

III Congreso I+D+i Campus d'Alcoi

Creando Sinergias

III Congreso I+D+i Campus d'Alcoi





UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

**III CONGRESO I+D+i CAMPUS DE ALCOI.
CREANDO SINERGIAS**

LIBRO DE RESÚMENES

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Alcoy, 14 de julio de 2015

Edita: Compobell, S.L.

ISBN: 978-84-942655-8-7

DEPÓSITO LEGAL: MU 1170-2015

IMPRESIÓN: Compobell, S.L.

Nota editorial: Este libro de resúmenes se ha realizado con las contribuciones de cada autor. Las modificaciones realizadas no han supuesto ningún cambio del contenido científico de las aportaciones.

Comité organizador

María Ángeles Bonet Aracil

Eva Bou Belda

Salvador C. Cardona Navarrete

Begoña Cantó Colomina

Jorge Jordán Núñez

Ramón Luna Molina

Miguel Ángel Satorre Aznar

Rafael Cantó Colomina

María Fernanda López Pérez

Comité Científico

Samuel Sánchez Caballero

Antonio Vicente Nadal Gisbert

José Enrique Crespo Amorós

Jesús Ferre Aracil

Amparo Jordá Vilaplana

Octavio Fenollar Gimeno

Jaime Masiá Vañó

Vicent Fombuena Borrás

Juan Ignacio Torregrosa López

Rosa Vercher Pérez

Juan Francisco Picó Silvestre

Miguel Ángel Sellés Cantó

Elena Pérez Bernabéu

José Ángel Maestro Cano

Bárbara Micó Vicent

Manuel Díaz-Madroñero Boluda

PRÓLOGO

Este libro pretende ser un acercamiento de los diferentes grupos de investigación presentes en la Escuela Politécnica Superior de Alcoi para la creación de sinergias entre ellos, con el principal objetivo de aumentar y mejorar los resultados de investigación que se realizan.

Se reúnen las contribuciones orales y pósters que se presentaron relacionadas con las investigaciones que se llevan a cabo por los diferentes grupos de investigación participantes en el III Congreso de I+D+i Campus de Alcoi celebrado en la Escuela Politécnica Superior de Alcoi (14 de julio de 2015).

.....**dedicado a Georgina Blanes**

ÍNDICE

CONFERENCIA PLENARIA

CP1. Resinas epoxi derivadas de aceites vegetales curadas con diferentes agentes de entrecruzamiento.

M. D. Samper, D. García-García, A. Jordá-Vilaplana, R. Balart, L. Sánchez.....3

COMUNICACIONES ORALES

CO1. Mejora de las propiedades de impacto en blends biodegradables de PHB/PCL

D. García-García, O. Fenollar, A. Jordá-Vilaplana, J. Lopez-Martinez, R. Balart.....13

CO2. Estudio del proceso de envejecimiento de la superficie del ácido poliláctico (PLA) tratado con plasma atmosférico.

A. Jordá-Vilaplana, L. Sánchez-Nácher, D. García-García, N. Montañés, M.D. Samper.....17

CO3. Materiales osteoconductores de base polimérica con refuerzos de hidroxiapatita.

J. M. Ferri, V. Fombuena, D. García-Sanoguera, O. Fenollar, R. Balart.....21

CO4. Optimización de las condiciones de epoxidación y curado de resinas basadas en aceite de semilla de algodón.

A. Carbonell-Verdu, N. Montanes, V. Fombuena, L. Sánchez-Nacher, R. Balart.....25

CO5. Estimación de parámetros en modelos de simulación de cultivos

C. Sánchez de Oleo, C. Jaramillo, A. Lidón, D. Ginestar, C. Ramos.....29

CO6. Métodos para el análisis de sensibilidad de transitorios termohidráulicos.

S. Carlos, D. Ginestar, S. Martorell,.....33

CO7. Uso de la salmuera de aceituna para el espesado de fangos.

V.G. Lo Iacono-Ferreira, J. Lora-García, María-Fernanda López-Pérez, A. Abad, A. Valor, J.I. Torregrosa-López37

CO8. Determinación de la constante de Henry para el ozono mediante diferentes metodologías analíticas. <i>J. Ferre-Aracil, S.C. Cardona, J. Navarro-Laboulais</i>	41
CO9. Estudio de las necesidades y capacidades disponibles para la vigilancia radiológica ambiental en emergencias. <i>M. Sáez Muñoz, J. Ortiz Moragón, S. Carlos Alberola, S. Martorell Alsina</i>	45
CO10. Eliminación de compuestos fenólicos derivados de la industria alimentaria mediante foto-Fenton solar. <i>S. García-Ballesteros, D. López, S. Rebagliato, C. Sabater, R.F. Vercher, A. Domenech, A. Arques, A.M. Amat</i>	49
CO11. Análisis de señales de acelerometría en Biomecánica. <i>A. Camacho-García, R. Llinares, J. Miró, P. Bernabeu</i>	53
CO12. Librería de Funciones de Estereolitografía para el Tratamiento de Objetos Tridimensionales. <i>P. Micó, A. Nadal, C. Sastre, V. Esquerdo</i>	57
CO13. Valores propios en Ingeniería: Aplicaciones y análisis de sensibilidad. <i>R. Cantó, A. M. Urbano</i>	61
CO14. Modelos matemáticos para el estudio de enfermedades con diferentes procesos de infección. <i>B. Cantó, C. Coll, E. Sánchez</i>	65
CO15. Determinación del porcentaje de agente de acoplamiento en composites de bioPE con carga lignocelulósica. <i>N. Montanes, T. Boronat, O. Fenollar, D. Garcia-Sanoguera, M.D. Samper</i>	69
CO16. Propiedades acústicas de sistemas constituidos por paneles perforados de PVC y madera con corcho. <i>C. Marqués da Silva, J.M. Barrigón Morillas, R. Maderuelo Sanz, M. Martín Castizo, J.A. Antequera Barroso, A.V. Nadal Gisbert, J.E. Crespo</i>	73
CO17. Estudio del comportamiento elástico de material compuesto por láminas de material reciclado de neumáticos fuera de uso (NFU's). <i>J.E. Crespo, A. Nadal Gisbert, F. Parres, R. Maderuelo Sanz</i>	77
CO18. Absorción acústica de paneles multicapas conformados a partir de fibras procesadas de NFUs. <i>M. Zamorano, J. G. Segura, A.V. Nadal Gisbert, J. E. Crespo</i>	81

CO19. Diseño Industrial e higienismo. Los pissotiers. <i>J. F. Picó Silvestre</i>	85
CO20. Análisis de Sentimientos en el ámbito de la Salud. <i>K. Stuart, A. Botella</i>	89
CO21. Propiedades físicas de hielos de efecto invernadero: CO2 y CH4. <i>R. Luna, M. Á. Satorre, C. Millán, C. Santonja, M. Domingo</i>	93
CO22. Aplicación de pigmentos híbridos nanoestructurados para aumentar la Reflectancia Total Solar de los recubrimientos. <i>B. Micó-Vicent, E. Martínez, E.J. Gilabert, F.M. Martínez-Verdú</i>	97
CO23. Cómo afecta la forma y el tamaño de pigmento en la distancia de detección del Sparkle. <i>O. Gómez, E. Perales, B.Micó-Vicent, E. Chorro,</i> <i>V. Viqueira, F. M. Martínez Verdú</i>	101
CO24. Análisis de la distribución de las tiendas de música en la Comunidad Valenciana a partir de un modelo econométrico. <i>A. Aura, J. Jordán</i>	105
CO25. Evaluación de restos de polímeros biodegradables en los residuos generados de envases de polipropileno. <i>D. Bertomeu, A. Carbonell-Verdu, M.D. Samper, J. López-Martínez</i>	109
CO26. Evaluación de la degradación en los residuos generados en la síntesis de polipropileno. <i>J. Hernández-Fernández, D. Garcia-Garcia, M.P. Arrieta, J. López-Martínez</i>	113
CO27. Desarrollo de simulaciones biomecánicas mediante el software OPENSIM. <i>S. Sánchez Caballero, B.A. Oliver, M.I. Escarabajal, D. Fenollar,</i> <i>J. Oltra, J.A. DeMena, F. Muñoz Martí, E. Fuster</i>	117

COMUNICACIONES EN POSTER

- P1. Encapsulación de aceites esenciales con propiedades antimicrobianas mediante co-extrusión/gelificación.**
C. Dolçà, M. Ferrándiz, L. Capablanca, E. Franco, M. Pascual, María-Fernanda López-Pérez123
- P2. Mejora de la termoconformabilidad del PHBV mediante mezclas biodegradables con poliuretano.**
J. González-Ausejo, E. Sánchez-Safont, J. Gámez-Pérez, L. Cabedo.....127
- P3. Mejora de las propiedades mecánicas y compatibilidad de mezclas de PHBV/PLA con plastificantes comerciales de origen bio.**
J. González-Ausejo, J. Gámez-Pérez, L. Cabedo, T. Boronat, D. Garcia-Garcia.....131
- P4. Nuevos materiales biobasados con matriz de ácido poliláctico y refuerzo de cáscara de avellana.**
J. F. Balart, D. García-Sanoguera, A. Carbonell-Verdú, L. Sánchez-Nácher, T. Boronat135
- P5. Influencia de la utilización de aire o nitrógeno como atmósfera en el tratamiento de plasma atmosférico sobre las propiedades adhesivas del polipropileno.**
M. R. Monzó, D. García-Sanoguera, A. Carbonell-Verdú, D. Fenollar, L. Sánchez-Nácher139
- P6. Evaluación de la granulometría del GTR (Ground Tire Rubber) mediante los modelos de Rosin-Ramler y de Gates-Gaudin-Schuhmannl.**
A.V. Nadal, M. Boix, J.E. Crespo, A. Macías-García.....143
- P7. Captura de gases tóxicos mediante hielo de CO₂.**
M. Domingo, R. Luna, C. Millán, M.Á. Satorre, C. Santonja147
- P8. Caracterización gráfica “depósito-adsorción” mediante microbalanza de cristal de cuarzo (QCMB).**
C. Millán, M.Á. Satorre, R. Luna, M. Domingo, C. Santonja.....151
- P9. Diseño y fabricación de un bastidor de fibra de carbono para motocicletas de competición.**
B. Oliver, S. Sanchez-Caballero, O. Fenollar, M.A Selles.....155
- P10. Influencia del agente de entrecruzamiento utilizado para el tratamiento de tejidos de algodón.**
E. Bou-Belda, M. Bonet-Aracil, P. Monllor, I. Montava.....159

P11. Determinación de grupos carboxilo libres sobre tejido de algodón tratado con quitosano.	
<i>E. Bou-Belda, M. Bonet-Aracil, P. Monllor, P. Díaz</i>	163
P12. Modificación superficial de la fibra de alpaca.	
<i>E. Bou-Belda, I. Montava, M. Bonet-Aracil, P. Díaz</i>	167
P13. Influencia del proceso de descrudado en la modificación del color de fibras de posidonia.	
<i>A. Moreno-Ferrer, E. Bou-Belda, P. Díaz, I. Montava, P. Monllor</i>	171
P14. Posibilidades del uso de prototipos en educación sanitaria.	
<i>J. Oltra, E. Rayón, J. López-Martinez, S. Ferrándiz</i>	175
P15. Estudio térmico de diferentes sistemas encapsulantes de aceites esenciales.	
<i>M. Ferrándiz, L. Capablanca, M. Bonet, E. Franco, D. García</i>	179
P16. Estudio de la absorción acústica de un no tejido con capas resistivas de tejido de microfibra.	
<i>M.P. Segura-Alcaraz, M.A. Bonet, J. G. Segura, I. Montava</i>	183
P17. Composite inteligente basado en SMA's aplicado a un brazo robótico.	
<i>F.J. Tormo, J. Masiá, J.R. Rufino, O. Fenollar</i>	187
P18. La investigación del entrepreneurship: análisis bibliométrico de la última década.	
<i>L. Pérez-Blanco, J. Millet-Roig, P. Díaz-García, P. Miró-Martínez</i>	191
P19. Control medioambiental para ciudades inteligentes mediante una red de sensores.	
<i>M. Llorca, M. Gilabert, J. Masiá, J.R. Rufino</i>	195

CONFERENCIA PLENARIA

Resinas epoxi derivadas de aceites vegetales curadas con diferentes agentes de entrecruzamiento

M. D. Samper⁽¹⁾, D. García-García⁽¹⁾, A. Jordá-Vilaplana⁽²⁾, R. Balart⁽¹⁾, L. Sánchez⁽¹⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy (Alicante)

e-mail: masammad@upv.es

(2) Departamento de Expresión Gráfica en la Ingeniería, Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy (Alicante)

RESUMEN

Para considerar un material compuesto como green composite, la matriz, el refuerzo o ambos deben ser de origen bio y/o biodegradables. En este sentido, las resinas basadas en aceites vegetales epoxidados (EVO) pueden ser una buena alternativa para substituir a las resinas epoxi tradicionales basadas en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

En este trabajo se han desarrollado materiales poliméricos a partir de aceites vegetales epoxidados, como son el aceite de linaza epoxidado (ELO) y el aceite de soja epoxidado (ESBO) y utilizando dos tipos de agentes de entrecruzamientos: una mezcla eutéctica de anhídrido ftálico (PA) y anhídrido maleico (MA), y anhídrido metil nádico (MNA).

Los materiales obtenidos con el agente entrecruzante MNA presentaron mejores propiedades mecánicas y termomecánicas, lo que conlleva que estos materiales sean óptimos para su uso como matriz en green composites.

INTRODUCCIÓN

La escasez y encarecimiento del petróleo, junto con un aumento de las regulaciones medioambientales y la cada vez más elevada preocupación social por el medio ambiente, han provocado el desarrollo de nuevos materiales denominados biopolímeros.

Los biopolímeros constituyen en la actualidad un campo de interés creciente en diversos sectores industriales como automoción, textil, alimentación, ... Este interés está relacionado con la sustitución de materiales plásticos procedentes de fuentes fósiles por otros procedentes de fuentes renovables y sostenibles.

La Asociación Europea de Bioplásticos (European Bioplastics) define a los biopolímeros como una familia de materiales que difieren de los plásticos convencionales en que pueden proceder de fuentes renovables, ser biodegradables o ambas características y por tanto los clasifica en:

- Los polímeros de origen bio (“bio-based”): estos materiales son derivados, en su totalidad o parcialmente, de recursos renovables (plantas).
- Los polímeros biodegradables son aquellos que mediante un proceso químico realizado por microorganismos se convierten en sustancias naturales, tales como agua, dióxido de carbono y biomasa. Además tienen que cumplir los

criterios de biodegradabilidad y compostabilidad indicados en la normativa: EN 13432, EN 14995, ISO 17088 o ASTM S-6400.

Hay que aclarar que los polímeros del primer grupo, polímeros de origen bío, no son necesariamente biodegradables, mientras que los polímeros que cumplen la normativa de biodegradabilidad y compostabilidad pueden ser obtenidos mediante procesos bioquímicos a partir de fuentes fósiles. En la figura 1 se puede ver una clasificación de los polímeros según su origen y biodegradabilidad, se puede apreciar que hay polímeros que son de origen petro y no biodegradables, se trata de los polímeros tradicionales tales como el PE, PP, PS, PVC, ... En cambio también existen polímeros de origen petro que son biodegradables como son poliésteres alifáticos como poliésteramida (PEA), copoliéster aromático (PBAT) o copoliéster alifático (PBSA), ... Por otro lado se puede apreciar que los polímeros de origen bío pueden ser no biodegradables, como los procedentes del bioetanol de la caña de azúcar, bioPE y bioPET, o los procedentes del aceite de ricino, bioPA y bioPU; y biodegradables, como los producidos a partir de biomasa como polisacáridos (almidones, chitosano, azúcares), proteínas de origen vegetal (soja, gluten, ...) y proteínas de origen animal (caseína, suero, gelatina, ...), los producidos por microorganismos, polihidroxicanoatos (PHAs), y los producidos a partir de biotecnología mediante síntesis de monómeros de origen bío, PLA.

