions in the 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.

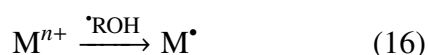
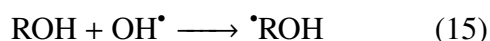
5.2. Effect of 2-propanol

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:



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 ($-\text{ROH}^\bullet$) produced from the alcohol through attack by OH (equation (15)):



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)).



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 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 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 $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$ radicals and molecular oxygen ($k = 9,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 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 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 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 one of the environmental pollutant, they are such as Pb, Ag, and Cu. In that sense photocatalysis 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. Kabdaşlı. 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. Marci, 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 $\text{CH}_3\text{Hg(II)}$ 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.

Subjects index

Symbols

TiO₂, 378

A

activated carbon, 306
activity coefficients, 273
adaptive threshold, 319

B

bibliometric maps, 361
binaries mixtures, 273

C

catalyst, 378
CBR tests, 258
co-authorship analysis, 361
co-words analysis, 361
cocoa, 361
coconut, 306
collective behavior, 286
compaction behavior, 352
compared performance, 337

D

denoising speech, 319

E

electromagnetic compatibility, 337
excess Gibbs energy, 273
experimental design, 306

F

frequency modulation , 337

G

GC/MS, 297
globally coupled maps, 286

H

heavy metal, 378
heterogeneity, 286

I

interference , 337

K

knowledge structure, 361

L

liquid-vapor equilibrium, 273
lungs, 248

M

mite, 373
mixture of soil-cement, 258

N

numerical simulation, 248

O

organochlorine, 297
organophosphorus, 297
Oryza, 373

P

pest and supervision, 373
pesticides, 297
photocatalyst, 378
physical activation, 306

Q

QuEChERS, 297
quinoa, 297

R

radio broadcasting , 337
research trends, 361
respiratory system, 248
respiratory volume, 248
RH Impact Hammer, 352
rice, 373

S

shear strength parameters, 258
spectral subtraction, 319
speech enhancement, 319
Steneotarsonemus, 373
sugarcane bagasse, 306
symmetric model, 273

U

uniaxial compression test, 258

unsaturated clayey soils, 352

V

voice activity detection, 319

W

wavelet packet analysis, 319

Índice de autores (*Author index*)

A

Alvarez-Llamoza, Orlando, 286
Amaro, Rosa, 297

B

Benítez, Rafael, 248

C

Castellanos, Aly, 273
Cestari, Sebastián, 373

E

Espinoza, Tony, 306

G

Garrido, José, 248
González, Carlos, 248
González, Irán, 297

H

Halami, Behrouz, 352
Henríquez, Magaly, 361

I

Ibarra, Carlos, 297
Issa, Solange, 373

J

Jam, Saeid Saeidi, 352

L

López, José, 248
López, Argenis, 286
Lozsán, Aileen, 273

M

MehrAbadi, Saeid Jafari, 352

N

Nienstaedt, Bárbara, 373

O

Ojeda, Gabriel, 306
Orozco, Arleth, 306

P

Parsaei, Sara, 378

R

Rahmanian, Mojdeh, 319
Rivas, Issarly, 273
Robledo, Fabián, 337

S

Saba, Hamidreza, 352
Salas, Janeth, 297
Shafieian, Mohammadali, 319
Sharafi, Hassan, 258
Shekarbeigi, Mehdi, 258

T

Torres, Bill S., 337
Torrez, Bárbara, 297

V

Vega, Cristóbal, 361
Villanueva, Samuel, 361

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).

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.

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

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 subscribed 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 conlleve:

- 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 $\text{\LaTeX}$, 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 L^AT_EX format, 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 $\text{\LaTeX}$ 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 $\text{\LaTeX}$ 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 L^AT_EX se usará el estilo de bibliografía “unsrt”.

Las referencias bibliográficas se escribirán en orden de citación, deben ser completas y contener todos y cada uno de los datos para identificarla.

Se pueden citar:

- Artículos de revistas.
- Artículos de memorias de congresos.
- Artículos en colecciones.

- Capítulos 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 $\text{\LaTeX}$ 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 $\text{\LaTeX}$ 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 L^AT_EX 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). Additionally, 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

Revista Ingeniería UC está indizada en:



Universidad de Carabobo

Autoridades

Jessy Divo de Romero

Rectora

Ulises Rojas

Vicerrector Académico

José Ángel Ferreira

Vicerrector Administrativo

Pablo Aure

Secretario

Autoridades de la Facultad de Ingeniería

Prof. José Luis Nazar

Decano

Prof.^a Carmen Guédez
Directora Esc. Ing. Industrial

Prof. Manuel Elías Jiménez Bahri
Asistente al Decano

Prof. Reny Marin
Director Consejo Facultad

Prof.^a Ledy Guerra
Directora Esc. Ing. Eléctrica

Prof. Carlos Brito
Director de Asuntos Estudiantiles

Prof.^a Lissette Jiménez
Directora de Postgrado

Prof. Carlos R. Alfonzo A.
Director Esc. Ing. Mecánica

Prof. Edson Martínez Oberto
Director Esc. Ing. Civil

Prof. Luis E. Di Stefano
Director de Administración

Prof.^a Ixmit López
Directora Esc. Ing. Química

Prof. Carlos Cochiarella
Director de Asuntos Profesorales

Prof. Pablo Baricelli
Director del Centro de Investigaciones
Químicas

Prof. Ángel D. Almarza M.
Director de Investigación y Producción
Intelectual

Prof.^a María Teresa Cruz
Directora de Docencia y Desarrollo Curricular

Prof. César O. Seijas Fossi
Director del Centro de Procesamiento de
Imágenes

Prof. César Cuperto Ruiz P.
Director Esc. Ing. de Telecomunicaciones

Prof.^a Lin Hurtado
Directora Estudios Básicos

Prof.^a Marlin Gómez
Directora de Extensión

Prof. Jesús J. Jiménez Grimán
Director del Instituto de Matemática y
Cálculo Aplicado

Prof. David E. Duarte G.
Director de Tecnologías de la Información y
Comunicación

REVISTA INGENIERÍA UC

La Revista Ingeniería UC es una publicación periódica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, adscrita a la Dirección de Investigación. Es arbitrada, indizada en REVENCYT (Venezuela) ; Actualidad Iberoamericana (CIT-Chile); IET/INSPEC (Unitec Kingdom UK); LATIDEX-Catálogo (México); REDALYC (México); Periódica (México) y está incluida en Ulrich's International Periodical Directory (USA), de Publicación Internacional; Emerging Sources Citation Index, Thomson Reuters.

Se publica cada cuatro meses (Abril, Agosto y Diciembre). 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
Diciembre 2019, Volumen 26
Número 3

Revista Ingeniería UC se encuentra indizada en:
Revenicyt (Venezuela) – índice de revistas venezolanas de ciencia y tecnología;
Actualidad Iberoamericana (Chile) CIT;
IET/INSPEC (United Kingdom); Latindex (México); Redalyc (México);
Periódica (México);
Emerging Sources Citation Index, Thomson Reuters.

Contenido general: páginas V y IX.



Revista INGENIERÍA UC
Impreso en Publicaciones de la
Facultad de Ingeniería de la
Universidad de Carabobo,
Campus de Bárbula,
Venezuela