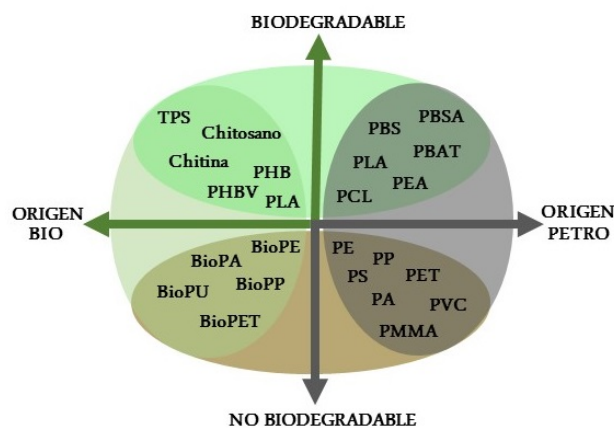



Figura 1. Clasificación de polímeros según su origen y biodegradabilidad.

Una de las aplicaciones de los biopolímeros es su utilización como matriz en 'green composites' siendo enfocados principalmente a crear un equilibrio entre la rentabilidad, el respeto al medio ambiente y las características de los híbridos compuestos.

Los biopolímeros termoestables más utilizados en la formación de 'green composites' son resinas de poliéster insaturadas, epoxi y fenólicas. Las resinas epoxídicas ecológicas, en particular las producidas mediante aceites vegetales epoxidados (EVO), son una buena alternativa para reducir el impacto ambiental ya que provienen de recursos renovables, son económicas, están disponibles en el medio ambiente y no son nocivas.

Los aceites vegetales están compuestos por triglicéridos que son líquidos a temperatura ambiente. Un triglicérido es un éster formado por una molécula de glicerol y tres moléculas de ácidos grasos. Los ácidos grasos contribuyen alrededor del 94-96 % del total del peso de una molécula de triglicérido [1]. Por otro lado los ácidos grasos presentan dobles enlaces (C=C) que ofrecen la oportunidad de modificar su estructura química mediante epoxidación. El método de epoxidación de oleoquímicos se conoce desde hace muchos años [2] y el proceso también puede ser aplicado a aceites vegetales [3-5] formando anillos oxiránicos () donde antes había dobles enlaces entre carbonos. Los aceites vegetales epoxidados permiten que sus cadenas de triglicéridos se puedan entrecruzar por la rotura del anillo oxiránico con la incorporación de agentes convencionales de entrecruzamiento como son aminas [6, 7] y anhídridos [8-10]. Para que el entrecruzamiento se realice correctamente hay que tener en cuenta el peso equivalente tanto del EVO como del agente entrecruzador para indicar el ratio estequiométrico utilizado. El peso equivalente se utiliza para indicar la reactividad de la sustancia y es la masa equivalente de sustancia que contiene un gramo equivalente de reactivo y se utiliza para definir el ratio utilizado.

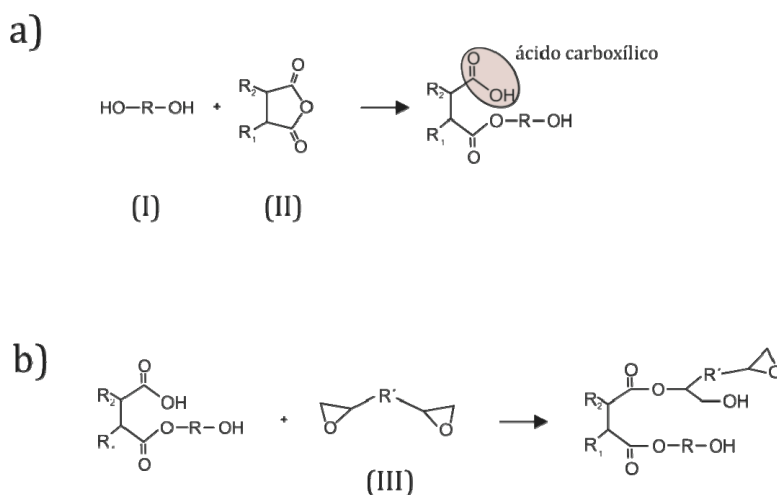


Figura 2. Representación esquemática del proceso de reticulación de los EVOs con anhídridos.

El proceso de entrecruzamiento de los EVO con anhídridos se puede observar en la figura 2, como se puede apreciar el proceso empieza por la reacción entre un grupo hidroxilo, presente en las moléculas del agente iniciador (I), con el anhídrido (II) formando un éster (figura 2.a). El grupo ácido formado (ácido carboxílico) reacciona con un grupo epoxi (III) con lo que se produce un diéster y un nuevo grupo hidroxilo (figura 2.b) que puede reaccionar con otro anhídrido y así sucesivamente formando un material reticulado durante el proceso del curado de la resina.

Las resinas epóxicas ecológicas en particular las producidas mediante aceites vegetales (EVO) son económicas, están disponibles en el medio ambiente, no son nocivas y son potencialmente renovables. Este tipo de aceites se pueden utilizar en la producción de materiales compuestos con la incorporación de diferentes refuerzos como pueden ser fibra de lino o fibra de celulosa [11, 12].

En este trabajo se han desarrollado materiales poliméricos a partir de aceites vegetales epoxidados, concretamente se han utilizado aceite de soja epoxidado (ESBO), y aceite de linaza epoxidado (ELO), y dos tipos de agentes entrecruzantes, una mezcla de anhídrido ftálico y maleico y por otro lado anhídrido metil nádic. Con el objetivo de obtener materiales con un equilibrio en las propiedades mecánicas que los hacen aptos para su utilización como matriz en green composites.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales y preparación de las muestras

Para la realización de los materiales curados con la mezcla de anhídrido ftálico y maleico se han utilizado ELO que tiene un EEW (Equivalent Epoxide Weight) de 178 y ESBO que posee un EEW de 238, ambas resinas fueron suministradas por Traquisa S.A. Como agente de entrecruzamiento se utilizó una mezcla de anhídrido ftálico (PA) y anhídrido maleico (MA) que presenta una eutéctica a 48,33 °C como se puede apreciar en la Figura 3. Como iniciador se utilizó etilenglicol extra puro que fue suministrado por Scharlau en un envase de 1 litro, y por último se utilizó Bencil dimetil amina (BDMA) como catalizado/acelerado.

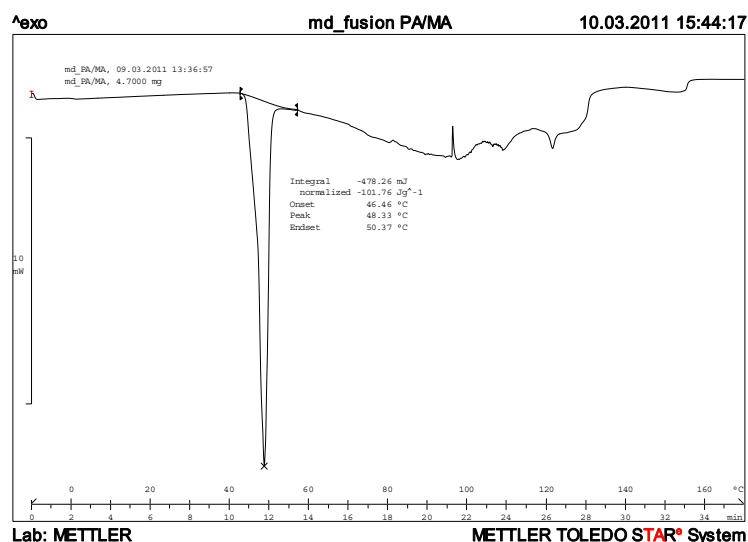


Figura 3. Gráfico calorimétrico de la mezcla de anhídrido ftálico y maleico.

La preparación de la muestras se realizó con un radio estequiométrico 1:0,8. Primero se mezclaron el PA (23,8% en peso) y el MA (76,2% en peso) a 60°C con agitación magnética (magnetic stirrer), por otro lado se mezcló el aceite epoxidado con el BDMA (1,5%) y el etilenglicol (1%) manualmente y se atemperó en estufa a 60°C, cuando la mezcla de anhídridos se fundió se añadió la mezcla del aceite y se mantuvo con agitación magnética durante 3 minutos, posteriormente se vertió en un molde de silicona a 60 °C y se introdujo en un horno de ventilación modelo Carbolite 2416CG (Productos Keison, Barcelona, España). La muestra ELO-PA/MA se curó a 90 °C durante 90 min y las muestras ESBO-PA/MA a 105 °C durante 90 min.

Para la realización de los materiales curados con el anhídrido metil nádic (MNA) se utilizó ELO y ESBO, ambas resinas fueron suministradas por Traquisa S.A. Como agente de entrecruzamiento se utilizó anhídrido metil nádic (MNA) que es líquido a temperatura ambiente y tiene un peso equivalente de anhídrido (EAW) de 178,2 g

equiv⁻¹. Como iniciador se utilizó 1,2-propanodiol (PDO) de grado alimentario y 1-metilimidazol (1MI) como catalizador.

Las formulaciones de resinas líquidas se prepararon con un ratio de 0,9 (AEW:EEW) para ambos sistemas, MNA:ELO y MNA:ESBO. Se utilizó un 1% en peso de PDO y un 2% en peso de 1MI (con respecto al peso total de los sistemas MNA:ELO y MNA:ESBO). Todos los componentes se mezclaron manualmente hasta obtener una buena homogeneización a temperatura ambiente. El ciclo de curados del sistema ELO-MNA fue de 100 °C durante 3 horas y para el sistema ESBO-MNA 105 °C durante 3,5 horas.

Caracterización mecánica

El comportamiento mecánico se realizó mediante flexión y se llevaron a cabo en una máquina universal ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) aplicando la norma ASTM D790-00. Todos los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente con una velocidad de 5 mm/min y con una célula de carga de 5 kN.

Caracterización termomecánica

El análisis termomecánico fue llevado a cabo mediante temperatura de reblandecimiento VICAT y temperatura de flexión bajo carga.

Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM), PhenomTM (FEI company, Eindhoven, The Netherlands), con un voltaje de aceleración de 5 kV. Se observó la superficie de la fractura obtenida en el ensayo de flexión. Las muestras fueron cubiertas con un pulverizador catódico Emitech, modelo SC7620 (Quorum Technologies Ltd., East Suseex, Reino Unido) con una capa de Au de 5-7 nm en condiciones de vacío.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades mecánicas de los termoestables obtenidos con el agente entrecruzador MNA son más elevadas si los comparamos con los obtenidos utilizando el agente entrecruzador de la mezcla de anhídrido ftálico y maleico (PA/MA). En la tabla 1 se puede apreciar que los materiales entrecruzados con MNA son materiales con mejor resistencia a flexión, ya que la muestra ELO-MNA presenta un valor de 66,5 MPa y la de la muestra ELO-PA/MA es de 35,8 MPa; la mejora de esta propiedad en las muestras de ESBO es más importante, ya que la muestra ESBO-MNA tiene una resistencia a flexión de 32,3 MPa mientras que la de la muestra ESBO-PA/MA es de 1,3 MPa. El módulo de flexión también sufre un importante incremento con el uso de MNA como agente entrecruzador, ya que la muestra ELO-MNA tiene un módulo de flexión de 1416,2 MPa, mientras que el de la muestra ELO-PA/MA es de 622,8 MPa. El mismo comportamiento se observa en las muestras obtenidas con ESBO, ya que el módulo de flexión de la muestra ESBO-MNA es de 761,4 MPa y el de la muestra ESBO-PA/MA es de 11,1 MPa.

Las propiedades termomecánicas de los materiales termoestables curados con MNA también son superiores a los curados con PA/MA, tal y como se puede observar en la tabla 2, ya que la temperatura VICAT de la muestra ELO-MNA es de 130,8 °C mientras que la de la muestra ELO-PA/MA es de 88,8 °C, en el caso del material ESBO-MNA la temperatura VICAT es de 62,4 y en cambio esta propiedad no se puede

medir en la muestra ESBO-PA/MA porque está por debajo de la temperatura ambiente. La temperatura HDT presenta la misma tendencia que la temperatura VICAT, ya que la muestra ELO-MNA la presenta a 87,0 °C, la muestra ELO-PA/MA la tiene a 65,0 °C, la muestra ESBO-MNA a 50,4 °C y la temperatura HDT ESBO-PA/MA la tiene por debajo de la temperatura ambiente.

Tabla 1. Comparación de las propiedades mecánicas de los termoplásticos basados en aceites epoxidados de linaza y soja utilizando dos agentes de entrecruzamiento diferentes: anhídrido metil náutico (MNA) y mezcla de anhídrido ftálico y maleico (PA/MA).

Muestra	Resistencia flexión (MPa)	Módulo flexión (MPa)
ELO-MNA	66,5 (2,0) ^a	1416,2 (18,6)
ELO-PA/MA	35,8 (2,6)	622,8 (74,6)
ESBO-MNA	32,3 (1,6)	761,4 (16,6)
ESBO-PA/MA	1,3 (0,2)	11,1 (1,0)

^aLos valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

Tabla 2. Comparación de las propiedades termo-mecánicas de los termoplásticos basados en aceites epoxidados de linaza y soja utilizando dos agentes de entrecruzamiento diferentes: anhídrido metil náutico (MNA) y mezcla de anhídrido ftálico y maleico (PA/MA).

Muestra	Temperatura VICAT (°C)	Temperatura HDT (°C)
ELO-MNA	130,8	87,0
ELO-PA/MA	88,8	65,0
ESBO-MNA	62,4	50,4
ESBO-PA/MA	↓ t ^a amb.	↓ t ^a amb.

El análisis morfológico de la superficie de fractura de las muestras sometidas a impacto mediante SEM, muestra que la fractura de los materiales obtenidos con el aceite de linaza epoxidado (figura 4.a y figura 4.c) presentan una superficie lisa y homogénea con alguna grieta en la dirección de la rotura del material, este tipo de fractura coincide con la morfología típica que presentan materiales poliméricos o resinas termoestables con fracturas frágiles. En cambio se puede observar que la fractura de las muestras obtenidas con el aceite de soja epoxidado (figura 4.b y figura 4.d) presenta grietas mucho más abundantes, indicativo de que este material es más dúctil, tal y como se pudo apreciar en los resultados obtenidos mediante flexión. Esta alta densidad de microgrietas paralelas en la superficie de fractura, se produce durante el proceso de fractura de la resina por una mayor absorción de energía durante su formación.

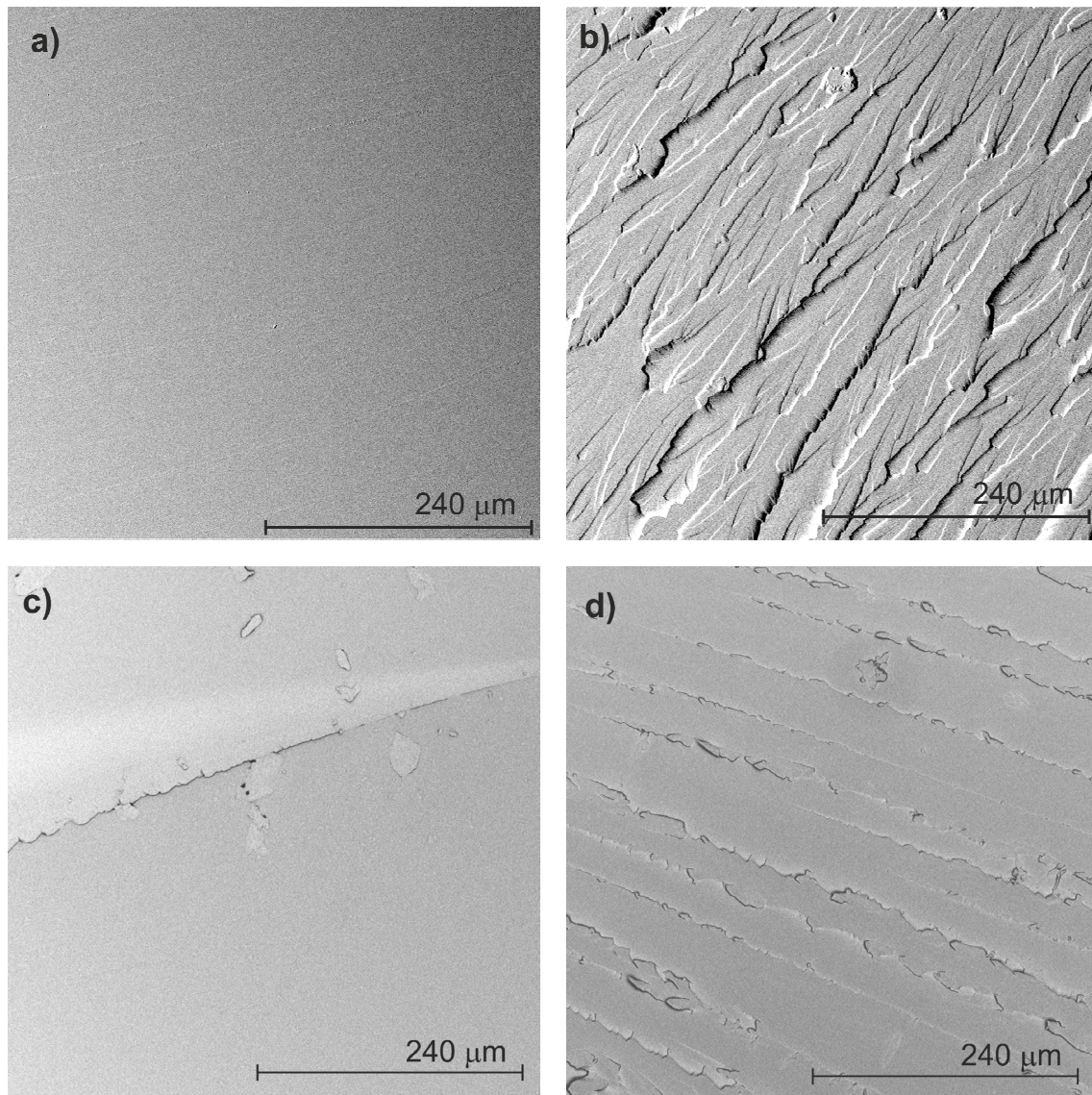


Figura 4. Micrografías SEM de las muestras desarrolladas con aceites vegetales epoxidados a x500 aumentos a) muestra ELO-PA/MA, b) muestra ESBO-PA/MA, c) muestra ELO-MNA y d) muestra ESBO-MNA.

CONCLUSIONES

Los resultados descritos en este apartado demuestran que los materiales termoestables obtenidos utilizando el agente entrecruzante MNA presentan mejores propiedades que los obtenidos utilizando la mezcla PA/MA. En relación a las propiedades mecánicas, la resistencia a flexión de las muestras ELO-MNA es de 66,5 MPa mientras que la de las muestras ELO-PA/MA es de 35,8 MPa y el material ESBO-MNA tiene una resistencia a flexión de 32,3 MPa y el material ESBO-PA/MA la presenta a 1,3 MPa. Las propiedades termomecánicas también mejoran con la

utilización de MNA como agente entrecruzador; por ejemplo la temperatura VICAT del material ELO-MNA es de 130,8 °C y la del material ELO-PA/MA es de 88,8 °C y con el ESBO ocurre lo mismo, la temperatura VICAT del material ESBO-MNA es de 62,4 °C y la del material ESBO-PA/MA está por debajo de la temperatura ambiente.

Por tanto, debido a las propiedades que presentan las muestras ELO-MNA y ESBO-MNA, estas pueden ser utilizadas como matriz en 'green composites', teniendo en cuenta que el material ELO-MNA es más rígido y resistente que el material ESBO-MNA

REFERENCIAS

- [1] Guner, F.S., Y. Yagci, and A.T. Erciyes, Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*. 31:7, 633-670 (2006).
- [2] Schmitz, W.R. and J.G. Wallace, EPOXIDATION OF METHYL OLEATE WITH HYDROGEN PEROXIDE. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 31:9, 363-365 (1954).
- [3] Galia, M., et al., Vegetable oil-based thermosetting polymers. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 112:1, 87-96 (2010).
- [4] La Scala, J. and R.P. Wool, Effect of FA composition on epoxidation kinetics of TAG. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 79:4, 373-378 (2002).
- [5] Park, S.J., F.L. Jin, and J.R. Lee, Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil. *Macromolecular Rapid Communications*. 25:6, 724-727 (2004).
- [6] de Espinosa, L.M., et al., A New Enone-Containing Triglyceride Derivative as Precursor of Thermosets from Renewable Resources. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*. 46:20, 6843-6850 (2008).
- [7] Miyagawa, H., et al., Thermo-physical and impact properties of epoxy containing epoxidized linseed oil, 1 - Anhydride-cured epoxy. *Macromolecular Materials and Engineering*. 289:7, 629-635 (2004).
- [8] Gerbase, A.E., C.L. Petzhold, and A.P.O. Costa, Dynamic mechanical and thermal behavior of epoxy resins based on soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 79:8, 797-802 (2002).
- [9] Martini, D.D., B.A. Braga, and D. Samios, On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides. *Polymer*. 50:13, 2919-2925 (2009).
- [10] Tran, P., D. Graiver, and R. Narayan, Biocomposites synthesized from chemically modified soy oil and biofibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 102:1, 69-75 (2006).
- [11] Espinoza-Perez, J.D., C.A. Ulven, and D.P. Wiesenborn, EPOXIDIZED HIGH-OLEIC VEGETABLE OILS APPLIED TO COMPOSITES. *Transactions of the Asabe*. 53:4, 1167-1174 (2010).
- [12] Tsujimoto, T., H. Uyama, and S. Kobayashi, Synthesis of high-performance green nanocomposites from renewable natural oils. *Polymer Degradation and Stability*. 95:8, 1399-1405 (2010).

COMUNICACIONES ORALES

Mejora de las propiedades de impacto en blends biodegradables de PHB/PCL

D. Garcia-Garcia⁽¹⁾, D. Fenollar⁽¹⁾, A. Jordá-Vilaplana⁽²⁾, J. Lopez-Martinez⁽¹⁾,
R. Balart⁽¹⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV),
Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n, 03801 Alcoy (Alicante)

e-mail: dagarga4@epsa.upv.es

(2) Departamento de Ingeniería Gráfica (DIG) Teléfono:+34966528451
Universitat Politècnica de València (UPV), 03801, Alcoy (Spain)

RESUMEN

En el presente trabajo han sido fabricados blends de Polihidroxibutirato (PHB) y Policaprolactona (PCL) con cantidades diferentes de cada polímero biodegradable (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100). Los blends binarios de PHB/PCL fueron mezclados mediante una extrusora de doble husillo y posteriormente se obtuvieron las probetas normalizadas mediante moldeo por inyección. La compatibilidad así como el comportamiento mecánico, térmico y morfológico de cada uno de los blends ha sido estudiado. Los resultados muestran que la PCL actúa como un plastificante polimérico incrementando la flexibilidad y la ductilidad de los blends a medida que aumenta su cantidad en los mismos. También se observa como ambos polímeros biodegradables son incompatibles en todo el rango, diferenciándose ambas fases en todos los blends.

INTRODUCCIÓN

Durante la última década, se ha producido un incremento en la producción y el consumo de plásticos obtenidos a partir del petróleo, principalmente en el sector del envase. Esto ha dado lugar a un aumento de los residuos plásticos generados en el mundo. Actualmente la mayor parte de dichos residuos son incinerados o depositados en vertederos lo cual genera graves problemas medioambientales como la contaminación del suelo y del agua o las emisiones de gases tóxicos a la atmósfera producidas durante la incineración. Este problema mundial ha dado lugar a un mayor interés en el estudio, desarrollo y utilización de polímeros biodegradables. Algunos de los polímeros biodegradables más conocidos son el ácido poliláctico (PLA), el ácido poliglicólico (PGA), el polihidroxibutirato (PHB), la policaprolactona (PCL), el almidón termoplástico (TPS), etc. El principal inconveniente de estos materiales es que sus propiedades están todavía lejos de las ofrecidas por los plásticos obtenidos a partir del petróleo [1,2].

El polihidroxibutirato (PHB) es el biopolímero más conocido de la familia de los polihidroxialcanoatos (PHA). Es un biopolímero producido mediante fermentación bacteriana controlada, que se caracteriza por su biodegradabilidad y biocompatibilidad. Este material presenta ciertos inconvenientes tales como fragilidad, rigidez y baja estabilidad térmica, lo que limita sus aplicaciones [3].

La policaprolactona (PCL) es un poliéster termoplástico semicristalino y biodegradable de origen petroquímico. La PCL se obtiene mediante la polimerización de anillo abierto del monómero de caprolactona usando un catalizador. La PCL se caracteriza por un

punto de fusión bajo (60 °C), una elevada temperatura de degradación térmica (350 °C), alta flexibilidad y fácil procesado [4].

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

El PHB (grado comercial P226E) fue suministrado por la compañía Biomer (Krailling, Alemania). La PCL (grado comercial CAPA 6500) fue suministrada por la compañía Perstorp Holding AB (Malmö, Suecia).

Obtención de los blends

Los pellets de PHB y de PCL se secaron en una estufa a 70 °C y a 40 °C respectivamente durante 24 horas, con el fin de eliminar la humedad. Se pesaron las cantidades correspondientes de cada plástico según las diferentes formulaciones de los blends planteadas y se mezclaron manualmente en una bolsa Zip. Después de esto, las diferentes formulaciones fueron mezcladas en una extrusora de doble husillo. La temperatura de las cuatro zonas de calentamiento del cilindro de extrusión aumentó desde 160 a 175 °C desde la tolva a la boquilla y se empleó una velocidad de husillo de 40 rpm. El material extruido se dejó enfriar al aire y posteriormente se trituró en un molino de plástico. Los pellets de los diferentes blends biodegradables obtenidos fueron procesados mediante moldeo por inyección a una temperatura de 175 °C con el objetivo de obtener probetas normalizadas. En la Tabla 1 se observan las diferentes formulaciones de los blends de PHB/PCL realizadas.

Tabla 1. Formulación de los blends

Muestra	PHB	PCL
PHB100/PCL0	100%	0%
PHB75/PCL25	75%	25%
PHB50/PCL50	50%	50%
PHB25/PCL75	25%	75%
PHB0/PCL100	0%	100%

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 2 muestra las propiedades mecánicas del PHB, de la PCL así como de los blends de PHB/PCL obtenidos. Después del ensayo de tracción se puede ver como a medida que aumenta la cantidad de PCL en los blends, la resistencia y el módulo de tracción disminuyen, incrementándose considerablemente el alargamiento a la rotura, alcanzando valores superiores al 1000 % para el blend con un 75 % en peso de PCL (PHB25/PCL75). Como se aprecia en los resultados, la PCL actúa como un plastificante polimérico aumentando la flexibilidad y la ductilidad de los blends. Con respecto a las propiedades mecánicas a flexión se puede ver que la incorporación de un 25 % en peso de PCL al PHB (PHB75/PCL25) hace aumentar ligeramente la resistencia y el módulo de flexión en comparación con el PHB puro, disminuyendo dichos valores a partir de ésta cantidad conforme aumenta el contenido de PCL en el blend. Con respecto a la absorción de energía de impacto se observa como ésta aumenta considerablemente desde el PHB puro hasta la PCL pura a medida que va

aumentando la cantidad de PCL en los blends, por lo que la incorporación de PCL al PHB hace aumentar la resistencia al impacto, disminuyendo su fragilidad.

Tabla 2. Propiedades mecánicas del PHB, de la PCL y de los blends de PHB/PCL

Muestras	Propiedades a tracción			Propiedades a flexión		Impacto
	Resistencia (MPa)	Módulo (MPa)	Alargamiento (%)	Resistencia (MPa)	Módulo (MPa)	Energía (J m ⁻²)
PHB100/PCL0	22.7±0.4	1939±11	9.8±0.3	36.8±0.6	1515±64	2.0±0.2
PHB75/PCL25	21.4±0.3	1643±59	11.2±0.5	38.5±0.6	1605±62	2.6±0.1
PHB50/PCL50	19.8±0.2	1387±57	17.6±1.2	34.9±0.4	1265±65	3.5±0.1
PHB25/PCL75	17.3±0.4	690±26	>1000 ^[*]	27.0±0.7	716±31	10.6±0.9
PHB0/PCL100	17.3±0.3	341±10	>1000 ^[*]	22.8±0.8	405±29	15.1±0.2

* No rompe.

Las curvas TGA y DSC de las muestras de PHB y PCL puras así como de los diferentes blends obtenidos se muestran en la Figura 1. Como se observa en las curvas termogravimétricas de los diferentes blends, Figura 1(a), su degradación se produce en dos etapas, la primera de ella corresponde a la degradación del PHB y la segunda a la degradación de la PCL, por lo que mediante el análisis con TGA se observa la falta de compatibilidad entre ambos polímeros biodegradables. También se aprecia como la incorporación de PCL al PHB hace aumentar la temperatura de inicio de degradación, siendo dicha temperatura mayor a medida que aumenta la cantidad de PCL en los blends. En las curvas DSC de los diferentes blends, Figura 1(b), también queda reflejada la falta de compatibilidad entre ambos polímeros, ya que se puede observar en todas ellas dos picos endotérmicos de fusión, el primero atribuido a la fusión de la PCL (alrededor de 60°C) y el segundo correspondiente a la fusión del PHB (alrededor de 170°C). También se aprecia como a medida que aumenta la cantidad de PCL en los blends aumenta ligeramente la temperatura de fusión tanto del PHB como de la PCL.

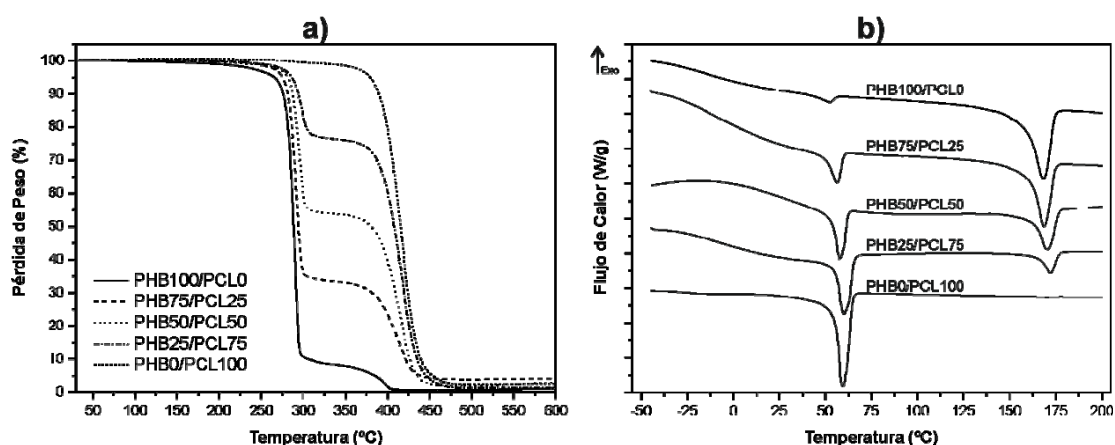


Figura 1. Curvas a) TGA y b) DSC del PHB, de la PCL y de los blends de PHB/PCL.

La Figura 2 muestra las micrografías FESEM de la superficie de criofractura de los diferentes blends de PHB/PCL obtenidos. Como se observa en todas ellas se distingue claramente una separación entre ambas fases, lo cual demuestra la incompatibilidad

entre ambos polímeros biodegradables. También se aprecia como la PCL forma la fase matriz en aquellas muestras en las que su contenido es igual o superior al 50% en peso (Figura 1 (b) y Figura 1(c)).

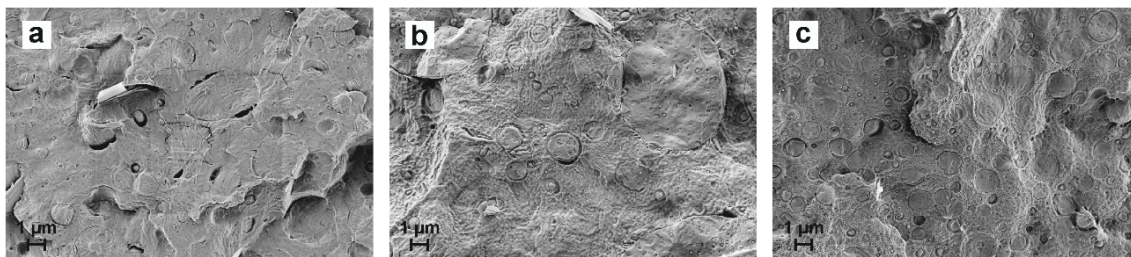


Figura 2. Micrográficas FESEM de la superficie de criofractura de los blends de PHB/PCL: a) PHB75/PCL25, b) PHB50/PCL50, c) PHB25/PCL75.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que la PCL actúa como un plastificante polimérico al incorporarla al PHB, ya que a medida que aumenta su contenido en los blends disminuye la resistencia y el módulo a tracción, proporcionándole una mayor ductilidad y flexibilidad, que queda reflejado en un mayor alargamiento y resistencia al impacto. En el caso de la resistencia y el módulo de flexión se observa un ligero aumento con la incorporación de un 25 % en peso de PCL al PHB con respecto al PHB puro, disminuyendo dichos valores a medida que aumenta el contenido de PCL. La incompatibilidad entre ambos polímeros queda demostrada tras el análisis mediante FESEM, donde se distinguen claramente ambas fases. El análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) evidencia un ligero aumento de la temperatura de fusión del PHB y de la PCL a medida que aumenta el contenido de PCL en los blends. El análisis termogravimétrico muestra como la incorporación de PCL en los blends hace aumentar la temperatura de inicio de degradación de los mismos, siendo dicha temperatura mayor a medida que aumenta el contenido de PCL en la muestra.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Ministerio Español de Educación, Cultura y Deporte por su apoyo financiero a través de una Beca FPU (FPU13/06011) concedida al autor D. Garcia-Garcia.

REFERENCIAS

- [1] Arrieta M.P., Samper M.D., López J., Jiménez, A., J. Polym. Environ. 22:4, 460-470 (2014).
- [2] Simoes C.L., Viana J.C., Cunha A.M., J. Appl. Polym. Sci. 112:1, 345-352 (2009).
- [3] Wei L., Liang S., McDonald A.G., Ind. Crop. Prod. 69:0, 91-103 (2015).
- [4] Harrison K.L., Jenkins M.J., Polym. Int. 53:9, 1298-1304 (2004).

Estudio del proceso de envejecimiento de la superficie del ácido poliláctico (PLA) tratado con plasma atmosférico

A. Jordá-Vilaplana⁽¹⁾, L. Sánchez-Nácher⁽²⁾, D. García-García⁽²⁾, N. Montañés⁽²⁾,
M.D. Samper⁽²⁾

(1) *Departamento de Ingeniería Gráfica (DIG) Teléfono:+34966528451 amjorvi@upv.es
Universitat Politècnica de València (UPV), 03801, Alcoy (Spain)*

(2) *Instituto de Tecnología de Materiales (ITM)
Universitat Politècnica de València (UPV), 03801, Alcoy (Spain)*

RESUMEN

En este trabajo se estudia la durabilidad de los efectos del plasma atmosférico sobre una superficie polimérica del ácido poliláctico PLA. Se ha utilizado la técnica de plasma atmosférico con aire para mejorar la humectabilidad del PLA, evaluando el efecto del tiempo en condiciones de humedad relativa 25% y 25°C de temperatura. La durabilidad del tratamiento con plasma atmosférico se estudia mediante las medidas del ángulo de contacto, cálculo de las energías superficiales y la variación de la resistencia de las uniones adhesivas PLA/PLA. Estas técnicas permiten evaluar el fenómeno de recuperación hidrofóbica que sufre la superficie del PLA por el efecto de envejecimiento. Los resultados obtenidos permiten conocer el tiempo de almacenaje óptimo del PLA tratado con plasma atmosférico, para que este mantenga sus propiedades de buena adhesión, este tiempo debe ser inferior a 3 días de almacenamiento en condiciones atmosféricas habituales.

INTRODUCCIÓN

Uno de los sectores industriales de mayor demanda del ácido poliláctico (PLA) es el sector del envase, sobre todo para productos de vida útil corta. En estas aplicaciones el PLA sustituye satisfactoriamente a los polímeros “comodities” tradicionales. Las principales características de este biopolímero son alta resistencia mecánica, transparencia y fácil procesabilidad. Actualmente se puede encontrar el PLA como packaging material de vida corta como platos desechables, vasos, pajitas para bebida, bolsas para alimentos, envases con film, envases cosméticos, etc... En este estudio se pretende mejorar la hidrofiliidad de la superficie del sustrato. Para ello se utiliza la tecnología de modificación superficial con plasma atmosférico, utilizando atmósfera de aire aumentando las propiedades resistentes de las uniones adhesivas de las superficies poliméricas tratadas. El efecto del tratamiento con plasma atmosférico sobre las superficies poliméricas es una importante activación superficial, que aumenta la energía superficial del polímero, y por lo tanto su hidrofiliidad. Esto permite una mayor interacción adhesivo/polímero, mejorando la adhesión. En el presente estudio se ha evaluado el efecto del tiempo tras el tratamiento de plasma atmosférico sobre el sustrato de PLA. Las condiciones del proceso de envejecimiento han sido: 25% HR, 25°C de temperatura, durante 21 días. Estas condiciones han sido seleccionadas porque son condiciones usuales de almacenamiento real, en condiciones de almacenamiento industrial. Además, se determina el fenómeno de recuperación hidrofóbica sobre la resistencia de las uniones adhesivas PLA/PLA en función del tiempo de envejecimiento. En estas uniones se utiliza un adhesivo de naturaleza biodegradable para mantener el carácter ecofriendly de todo el estudio. Es importante tener en cuenta el factor aging a la hora de implantar esta tecnología en un

proceso industrial, porque afecta al tiempo de almacenaje del producto en espera de un posterior proceso. Si se realiza un estudio de cuantificación del proceso de recuperación hidrofóbica se puede determinar el tiempo de almacenamiento de las muestras antes de realizarse el siguiente proceso de adhesión de los sustratos poliméricos. Además se cuantificará este efecto mediante los valores de resistencia máxima necesarios para separar dos sustratos ensayados en cizalla, debido a que un aumento de la hidrofobicidad es directamente proporcional a un comportamiento erróneo de los materiales en los procesos que requieren una perfecta adhesión. [1-4]

MÉTODOS EXPERIMENTALES

El Ácido poliláctico PLA es el material utilizado como sustrato comercial en el presente estudio ha sido suministrado en forma de granza por la empresa Nature Works LLC, situada en Minnetonka, (Minnesota, EEUU), concretamente el polímero PLA 6201D. Se han inyectado en forma de planchas rectangulares de dimensiones (160x60x2,2) mm, en un molde de acabado espejo mediante una inyectora industrial suministrada por Mateu-Sole, Mod.270/5 (Barcelona, España).

Para determinar la energía superficial de las muestras a través de la medida del ángulo de contacto se han utilizado los siguientes líquidos: diiodometano estabilizado de pureza 99% y proporcionado por Acros Organics (Acros Organics, Geel, Bélgica), agua de doble destilación, formamida y glicerol 99%, (reagent grade) ACS de Scharlau Chemie S.A. (Scharlab S.L. Barcelona, España). El adhesivo utilizado es un adhesivo biodegradable compuesto por una poliamida modificada, (etilen-amina, bisfenol, alcohol bencilo), el EcoPoxy Fast Hardener, proporcionado por la empresa Ecopoxy Systems, (Providence, EEUU).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Variación de la humectabilidad durante el proceso de envejecimiento. Estudio de ángulos de contacto.

Se han elegido las distancias 6 y 10 mm y las velocidades 100, 300 y 700 mm/s para cuantificar el efecto de la recuperación hidrofóbica sobre el sustrato polimérico de PLA.

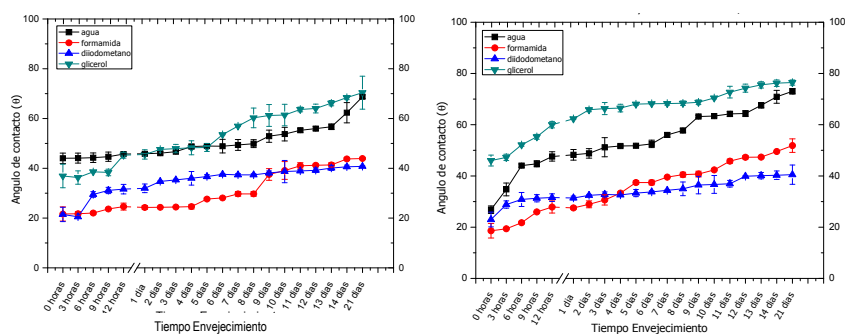


Figura 1. Recuperación hidrofóbica en una muestra de PLA tratada a una distancia tobera sustrato de 6 y 10 mm y una velocidad de 100 mm/s.

El estudio del proceso de envejecimiento de la superficie de PLA tratado con plasma atmosférico, se ha puesto de manifiesto la baja durabilidad de los efectos del tratamiento de plasma en lo que a humectabilidad se refiere. Esta baja durabilidad provoca una importante pérdida de humectabilidad de la superficie que repercutirá de forma negativa en las propiedades adhesivas de la misma. Después de analizar la variación del ángulo de contacto durante 21 días de envejecimiento sobre una muestra de PLA, se estudia la variación de las energías superficiales del mismo sustrato durante el mismo periodo de envejecimiento de 21 días.

Variación de la humectabilidad durante el proceso de envejecimiento. Estudio de energías superficiales.

Los valores de los ángulos de contacto en diferentes medios, permiten el cálculo mediante modelos matemáticos simples de las energías superficiales (γ_s) de las muestras analizadas. De este modo se pretende cuantificar la variación con el tiempo de este parámetro así como de sus componentes polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d), como medida de la pérdida de la hidrofiliidad de las superficies del PLA tratadas con plasma atmosférico por el efecto de envejecimiento, y que se observan en la Figura 2.

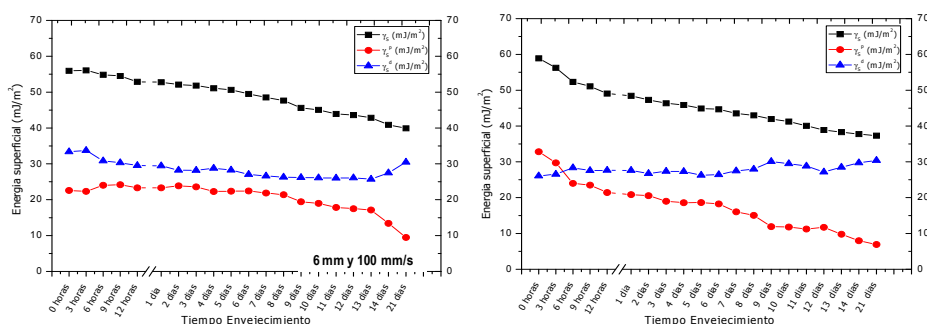


Figura 2. Variación de la energía superficial total (γ_s) y las contribuciones polares (γ_s^p) y dispersivas (γ_s^d) del sustrato de PLA a distintos tiempos de envejecimiento en una muestra tratada a una distancia tobera-sustrato de 6 mm y 10 mm y una velocidad de 100 mm/s.

El proceso de envejecimiento está íntimamente ligado a la inestabilidad de las especies polares generadas en la superficie tratada con plasma atmosférico, y es el resultado de las continuas reacciones químicas de los radicales libres generados en la superficie por el tratamiento de plasma con el oxígeno o la humedad ambiental, o por la libre rotación de los grupos polares hidrofílicos hacia el interior de la estructura del PLA, que reducen de esta manera la humectabilidad superficial. La mayor disminución de la energía superficial se produce en las primeras horas tras el tratamiento ya que las especies activadas son altamente inestables y tienden a situarse en estados energéticos más estables, lo que repercute en una pérdida de humectabilidad.

Estudio de la variación de las propiedades adhesivas del PLA durante el proceso de envejecimiento.

Se toman las condiciones más efectivas de baja distancia tobera-sustrato, 6 y 10 mm, con distintas velocidades de pasada para cada una: 100, 300 y 700 mm/s.

En estas condiciones del tratamiento de plasma atmosférico, se deja transcurrir el tiempo de envejecimiento, para posteriormente hacer la unión adhesiva que tras el tiempo óptimo de curado del adhesivo, se ensaya mediante cizalla en bloque. Los resultados obtenidos se resumen en la Figura 3.

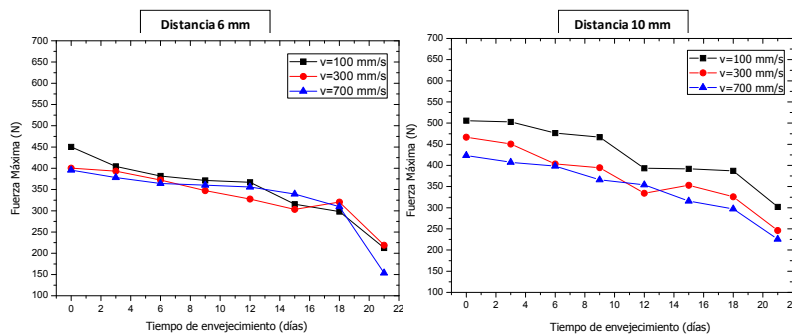


Figura 3. Gráfico comparativo de la variación de la fuerza máxima de cizalla en función del tiempo para muestras de PLA tratadas a una distancia tobera/sustrato de 6 mm y 10 mm y distintas velocidades de pasada.

Tras 21 días, la serie de 6 mm presentaba pérdidas en la fuerza máxima del 53%, 45% y 60% respecto a la muestra recién tratada, para velocidades de 100, 300 y 700 mm/s respectivamente. Mientras que la serie tratada a 10 mm, estas pérdidas son levemente inferiores: 40%, 47% y 47%, pero en valores de fuerza máxima superiores a la serie de 6 m para todos los tiempos de envejecimiento. Tras el ensayo de envejecimiento aunque hay una pérdida de adhesión debido a la pérdida de humectabilidad de la superficie del PLA por el efecto de recuperación hidrofóbica, esta continua siendo superior a la de la unión adhesiva de superficies de PLA sin tratamiento de plasma para todas las condiciones analizadas. A este respecto hay que destacar la mayor efectividad del tratamiento de plasma a distancias de 10 mm.

CONCLUSIONES

Se comprueba la existencia de una recuperación hidrofóbica, llegando a aumentar el ángulo de contacto del agua en un 80% en tan sólo 24 horas. Tras 21 días de envejecimiento el ángulo ha recuperado su valor, siendo prácticamente el mismo que el de la muestra sin tratar y las muestras tratadas pierden gran parte de la energía superficial obtenida tras el tratamiento de plasma atmosférico. En las condiciones de tratamiento de 10 mm y 100-300 mm/s se pierde alrededor del 40% de las propiedades adhesivas tras 21 días comparando con la muestra recién tratada. El tiempo óptimo de almacenamiento del sustrato en una aplicación de proceso industrial después de ser tratado con la tecnología de plasma atmosférico dependerá de las necesidades requeridas por el envase.

REFERENCIAS

- [1] Cui NY, Upadhyay DJ, Anderson CA, Meenan BJ, Brown NMD. Appl Surf Sci., 253, 3865-71 (2007).
- [2] Green MD, Guild FJ, Adams RD. Int J Adhes Adhes. 22, 81-902 (2002).
- [3] Jung YK, Kim TY, Park SJ, Lee SY. Biotechnol Bioeng., 105, 161-71 (2010).
- [4] Pascual M, Sanchis R, Sanchez L, Garcia D, Balart R. J Adhes Sci Technol., 22, 1425-42, (2008).

Materiales osteoconductores de base polimérica con refuerzos de hidroxiapatita

J. M. Ferri, V. Fombuena, D. García-Sanoguera, O. Fenollar, R. Balart.
Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV)
Plaza Ferrandiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Alicante (Spain)
e-mail: joferaz@upvnet.upv.es

RESUMEN

Actualmente los materiales con aplicación en biomedicina son objeto de un estudio más riguroso debido a una mayor exigencia, que no cumplen los materiales tradicionales. Éstos además de ser biocompatibles, mecánicamente resistentes, rígidos con cierta elasticidad, también deben ser biodegradables y/o bioabsorbibles por el medio fisiológico. Éstos deben ser también osteoinductores. Los composites base polimérica, en concreto las mezclas de PLA/HA presentan características muy prometedoras para la fabricación de fijaciones de uso en biomedicina. Por una parte tenemos una matriz biodegradable y bioresorbible (PLA) y un refuerzo bioactivo y con propiedades osteoconductoras (HA). El uso de estos composites evita segundas intervenciones quirúrgicas para retirar, una vez regenerado el hueso, las fijaciones o tornillos incorporados. En este trabajo se han caracterizado los composites fabricados, obteniendo sus características mecánicas, térmicas y morfológicas para obtener datos con los que diseñar piezas tal como fijaciones tipo tornillo necesarios en biomedicina para la reparación de roturas óseas.

INTRODUCCIÓN

Varios son los tipos de materiales desarrollados, desde varias décadas atrás, para su uso en implantes o fijaciones. Éstos como mínimo deben cumplir el requisito de biocompatibilidad aunque para determinadas reparaciones óseas es necesario que también sean biodegradables y bioresorbibles. Esta característica haría disminuir costes muy elevados que conllevan segundas intervenciones para la retirada de las prótesis o fijaciones de materiales que no sean bioabsorbidos por el cuerpo humano.

Entre los materiales sintetizados actualmente disponemos de los tipos metálicos, cerámicos, poliméricos y combinaciones de éstos [1]. Los materiales metálicos han sido objeto de la mayor parte de las investigaciones realizadas sobre todo las realizadas de Ti, siendo su aleación Ti6Al4V una de las más utilizadas comercialmente para este tipo de aplicaciones. Las aleaciones de CoCr, CoCrMo CoNiCrMo y Acero Inoxidable también son utilizadas para dicho fin. Estas aleaciones son biocompatibles pero, por si solas, no inducen a una regeneración del tejido óseo en las roturas óseas y se deben tratar superficialmente para mejorar la osteointegración. Algunos de los tratamientos utilizados y más extendidos para conseguir superficies bioactivas en implantes biocompatibles es mediante la incorporación superficial de péptidos. La metodología es muy laboriosa ya que necesita de una limpieza superficial, funcionalización, silanización y la posterior inserción de péptidos [2]. Éstos actúan de puntos de nucleación para el crecimiento óseo o anclaje celular, consiguiendo una diferenciación de osteoblastos frente a osteoplastos y logrando mayoritariamente buenos resultados de osteointegración. Este laborioso y costoso procedimiento es

necesario realizarlo para hacer posible la regeneración del tejido óseo y así evitar un posible rechazo de los implantes. No obstante, los casos por intoxicación producida por “metalosis” en el paciente es elevada.

Paralelamente los materiales cerámicos producidos a partir de fosfatos cálcicos (CaP) tipo Hidroxiapatita (HAP) también son buenos candidatos de uso en este ámbito. La HAP es el biocristal con mayor afinidad al hueso humano debido a su gran similitud química. Junto al colágeno, la HAP está presente en los huesos del cuerpo humano y por ello son materiales con un gran poder de sustitución del hueso [3] que no presentan síntomas de rechazo en el medio fisiológico. Por el contrario, sí presentan una alta fragilidad.

Actualmente se investiga en composites con propiedades mecánicas parecidas al hueso con menores densidades y costes que las que se obtienen con los metales y cerámicos. Algunas aplicaciones, concretamente las fijaciones y tornillos, deben ser biodegradables en el medio fisiológico y por tanto ser absorbidas, a la vez que crece tejido óseo sobre las roturas producidas en los huesos. Esta necesidad puede ser cubierta por materiales poliméricos biodegradables y/o resorbibles, muy económicos y con resistencias específicas elevadas. Asimismo su fácil y rápida procesabilidad hacen muy atractiva la inserción de éstos en la fabricación de este tipo de implantes o fijaciones. Otra ventaja de los materiales poliméricos es la facilidad de añadir a éstos refuerzos y/o componentes osteoconductores tipo HAP, CaCO_3 , etc, que rigidizan los implantes y a su vez, actúan de puntos de nucleación donde se inicia la regeneración del nuevo tejido óseo debido a una demostrada producción masiva de osteoblastos[4].

Algunos de estos polímeros pueden ser el ácido poliglicólico (PGA), polibutileno succinato (PBS), poliesteramidas (PEA) así como el ácido poliláctico (PLA) o la policaprolactona (PCL). El PLA es el más utilizado por el sector biomédico y es por ello que la presente propuesta de trabajo se va a centrar en la fabricación de materiales compuestos biomiméticos y biodegradables.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales y su fabricación

El ácido poliláctico (PLA) utilizado es un polímero biodegradable fabricado a partir de ácido láctico obtenido de productos agrícolas con alto contenido en almidón. El grado utilizado es el Ingeo™ Biopolymer 6201D, usado para la matriz fue suministrado por la empresa NatureWorks LLC. Sus propiedades físicas son una densidad de $1,24 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fluidez de 15-30 (g/10 min) a $210 \text{ }^\circ\text{C}$. Para aportarle la característica de material osteoconductor se le añadió distintos porcentajes de HAP de Sigma-Aldrich. El polímero y las partículas se introdujeron en un horno a 45°C durante 24 horas con el fin de eliminar la humedad contenida. Las mezclas realizadas fueron extruidas y posteriormente inyectadas para obtener las probetas de ensayo estandarizadas de cada una de las mezclas. Estas fueron; PLA, PLA/10HA, PLA/20HA y PLA/30HA.

Caracterización mecánica de los composites PLA/HA

Las propiedades mecánicas de los composites fabricados, así como el estudio de sus transiciones térmicas mediante TGA y DMA, se analizaron para evaluar el efecto de la HA sobre éstas. Las propiedades de tracción de los diferentes composites fueron medidas mediante una máquina de ensayos universal Ibertest ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) a temperatura ambiente, de acuerdo con las normas ISO

527-5 e ISO 178 respectivamente, con una célula de carga de 5 kN y una velocidad del cabezal de 10 mm/min. Los ensayos se realizaron a cinco muestras de cada tipo de composite registrándose los valores medios obtenidos. Los valores de dureza Shore D de los composites obtenidos se obtuvieron mediante un durómetro Shore D modelo 673-D (Instrumentos J. Bot S.A., Barcelona, España) según la norma UNE-EN ISO 868.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos mediante los ensayos de tracción, dureza e impacto Charpy se representan en las Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los composites PLA/HA

	E (Mpa)	Resistencia max. (Mpa)	Elongation (%)	Hardness Shore D	Impacto Charpy (KJ/m ²)
PLA	3594±34	45.3±0.8	6±0.7	73.9±0.5	30.9±0.8
PLA/10HA	4359±41	41.3±0.7	4±0.6	74.3±0.3	11.0±2.6
PLA/20HA	4623±49	36.8±0.5	3.2±0.8	77.6±0.6	8.4±3.1
PLA/30HA	4673±28	32.6±0.7	2.5±0.5	78.4±0.4	5.7±1.0

En la Tabla 1 se puede observar como incrementando la carga de HA aumenta el módulo de Young además de aumentar su efecto osteoconductor. Por el contrario el alargamiento y la resistencia máxima a la rotura disminuyen. Esto es debido a que el material se rigidiza y a que obtenemos muchos concentradores de tensiones por la adición de la carga. La absorción de energía por impacto Charpy también disminuye de forma muy acusada.

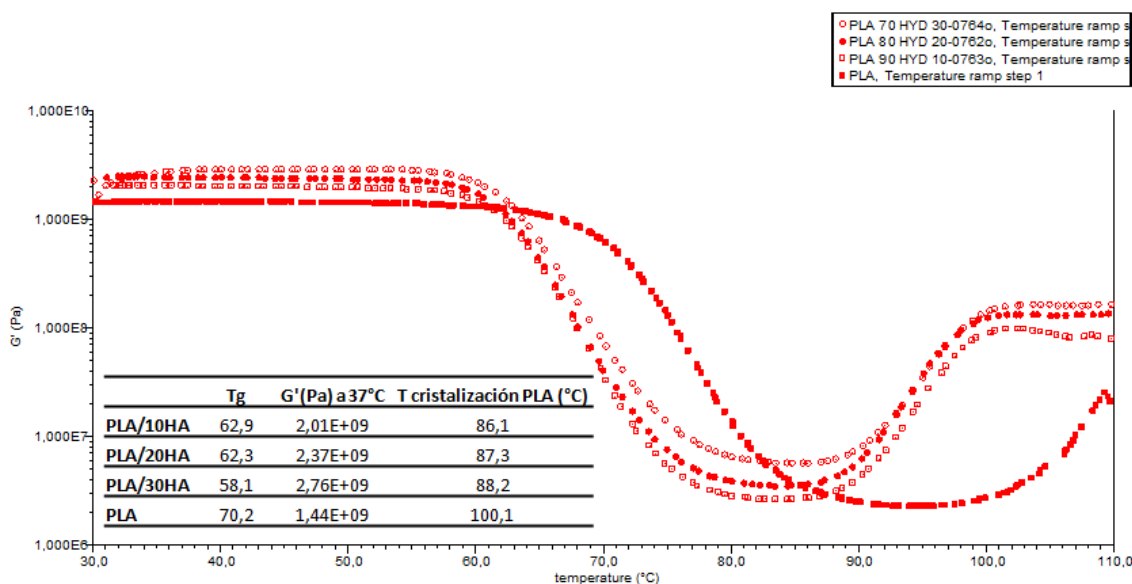


Figura 1. Análisis Dinámico-mecánico del PLA puro y los composites PLA/HA realizados.

En la Figura 1 se observa como la temperatura de transición vítrea (Tg) de los composites es entorno a 10°C inferior a la que se obtiene con el PLA puro. Esto pudiera ser debido a una menor cristalinidad que es inversamente proporcional al aumento de la carga de HA. También disminuye la temperatura de cristalización fría

(T_{cc}) debido a que la HA actúa como agente nucleante. Cuanto mayor es la carga de HA menor es la temperatura a la que comienza la cristalización del PLA. El módulo de almacenamiento (G') aumenta con la adición de HA. Para el composite PLA/30HA se obtiene un 92% más de G' .

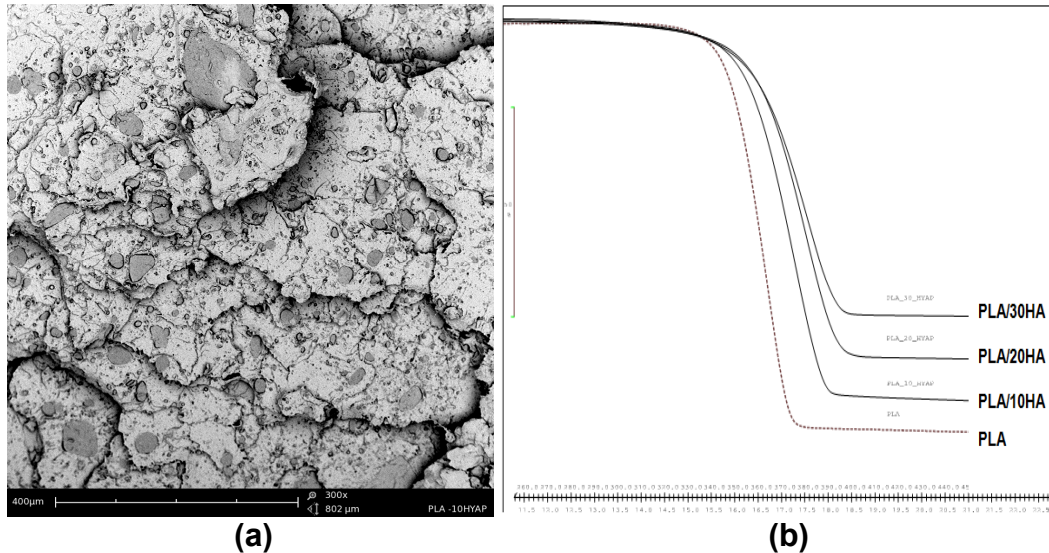


Figura 2. Micrografía SEM de PLA/10HA a 1000x del PLA (a) y TGA de los composites (b).

En la Figura 2 (a) se observa una rotura Charpy de la muestra PLA/10HA que muestra la dispersión de las partículas de HA. Se observa una rotura característica de un material rígido. Por otra parte, en (b) se observa las curvas TGA realizadas para los composites que muestran temperaturas de degradación mayores a las de PLA puro. Esto nos da a entender que las partículas de HA actúan como agente estabilizador.

CONCLUSIONES

En el presente estudio se ha conseguido fabricar composites osteoconductores de una forma fácil y económica. También se obtiene hasta un 92% más de módulo de almacenamiento (G') y se disminuye la deformación. Estas características mecánicas son mejoradas con el fin de diseñar posteriormente tornillos de interferencia con menor probabilidad de fallo. La HA actúa de estabilizador térmico retardando la degradación de los composites y actúa de agente nucleante de la cristalización fría del PLA, cristalizando a temperaturas más bajas. Mediante DMA se obtiene de forma más precisa la T_g de los composites.

REFERENCIAS

- [1] Witte F., Feyerabend F., Maier P., Fischer J., Störmer M., Blawert C., Dietzel W., Hort N. *Biomaterials*. 28, 2163-2174 (2007).
- [2] Paredes V., Salvagni E., Rodríguez-Castellón E., Manero J.M. Conferencia Plenaria. Simposio sobre adsorción, adsorbentes y sus aplicaciones. (2013).
- [3] Melero H., Fernández J., Guilemany J.M. *Biomecánica*. 19, 35-48, (2011).
- [4] Rizzi S.C., Heath D.J., Coombes A.G.A., Bock N., Textor M., Downes S. *Journal of biomedical Materials Research*. 55, 475-486, (2001).

Optimización de las condiciones de epoxidación y curado de resinas basadas en aceite de semilla de algodón.

A. Carbonell-Verdu, N. Montanes, V. Fombuena, L. Sánchez-Nacher,
R. Balart

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV)
Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Alicante (España)*

RESUMEN

En esta investigación se propone una metodología para obtener una resina termoestable a partir de aceite de semilla de algodón (ASA) mediante el proceso de epoxidación. La influencia del ratio de peróxido y tiempo de epoxidación, han sido seguidos mediante el índice de yodo y oxígeno. Se ha conseguido un rendimiento de más del 83%, frente a los valores teóricos, durante la epoxidación llevada a cabo con el mayor ratio de peróxido. El proceso de reticulación, de la mezcla en estado líquido del aceite epoxidado con mezclas de dos endurecedores (DDSA : MNA), ha sido seguido mediante el tiempo de gel y reometría oscilatoria para las temperaturas de 110 y 120°C.

INTRODUCCIÓN

La creciente preocupación por los problemas relacionados con el agotamiento de petróleo, han propiciado la aparición de materiales poliméricos derivados de recursos renovables. En el campo de las resinas termoestables, los avances importantes se han obtenido mediante el uso de aceites vegetales que se pueden transformar en las resinas, utilizando diferentes métodos de epoxidación [1]. En la última década, los diferentes procesos de epoxidación se han utilizado con éxito para obtener aceites vegetales epoxidados (EVOs), siendo el aceite de soja (SBO) y el aceite de linaza (LO) los más utilizados. También se ha experimentado con aceite de girasol [2], aceite de ricino [3] e incluso con el aceite de pescado [4]. Los aceites vegetales epoxidados se pueden reticular con diferentes compuestos. En este trabajo se han propuesto como agentes de curado "Dodecenylsuccinic anhydride" (DDSA) y "methyl nadic anhydride" (MNA). La rigidez definitiva de una resina curada no sólo depende de la rigidez de la molécula del agente de entrecruzamiento, sino también del número de grupos epóxidos del aceite. El objetivo principal de este trabajo es presentar los resultados obtenidos durante la epoxidación del ASA con peróxido de hidrógeno. En una segunda parte se ha estudiado el proceso de reticulación del ASA epoxidado con mezclas de ambos endurecedores (DDSA:MNA) en estado líquido, con el fin de encontrar los tiempos y temperaturas óptimos de curado.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

El perfil lipídico realizado al aceite de semilla de algodón indica un alto contenido de ácidos grasos, entre los cuales un 75% corresponde a ácidos grasos insaturados (oleico y linoleico) y un 25% a saturados (palmítico y esteárico).

El curado del ASAE fue llevado a cabo con dos endurecedores diferentes: por una parte, un anhídrido flexible, "Dodecenylsuccinic anhydride" (DDSA) con un peso equivalente de 268,39 g equiv⁻¹ y por otro lado un anhídrido rígido, "methyl nadic anhydride" (MNA) con un peso equivalente de 178,2 g equiv⁻¹, ambos suministrados por Sigma Aldrich. El iniciador utilizado ha sido glicerol y como acelerador de la reacción 1 methyl imidazole.

Epoxidación

La epoxidación se llevó a cabo en un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con una manta calefactora. Un termómetro se conectó a una primera boca para asegurar una temperatura constante durante la reacción. En el segundo cuello se conectó un condensador de reflujo y la restante se utilizó para introducir reactivos y garantizar una atmósfera inerte. El proceso de epoxidación ha sido llevado a cabo con peróxido de hidrógeno, ácido acético y ácido sulfúrico, a una temperatura constante de 70 °C durante 8 horas a diferentes ratios molares entre el peróxido y el aceite de semilla de algodón.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización de las condiciones de epoxidación

Inicialmente la epoxidación de aceite de semilla de algodón se llevó a cabo con diferentes ratios molares entre el peróxido y el aceite de semilla de algodón con el fin de optimizar la formulación para la epoxidación. La tabla 1 muestra los resultados para ratios 1,5 peróxido : 1 aceite y 3 peróxido : 1 aceite, observándose como al incrementar el ratio (peróxido : aceite) a 3 : 1 se obtienen valores más altos de oxígeno oxirano que con una relación molar de 1,5 : 1.

Tabla 1. Influencia del ratio peróxido: aceite en el índice de oxígeno oxirano e índice de yodo durante la epoxidación del aceite de semilla de algodón.

Tiempo Epoxidación (horas)	Índice Oxígeno Oxirano (%)		Índice de Yodo (g I ₂ /100g)	
	Ratio (1,5:1)	Ratio (3:1)	Ratio (1,5:1)	Ratio (3:1)
0	0	0	107	107
2	2,98	4,47	22,5	10,2
4	3,24	5,10	12,3	3,32
6	3,56	5,14	7,3	1,89
8	4,15	5,32	6,8	1,79

El índice teórico de oxígeno oxirano, calculado a partir de los valores medios de contenido de ácidos grasos en el ASA es de 6,4%. Como podemos ver en la Tabla 1, el oxígeno oxirano alcanza valores de 5,32 % tras 8 horas de epoxidación, con un ratio (peróxido : aceite) de 3 : 1, que representa un 83% de rendimiento de la reacción, teniendo en cuenta el criterio de oxígeno oxirano. Sin embargo, el índice de yodo inicial (107) se reduce hasta valores de 1,79 después de 8 h de tiempo de reacción, indicando una conversión del 98,3% de dobles enlaces en grupos epóxidos. Es importante tener en cuenta algunas reacciones paralelas que no contribuyen a un aumento del valor de oxígeno oxirano, pero sí a la reducción de los dobles enlaces; este hecho es el que conduce a la disparidad en los valores de conversión considerando diferentes criterios. La reacción se produce rápidamente en las primeras

dos horas, debido a la alta disponibilidad de dobles enlaces y prácticamente no existen cambios durante las 6 horas restantes.

Curado de aceite de semilla de algodón epoxidado con anhídridos

Mediante la combinación de los dos anhídridos propuestos, es posible conseguir un material con las propiedades deseadas, ya que MNA confiere rigidez y DDSA flexibilidad. Por esta razón, mezclas DDSA : MNA han sido probadas como sistemas de reticulación para el ASAE. El uso de los endurecedores utilizados necesita altas temperaturas de curado a fin de iniciar la reacción de curado. La Figura 1 muestra los valores de tiempo de gel para los procesos de curado isotérmicos con diferentes mezclas DDSA:MNA. Observando como al aumentar el % de DDSA el tiempo de gel disminuye y, como es lógico, a una temperatura mayor del ensayo (120°C), los tiempos de gel se reducen para todas las mezclas planteadas.

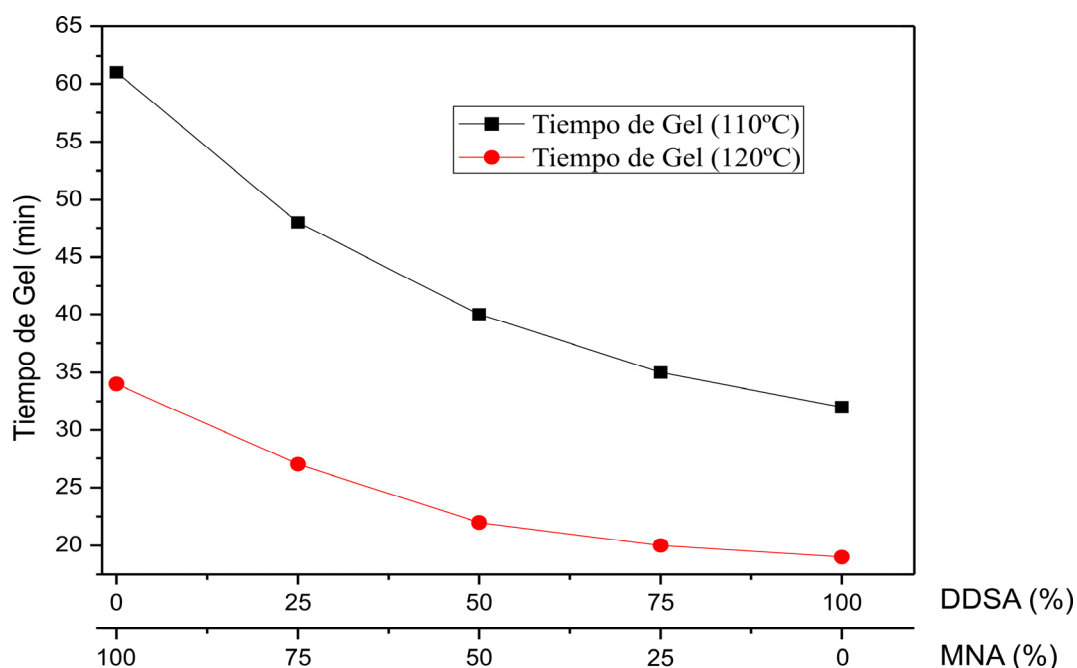


Figura 1. Tiempo de gel durante la reticulación de ASAE con diferentes mezclas DDSA:MNA.

La estimación del tiempo de curado del ASAE con las diferentes mezclas de los endurecedores DDSA:MNA se consiguió mediante reometría oscilatoria. Inicialmente, el ángulo de desfase está próximo a 90°, que corresponde a un comportamiento newtoniano líquido. Con la disminución del ángulo de desfase, la reacción de reticulación se produce, hasta alcanzar valores próximos a 0°, que son representativos del comportamiento típico de sólidos. Como podemos ver en la figura 2 para dos condiciones de curado isotérmicas diferentes (110°C y 120°C), el curado con DDSA empieza antes, si se compara con el endurecimiento con MNA. Esto está de acuerdo con los valores de tiempo de gel mostrados antes. La estructura química de MNA y DDSA juegan un papel clave en la velocidad de reacción de curado; la estructura del DDSA es más accesible para entrecruzar con los grupos epóxidos del ASAE que la del MNA. En cuanto al tiempo, para ambas temperaturas ensayadas, con 8000 segundos el ángulo de desfase es prácticamente nulo y con lo cual la resina se considera curada.

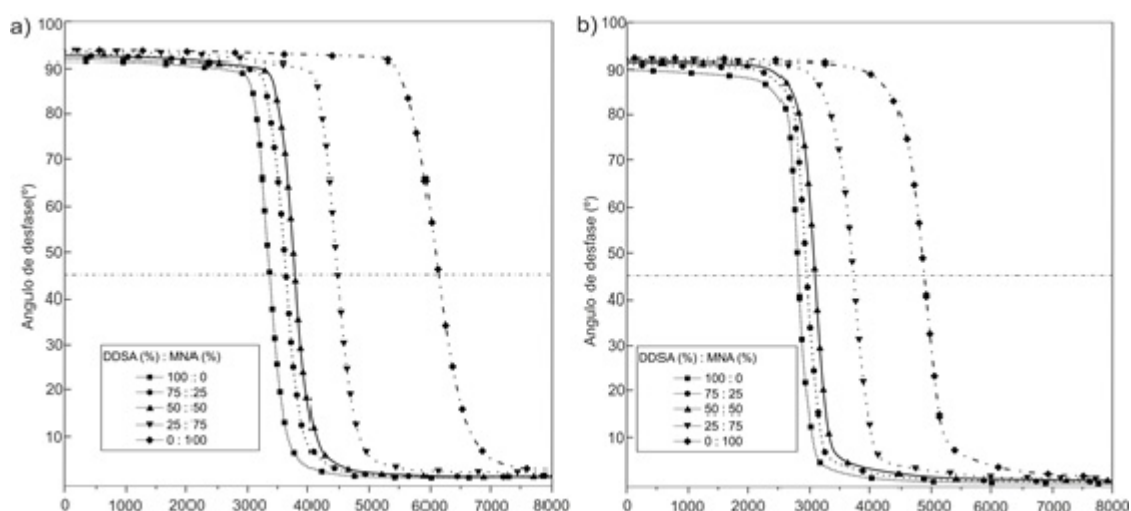


Figura 2. Comparativa de la evolución del ángulo de desfase (γ) en el curado del ASAE con mezclas de DDSA:MNA, obtenido por reometría a una temp. constante a) 110°C y b) 120°C.

CONCLUSIONES

Las resinas resultantes de la epoxidación del ASA pueden ofrecer alternativas atractivas sobre algunas resinas epoxi derivadas del petróleo. El rendimiento de la epoxidación del ASA con peróxido de hidrógeno aumenta con un ratio peróxido : aceite de 3 : 1, con un valor de oxígeno oxirano final de 5,32%.

Tanto los valores del tiempo de gel como del reómetro oscilante nos indican que el curado con DDSA es más rápido, debido a la propia estructura de este endurecedor, el cual proporciona un aumento más rápido de la reticulación. El tiempo y temperatura de curado óptimo, para las diferentes mezclas planteadas es de 3 horas y 110 °C.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Conselleria d'Educació, Cultura i Esport (Generalitat Valenciana) Ref: GV / 2014/008.

REFERENCIAS

- [1] Espinoza-Perez, J. D., Nerenz, B. A., Haagenson, D. M., Chen, Z., Ulven, C. A., Wiesenborn, D. P., Comparison of Curing Agents for Epoxidized Vegetable Oils Applied to Composites. *Polymer Composites*, 32, 1806-1816 (2011).
- [2] Benaniba, M. T., Belhaneche-Bensemra, N., Gelbard, G., Epoxidation of sunflower oil with peroxyacetic acid in presence of ion exchange resin by various processes. *Energy Education Science and Technology*, 21, 71-82 (2008).
- [3] Sinadinovic-Fiser, S., Jankovic, M., Borota, O., Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. *Chemical Engineering and Processing*, 62, 106-113 (2012).
- [4] Marks, D. W., Larock, R. C., The conjugation and epoxidation of fish oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 79, 65-68 (2002).

Estimación de parámetros en modelos de simulación de cultivos

C. Sánchez de Oleo⁽¹⁾, C. Jaramillo⁽²⁾, A. Lidón⁽³⁾, D. Ginestar⁽⁴⁾, C. Ramos⁽⁵⁾

*(1) Escuela de Física, Laboratorio de Investigación en Matemática Aplicada
Universidad Autónoma de Santo Domingo, San Juan de la Manguana, República Dominicana*

*(2) Dpto. Producción Vegetal
Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022Valencia*

*(3) Instituto Universitario de Ingeniería del Agua y del Medio Ambiente,
Universitat Politècnica de València
e-mail: alidon@qim.upv.es*

*(4) Instituto de Matemática Multidisciplinar,
Universitat Politècnica de València*

*(5) Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias
Carretera Moncada-Náquera km 4.5, 46113 Moncada (Valencia)*

RESUMEN

Se propone el uso de los índices de sensibilidad para el desarrollo de una metodología de calibración de dos modelos de simulación del transporte de agua y nitrógeno en el suelo, utilizando los datos medidos en un cultivo de coliflor. También se evalúa la capacidad de predicción de los modelos calibrados con datos de un segundo cultivo.

INTRODUCCIÓN

La mejora en la eficiencia de algunas prácticas agrícolas como el riego y la fertilización, con el objeto de reducir algunos de los problemas ambientales que éstas producen, se puede abordar mediante el uso de modelos de simulación de cultivos [1,2]. Estos modelos representan situaciones reales que comprenden procesos complejos que ocurren en el sistema suelo-planta mediante modelos matemáticos que requieren del conocimiento de un gran número de parámetros y variables de entrada que, en muchos casos, son difíciles de obtener. Algunos de estos parámetros pueden ser obtenidos de estudios previos, pero, en general, es necesario calibrar los modelos a partir de medidas experimentales. Estas medidas no siempre se pueden hacer en continuo y son costosas y difíciles de obtener a partir de experimentos de campo. Además, debido al elevado número de parámetros de estos modelos y el reducido número de medidas disponibles, puede ocurrir que los modelos de simulación tengan el problema conocido como sobreparametrización y sobreajuste de los datos [3]. Por ello, es conveniente seleccionar aquellos parámetros del modelo que más afectan a los procesos que se quieren estudiar, y utilizarlos en la calibración. El objetivo de este trabajo consiste en utilizar un análisis de sensibilidad para seleccionar los parámetros más importantes de dos modelos de simulación del transporte de agua y nitrógeno en el suelo que se han aplicado en el estudio de un cultivo de coliflor, y evaluar la capacidad predictiva de estos modelos para su posible uso como herramienta de asesoramiento a los agricultores.

MATERIAL Y MÉTODOS

Descripción del ensayo

Los datos utilizados para calibrar los dos modelos se obtuvieron de un experimento llevado a cabo en dos plantaciones comerciales de coliflor en Paterna (Valencia). El suelo es profundo sin piedras, de textura franco arcillosa en las dos primeras capas (0-15 cm y 15-30 cm) y arcillo-limosa en la tercera capa considerada en el ensayo (30-45 cm). La materia orgánica variaba entre 35 g kg^{-1} en la capa superficial y 16 g kg^{-1} en las capas más profundas. La densidad aparente del suelo osciló entre 1128 kg m^{-3} en la primera capa y 1600 kg m^{-3} en la tercera capa. Se realizaron dos cultivos de coliflor, el primero de septiembre de 2012 a febrero de 2013, y el segundo de septiembre de 2013 a febrero de 2014. El riego fue por surcos y la lámina de agua aplicada fue medida en cada riego. La lluvia se registró en una estación meteorológica situada cerca de las parcelas. En cada parcela se tomaron muestras de suelo a tres profundidades con una periodicidad de 15-21 días, dependiendo de la época, y se prolongaron hasta el inicio del siguiente cultivo. En cada muestra se determinó la humedad del suelo mediante secado del suelo a 105°C y el contenido de nitrógeno mineral (amonio y nitrato) mediante extracción con KCl 2M y posterior determinación colorimétrica mediante un sistema de inyección de flujo [4].

Modelos de simulación

Para simular la dinámica de agua y nitrógeno en el suelo se utilizaron dos modelos diferentes implementados en los códigos LEACHM y EU-Rotate_N. El modelo del código LEACHM [5] describe el régimen de agua y transporte de solutos en suelos no saturados o parcialmente saturados. La dinámica del agua se obtiene de la resolución de la ecuación de Richards y de las ecuaciones de Campbell para establecer las relaciones entre la humedad, el potencial matricial y la conductividad hidráulica del suelo, y el transporte de solutos mediante la ecuación de convección-dispersión. El código EU-Rotate_N [6] consiste en un conjunto de módulos que simulan el crecimiento de las plantas, la dinámica del nitrógeno y del agua en el suelo. Para describir la dinámica del agua se utiliza un modelo compartimental de tipo “tipping bucket”, y el ciclo de nitrógeno contempla diferentes compartimentos de nitrógeno mineral y orgánicos y las transformaciones más importantes del ciclo.

Metodología de calibración

Para reducir el número de parámetros a calibrar en cada uno de los modelos se ha tomado como referencia las medidas experimentales de humedad volumétrica y el contenido de nitrato en cada una de las capas de suelo consideradas, y se ha construido una función que mide el error de la predicción con respecto a las medidas experimentales. Utilizando este valor del error se ha hecho un análisis de sensibilidad global de los parámetros de ambos modelos, determinando aquellos que más influyen en la variabilidad del error. Para ello se han utilizado los métodos LH-OAT [7] y FAST [8]. La calibración se lleva a cabo obteniendo los valores de los parámetros que hacen mínima la función de error mediante el método simplex de Nelder-Mead [9], utilizando los datos experimentales del primer año del ensayo. La capacidad predictiva de ambos modelos se evalúa utilizando los datos experimentales del segundo año del ensayo. En primer lugar, se calibran los parámetros hidráulicos de los modelos y, posteriormente, los parámetros del nitrógeno. La bondad del proceso se ha medido utilizando los estadísticos diferencia media, RMSE, NRMSE y coeficiente de correlación de la regresión de los valores medidos frente a los predichos por el modelo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha realizado el análisis de sensibilidad contemplando nueve parámetros hidráulicos tanto para el código LEACHM como para EU-Rotate_N. Los dos métodos de sensibilidad utilizados han dado como resultado que son tres los parámetros más importantes en cada modelo. Tras la calibración de dichos parámetros se ha obtenido la lámina de agua en el perfil del suelo para el primer y segundo año del ensayo, que se muestra en la Figura 1. Los estadísticos asociados al error en el ajuste y la predicción de la lámina de agua en el perfil de suelo se muestran en la Tabla 1. Un análisis similar se ha realizado para el contenido de nitrato en el suelo, considerando en este caso trece parámetros relacionados con los diferentes procesos del ciclo del nitrógeno en el suelo, y calibrando los seis más influyentes. Los resultados obtenidos de la evolución del nitrato en el suelo se muestran en la Figura 2. Y los estadísticos asociados al error del ajuste y la predicción se recogen en la Tabla 2.

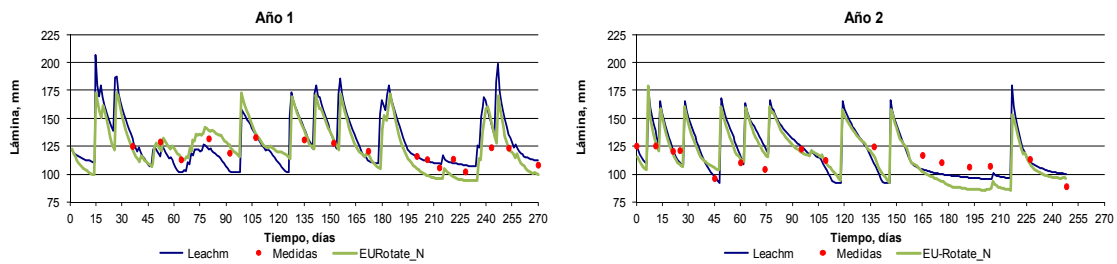


Figura 1. Evolución de la lámina de agua en el perfil de suelo medida y simulada por ambos modelos en el primer y segundo año del ensayo.

Tabla 1. Valores de los estadísticos para la lámina de agua en el perfil de suelo.

Estadístico	Ajuste (año 1)		Predicción (año 2)	
	Leachm	EURotate_N	Leachm	EURotate_N
Mean difer.	-0.54	1.24	-0.36	3.17
RMSE	9.89	9.75	9.89	8.15
NRMSE	0.08	0.08	0.09	0.07
r	0.69	0.88	0.58	0.59

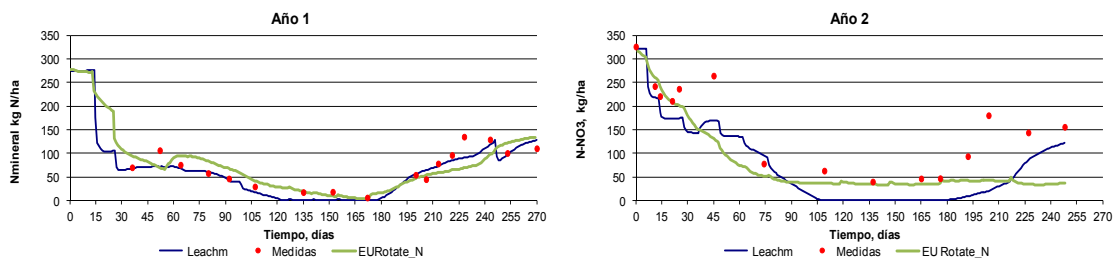


Figura 2. Evolución del contenido de nitrato en el perfil de suelo medido y simulado por ambos modelos en el primer y segundo año del ensayo.

Tabla 2. Valores de los estadísticos para el contenido de nitrato en el perfil de suelo.

Estadístico	Ajuste (año 1)		Predicción (año 2)	
	Leachm	EURotate_N	Leachm	EURotate_N
Mean difer.	7.44	2.17	54.37	44.29
RMSE	16.93	26.43	66.93	69.96
NRMSE	0.25	0.38	0.47	0.49
r	0.92	0.75	0.88	0.79

CONCLUSIONES

Se ha propuesto una metodología para la calibración de dos modelos de transporte de agua y nitrógeno en el suelo para un cultivo de coliflor, que hace uso de índices de sensibilidad asociados al error cuadrático medio de la humedad y el contenido de nitrato del suelo medidos y predichos por los dos modelos. Los dos métodos de sensibilidad han dado como resultado los mismos parámetros dominantes en el módulo del agua, no siendo así en el módulo del nitrógeno. No obstante, la calibración de los modelos obtenida ha permitido predecir con una precisión razonable el contenido de agua en el suelo y la cantidad de nitrógeno mineral en el suelo durante la época de cultivo. Tras el cultivo y el enterrado de residuos, los modelos infraestiman la cantidad de nitrógeno.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado parcialmente por el Ministerio de Economía y Competitividad mediante el proyecto INIA-RTA 2011–00136-C04-01.

REFERENCIAS

- [1] Cannavo P., Recous S., Parnaudeau V., Reau R. *Advances in Agronomy* 97,131–174. (2008).
- [2] Makowski D., Hillier J., Wallach B., Andrieu B., Jeuffroy M.H. Parameter estimation for crop models. In: D. Wallach et al. (eds.): *Working with dynamic crop models*. Amsterdam. Elsevier, 101–149 (2006).
- [3] Kersebaum K.C., Hecker J.M., Mirschel W., Wegehenkel M. Modelling water and nutrient dynamics in soil–crop systems: a comparison of simulation models applied on common data sets. In: Kersebaum, K.C., Hecker, J.M., Mirschel, W., Wegehenkel, M. (Eds.), *Modelling Water and Nutrient Dynamics in Soil–Crop Systems*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, pp. 1–17. (2007).
- [4] Tecator Application Note. Note 5226 (1984).
- [5] Wagenet R.J., Hutson J.L. LEACHM: Leaching Estimation and Chemistry Model: A Process Based Model of Water and Solute Movement, Transformations, Plant Uptake and Chemical Reactions in the Unsaturated Zone. Ver. 2. Water Resour. Inst. Cornell University, Ithaca, New York. (1989).
- [6] Rahn C., Zhang K., Lillywhite R., Ramos C., Doltra J., De Paz J. M., Riley H., Fink M., Nendel C., Thorup Kristensen K., Pedersen A., Piro F., Venezia A., Firth C., Schmutz U., Rayns F., Strohmeyer K.. *European Journal of Horticultural Science*, 75, 20-32 (2010).
- [7] Jung Y.W., Oh D.S., Kim M., Park J.W. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 87, 261–275 (2010).
- [8] Cannavó F. *Computers & Geosciences*, 44, 52–59 (2012).
- [9] Lagarias J.C., Reeds J.A., Wright M.H., Wright P.E. *SIAM Journal of Optimization* 9,112-147 (1998).

Métodos para el análisis de sensibilidad de transitorios termohidráulicos

S. Carlos⁽¹⁾, D. Ginestar⁽²⁾, S. Martorell⁽¹⁾,

(1) Departament d'Enginyeria Química i Nuclear,

(2) Departament de Matemàtica Aplicada

Universitat Politècnica de València Camí de Vera s/n, València, (València)

e-mail: scarlos@iqn.upv.es

RESUMEN

La seguridad en las centrales nucleares se evalúa mediante el uso de códigos de simulación que proporcionan una respuesta de la planta ante determinadas situaciones. Dichos códigos necesitan una serie de parámetros que, en muchos casos, son inciertos o no se conocen y cuyo valor puede afectar a la respuesta simulada por el código y, por tanto, a la seguridad de la planta. Además, los parámetros más influyentes no son los mismos para cualquier situación de la planta. Por tanto, para poder asegurar que la respuesta del código es válida es necesario realizar un estudio de sensibilidad de los parámetros más influyentes en cada caso, considerando el elevado coste computacional de las simulaciones. En este trabajo, se exploran tres métodos estadísticos para realizar un estudio de sensibilidad de un transitorio termohidráulico: El método de Efectos elementales de Morris, en método PRCC (Partial Rank Correlation Coefficients) y el método FAST (Extended Fourier Amplitude Sensitivity Test).

INTRODUCCIÓN

Para estudiar la seguridad en las centrales nucleares se utilizan códigos de simulación termohidráulica que predicen la evolución de la planta en una determinada secuencia accidental. RELAP5 es uno de los códigos más utilizados para el análisis de reactores de agua a presión [1]. En el fichero de entrada de estos códigos aparecen numerosos parámetros que en algunos casos son inciertos o desconocidos, y pueden afectar a la respuesta del mismo. Así, es interesante realizar un análisis de sensibilidad para determinar los parámetros que más afectan a la respuesta del código.

Supondremos que la respuesta del código, y , se puede representar mediante una función

$$y = f(x_1, \dots, x_k), \quad (1)$$

donde x_i , con i variando de 1 hasta k son los parámetros de entrada al código, que constituye un modelo computacional.

MÉTODOS ESTADÍSTICOS DE ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Se han propuesto distintos métodos para el análisis de sensibilidad de modelos computacionales que pueden realizar un análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo local o global [2]. En este trabajo se estudian tres métodos de sensibilidad cuyo coste computacional es moderado.

Método PRCC.

En el método PRCC se tienen un conjunto de N de salidas del código $y=(y_1...y_N)$ generadas por las entradas $(x_{11}, \dots, x_{1K}) \dots (x_{N1}, \dots, x_{NK})$. Dadas estas salidas se ordenan y se asigna un rango, 1 al valor más alto, y un rango N al valor más bajo, y el valor $R(y_i)$ es el rango asignado al valor del i -ésimo. Las observaciones se reemplazan por su rango y se realiza un análisis de regresión por mínimos cuadrados. Los valores absolutos de los coeficientes de la regresión son la medida de importancia de cada una de los parámetros de entrada sobre la salida.

Método de Morris

El método de los efectos elementales de Morris es recomendable si se tiene un número elevado de parámetros y/o el modelo tiene un elevado coste computacional. Este método calcula para cada uno de los parámetros el "Efecto elemental" definido por:

$$d(x_i) = \frac{y(x_{i2} \dots x_{i1} + \Delta \dots x_{iK})}{\Delta}, \text{ donde } \Delta = \frac{P}{2(p-1)}, \quad (2)$$

siendo p el número de niveles seleccionado en cada parámetro. Con las trayectorias definidas se genera una muestra de salidas que sirven como estadística básica para construir los indicadores de sensibilidad. Se calcula la media (μ), la media de los valores absolutos (μ^*) y la desviación típica (σ).

Método FAST

El método FAST se basa en el estudio de la varianza de la salida del modelo y cuantifica la contribución individual de cada parámetro a dicha varianza. El método se basa en la inspección del espacio de parámetros utilizando curvas de búsqueda definidas por:

$$x_i(s) = G_i(\text{sen}(w_i s)), \quad (3)$$

donde w_i son frecuencias características asociadas a cada parámetro de entrada x_i . Este método permite calcular los índices de sensibilidad de primer orden S_i , y los índices totales, S_{Ti} haciendo uso de las series de Fourier [2].

CASO DE ESTUDIO

Para la analizar la viabilidad del uso de los métodos de sensibilidad estadísticos en transitorios termohidráulicos, se ha escogido un experimento de secado de núcleo realizado en la instalación del Royal Institute of Technology (RIT) [3], y se ha construido el modelo para RELAP5, mostrado en la Figura 1. El experimento consiste en obtener el perfil de temperatura axial de la zona calentada bajo unas determinadas condiciones de potencia, presión y caudal másico. La Figura 1 también muestra el perfil axial de temperatura a los 18 s de transitorio. Se observa que existe un máximo de temperatura que puede variar si alguna de las condiciones del experimento cambia.

Para la realizar el análisis de sensibilidad se han elegido los parámetros expuestos en la Tabla 1, junto con su rango de variación y como variable de salida se ha estudiado la temperatura máxima alcanzada en el perfil a los 18 s.

RESULTADOS

La Figura 2 muestra los resultados obtenidos con 500 ejecuciones del código y aplicando el método PRCC. En la Figura se observa que la variable que más influye en la temperatura máxima alcanzada es la V1, que corresponde con la presión a la entrada de la zona calentada. El índice correspondiente a esta variable tiene un valor de 0.932 mientras que las otras variables tienen una importancia mucho menor.

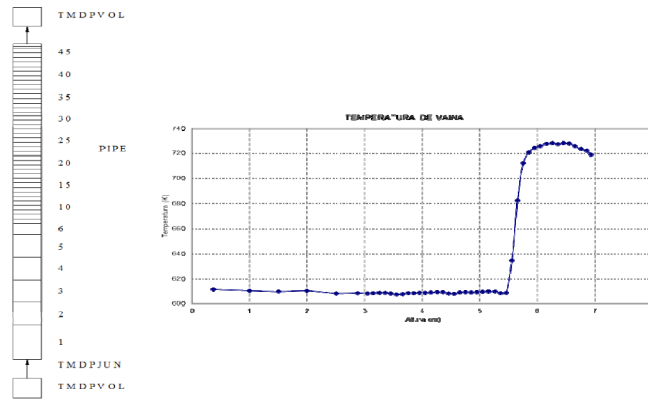


Figura 1. Modelo de la Instalación y perfil axial de temperatura.

Tabla 1. Variables seleccionadas en el estudio de sensibilidad

V1	$P_e \in [11.46, 14.01]$	Presión en la entrada (MPa)
V2	$\Delta P \in [0.001, 0.1]$	Incremento presión entrada salida (MPa)
V3	$m \in [0.25425, 0.31075]$	Flujo másico entrada (kg/s)
V4	$Pow \in [21.443, 26.208]$	Potencia lineal (kW/m)
V5	$k \in [10.80, 13.20]$	Conductividad térmica bajas temperaturas (W/mK)
V6	$k \in [84.06, 102.74]$	Conductividad térmica altas temperaturas (W/mK)
V7	$K_{loss} \in [0.09, 0.11]$	Pérdidas de carga

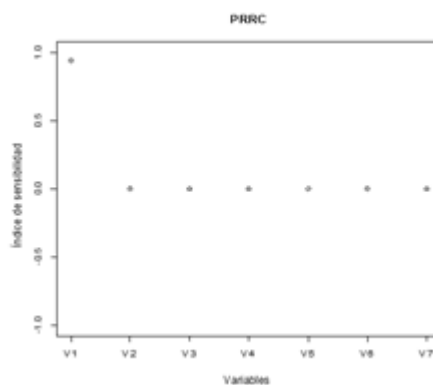


Figura 2. Resultados del método PRCC.

Los resultados obtenidos con el Método de Morris para 240 ejecuciones se muestran en la Figura 3(a). Se aprecia que la variable más importante es también la V1, con un valor de μ^* de 487.275 y de σ de 1238.377. La segunda variable en importancia es la V4, que corresponde con la potencia lineal. Estos resultados son coherentes con los obtenidos mediante el método FAST con un total de 700 ejecuciones del código,

expuestos en la Figura 3(b). En ellos se observa que la variable que más influye es la presión a la entrada para la que se obtiene un valor del índice de primer orden de 0.890 y un índice total de 0.976. La segunda variable identificada como más importante es también la potencia lineal.

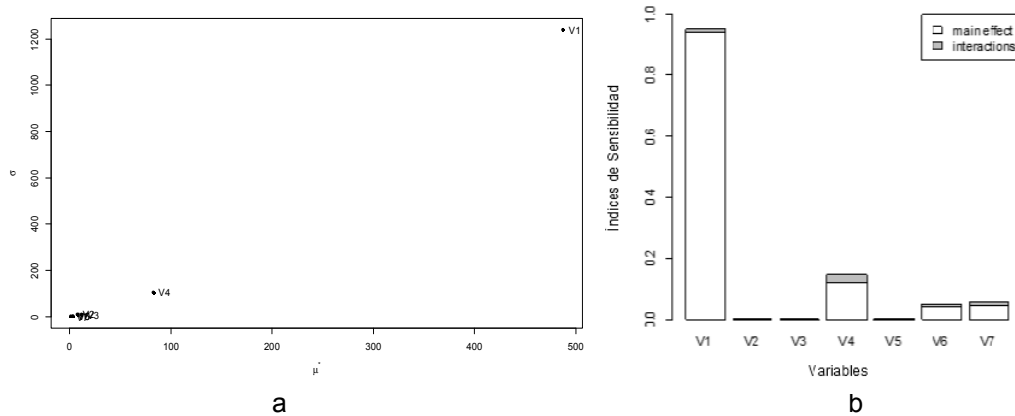


Figura 3. Resultados del método MORRIS y FAST.

CONCLUSIONES

Se han utilizado tres métodos estadísticos para realizar un análisis de sensibilidad de un modelo termohidráulico, y todos ellos han identificado la presión a la entrada como el parámetro más influyente sobre la temperatura máxima alcanzada. Sin embargo, el método PRCC no proporciona información sobre los otros parámetros ni sus interacciones. Los métodos Morris y FAST cuantifican la importancia de cada variable. Sin embargo requieren un número mayor de ejecuciones lo cual es una limitación puesto que el tiempo de cálculo es mayor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Consejo de Seguridad Nuclear la financiación recibida a través del Acuerdo Específico de Colaboración CSN/UPV: Proyecto Masa SIN/4078/2013/640, dentro del cual se ha desarrollado este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Idaho National Engineering Laboratory. "RELAP5/MOD3 code manual Volume II: User's guide and input requirements" NUREG/CR-5535, Vol II, (1995).
- [2] Scott, E.; Saltelli, A., Chan K. Sensitivity analysis. John Wiley & Sons, Chichester. (2000)
- [3] Nilsson L. Assessment of RELAP5/MOD3 against twenty-five post-dryout experiments performed at the Royal Institute of Technology. NUREG/IA-0094. (1993)

Uso de la salmuera de aceituna para el espesado de fangos

V.G. Lo Iacono-Ferreira, J. Lora-García, María-Fernanda López-Pérez, A. Abad,
A. Valor, J.I. Torregrosa-López

*Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM)
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: valoia@epsa.upv.es*

RESUMEN

En este trabajo se ha investigado la tecnología de membranas en proceso de osmosis directa para el espesado de fangos. Una solución de arrastre novedosa permitió concentrar los fangos. Se empleó como solución de arrastre la salmuera de aceitunas rellenas fue empleada como solución de alimentación con éxito obteniendo flujos de agua de $9.0 \text{ L}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$. Además, se llevaron a cabo distintos estudios para caracterizar el proceso. Como resultado, se encontró que el ensuciamiento de la cara activa de la membrana tiene una elevada influencia en la caída del flux.

INTRODUCCIÓN

El proceso de fangos activos es el método más utilizado para el tratamiento de aguas residuales municipales. En una planta de tratamiento de aguas residuales (EDAR) es necesario el espesado de fangos con el fin de reducir el volumen anual de fangos activos y, así, el coste de operación [1]. Los tratamientos de espesado convencionales que se realizan a través de procesos de sedimentación tienen un campo de acción limitado [2], y por ello la tecnología de membranas ha sido propuesta como una alternativa dada su elevada eficiencia y bajo coste [3].

La osmosis directa (OD) puede convertirse en una alternativa a los procesos convencionales. La OD se define como el movimiento neto de agua a través de una membrana semipermeable impulsado por un gradiente de presión, presión osmótica. La principal ventaja del uso de la OD en el tratamiento de aguas viene dada por el bajo consumo energético ya que no es necesaria la aplicación de presión externa. Su eficiencia viene dada por el alto nivel de rechazo de contaminantes y por ser menos susceptible a la suciedad que los procesos de membrana impulsados por presión.

Al igual que en el proceso natural de osmosis, la OD requiere de dos soluciones con diferente potencial químico para promover el flujo del solvente a través de la membrana. La solución de alimentación (FS, del inglés *Feed Solution*) es comúnmente la solución con bajo potencial químico mientras que la solución con el potencial químico alto es denominada solución de arrastre (DS, del inglés *Draw Solution*) y debe tener una presión osmótica elevada. Además, la DS debe ser fácil de recuperar, tener un bajo coste y no ser tóxica.

La salmuera proveniente de procesos industriales es un subproducto con problemas para su reutilización y gestión como residuo. Sin embargo, puede ser una buena DS en procesos de OD. El objetivo de este trabajo es explorar la posibilidad de aplicar un tratamiento de OD utilizando salmuera proveniente de la producción de olivas rellenas de anchoas como DS para espesar fangos.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Se utilizaron dos membranas planas de triacetato de celulosa (CTA) de HTI OsMem. Esta membrana tiene un rechazo de sales del 99% según su fabricante. El montaje utilizado ha sido un sistema tradicional de OD. Se preparó una DS sintética de cloruro de sodio (NaCl) en agua desionizada (DI) con una concentración de $68\pm 1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ simulando una disolución típica de salmuera industrial. Además, se utilizó salmuera de olivas rellenas provenientes de una industria con una conductividad de $110\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ aproximadamente. Para completar los ensayos, se utilizaron fangos provenientes de un proceso de sedimentación por gravedad de una EDAR de la Comunidad Valenciana (España) con una concentración de sólidos en suspensión de $22\text{-}25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. En primer lugar se estudió el efecto de la recirculación de flujo o flux. Para ello se utilizaron las dos DS disponibles. Posteriormente se estudió la permeabilidad de la membrana (34 cm^2) para caracterizar la misma frente a las DS utilizando una planta piloto. Se utilizó una tarjeta de adquisición de datos y LABVIEW® (National Instruments, USA) en los ensayos y MATLAB® (Mathworks) para el tratamiento de datos.

Finalmente, se llevaron a cabo los experimentos de espesado utilizando tanques con capacidad de 10 litros. La celda de OD, con un área efectiva de 132 cm^2 fue sumergida en el recipiente de fangos. Se puso especial atención en que las dimensiones elegidas de la celda permitieran evitar el bloque del flux por fangos. También se estudiaron posibles efectos por disolución debido a la variación en el área efectiva del sistema. El flujo cruzado de la DS se fijó en $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. En ambos montajes, la capa activa de la membrana fue conectada a la FS con el fin de obtener una mayor estabilidad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del flujo de recirculación en el flux del agua

Se llevaron a cabo diferentes estudios utilizando agua DI como FS y una solución de NaCl ($68.81\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) como DS. Se utilizaron flujos de recirculación de $0.4\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $0.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ y $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Como resultado, el flux permanece constante alrededor de $5.7\pm 0.5\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ y con tendencias similares en todos los ensayos mostrando un efecto de flujo cruzado muy bajo. Sin embargo, cuando se utilizó la salmuera industrial como DS, el caudal de recirculación mostró un efecto significativo en el flux. El flux cayó entorno al 35% cuando el flujo cruzado pasó de $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ a $0.4\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La salmuera tiene un alto contenido de sales (17%), una cantidad considerable de sólidos y varios compuestos orgánicos que puede haber incrementado el ensuciamiento a niveles bajos de recirculación.

Caracterización de la salmuera como solución de arrastre (DS)

La elección de la DS es un aspecto clave para obtener un proceso de OD sostenible y eficiente. Con el fin de caracterizar esta DS alternativa, se llevaron a cabo ensayos de permeabilidad. Como referencia, se utilizó una DS típica, una disolución de NaCl 1.2 M con una presión osmótica absoluta de 50 atm . La concentración de la solución fue calculada para obtener una conductividad similar a salmuera industrial, $109\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

La Figura 1 muestra las diferencias del flux en función de la DS utilizando agua DI como FS. El flux estable para la disolución de NaCl fue de $10\pm 0.4\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ y para la

salmuera industrial fue de $8.8 \pm 0.5 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$. A pesar de las diferencias, el potencial de la salmuera como DS puede considerarse satisfactorio para un proceso a escala industrial.

La solución de salmuera de las olivas rellenas de anchoas utilizada tiene un elevado contenido de sólidos en suspensión ($\text{TSS} = 4400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Estos sólidos en suspensión pueden interferir con el proceso de OD; por ello, se utiliza una fracción de salmuera filtrada mediante un proceso de ultrafiltración a 100kPa. Los resultados indican que no hay variaciones significativas tras haber filtrado la salmuera mostrando un comportamiento similar ($8.6 \pm 0.5 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) para el tiempo de operación empleado. El flujo cruzado se mantuvo a $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ para prevenir el fouling sobre la membrana.

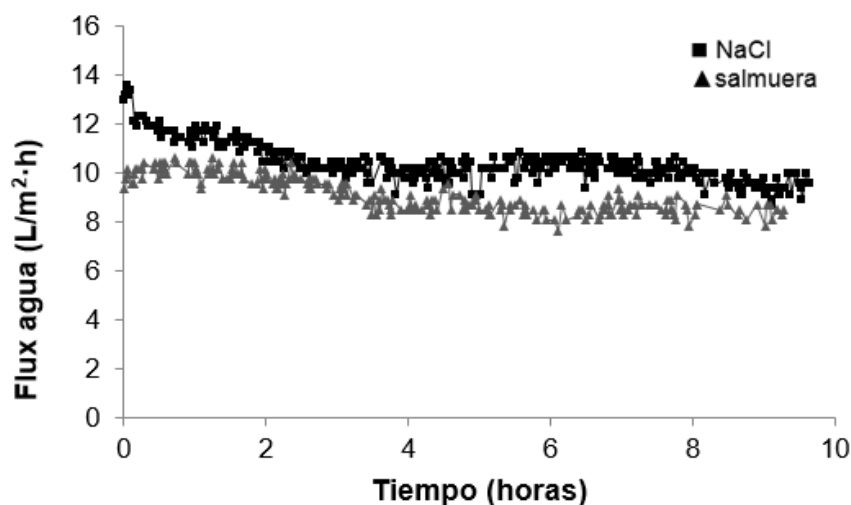


Figura 1. Flux de agua para dos DS utilizando agua des ionizada como FS.

Disminución del Flux durante el proceso de espesado de fangos

Los experimentos de espesado de fangos se llevaron a cabo sumergiendo el módulo de la membrana ($\text{área} = 0.013 \text{ m}^2$) en el tanque de fangos. En este tanque, la concentración de sólidos en suspensión TSS era de $23 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ simulando el flujo de entrada al sedimentador por gravedad de la EDAR. En este caso, solo la DS circulaba de forma tangencial a la superficie de la membrana con un ratio de $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. El modo de operación para la FS fue diseñado para simular la sedimentación por gravedad. Se observó un decrecimiento del flux del agua cuando se utilizó agua DI como FS. Pero, al reestablecer la presión osmótica mediante la adición de NaCl, se recuperó el flux inicial se ($8.0 \pm 0.5 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$). Al utilizar fangos como FS, se observó una rápida disminución del flux. La Figura 2 muestra el flux en ciclos sucesivos. Para reducir el efecto de dilución de la OD, la concentración de la DS se mantuvo constante a 1.2M en todos los experimentos a pesar de que los resultados indican un alto grado de ensuciamiento que produce una bajada del flux a corto plazo. La membrana se limpió con agua DI (2 min) en cada ciclo. Las fases de limpieza aparecen marcados con un número en la Figura 2. Los resultados muestran que la limpieza no fue capaz de eliminar los solutos acumulados en la superficie de la membrana, dado que no se producen modificaciones en el flux tras esta operación. Tras 7 horas de operación, la membrana fue sometida a una limpieza más exhaustiva en un baño de agua DI durante 15 horas. Tras este proceso de limpieza, se comprobó que el flux se recuperaba completamente, pero el proceso de ensuciamiento adquiere mayor velocidad. En el primer ensayo, la caída del flux a $1 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ se produjo en 4 horas mientras que en el segundo y tercer ensayo se produjo en 2 y 1 hora,

respectivamente. Esta caída puede ser atribuida a un ensuciamiento más resistente y a la ineficiencia de la limpieza. Con el fin de recuperar el flux, se ha de valorar el uso de distintos agentes limpiadores.

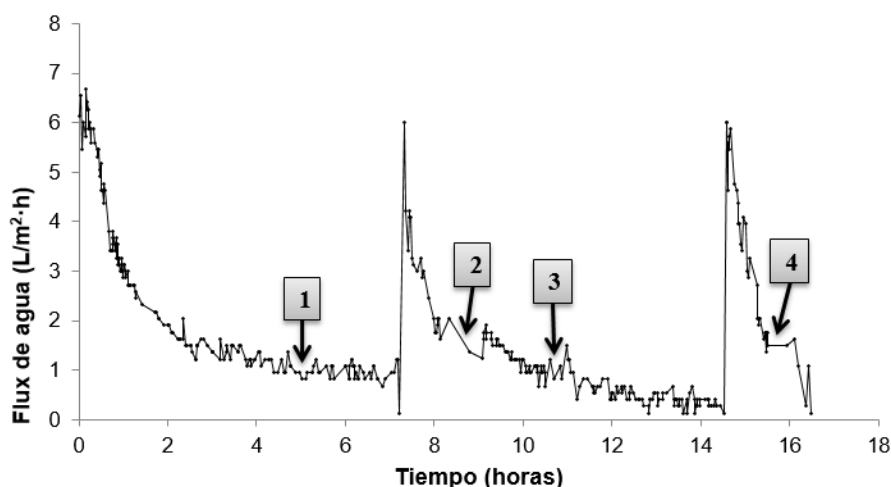


Figura 2. Evolución del flux en el proceso de espesado de fangos por OD.

CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo han demostrado la viabilidad del uso de salmuera como solución de arrastre en el espesado de fangos. La salmuera puede inducir una elevada presión osmótica y no es necesario regenerarla debido a su elevada disponibilidad. El flux medio ha sido de $8.6 \pm 0.5 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$. Sin embargo, la estabilidad del flux depende del ensuciamiento y del flujo cruzado de la DS. Cuando el flujo cruzado de la DS fue incrementado de $0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ a $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, el flux del agua se incrementó en un 35%. Éste parámetro es especialmente importante para el control operacional de la OD cuando se utiliza salmuera como DS.

La investigación también desveló que el ensuciamiento de la membrana es la principal causa de reducción de la eficiencia del proceso. La acumulación de soluto en la superficie induce un flux no operativo pasadas las dos horas de ensayo. Este resultado sugiere que el uso de OD en el espesado de fangos requiere de ciclos de limpieza.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Universitat Politècnica de València a través de su programa de investigación.

REFERENCIAS

- [1] M.Q. Niu, W.J. Zhang, D.S. Wang, Y. Chen, R.L. Chen Correlation of physicochemical properties and sludge dewaterability under chemical conditioning using inorganic coagulants *Bioresour. Technol.*, 144 337–343 (2013).
- [2] J. Wong, J. Zhou, M. Kurade, Influence of ferrous ions on extracellular polymeric substances content and sludge dewaterability during bioleaching. *Bioresource technology*, 179, 78-83 (Epub 2014 Oct 25) (2015).
- [3] Z. Wang, Z. Wu, J. Hua, X. Wang, H. Hua, Application of flat-sheet membrane to thickening and digestion of waste activated sludge (WAS). *J. Hazard. Mater.* 154, 535-542 (2008).

Determinación de la constante de Henry para el ozono mediante diferentes metodologías analíticas

J. Ferre-Aracil, S.C. Cardona, J. Navarro-Laboulais

*Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM),
Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: scardona@iqn.upv.es*

RESUMEN

En este trabajo se han revisado diversas técnicas para analizar la concentración de O_3 en disoluciones acuosas tamponadas con fosfatos, con el fin de determinar la constante de Henry a varias temperaturas y pH . Los resultados proporcionados por análisis basados en la yodometría, el índigo trisulfonado y el Fe(II) se han comparado con medidas de absorbancia a 258 nm tomadas in situ en el reactor. A partir de estos datos se ha propuesto un nuevo valor para el coeficiente de extinción molar (ϵ) del O_3 en disolución ($3840 \pm 109 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). También se han realizado ensayos de absorción en unas condiciones de operación en las que puede desprejarse la descomposición del O_3 . Los resultados indican que la solubilidad del O_3 no se modifica con el pH en el rango de 2 a 7.6 y que, en el rango de 5 a 35°C, la solubilidad depende de la temperatura según la expresión $H_{B0} = 1.797 \cdot \exp[0.0277 \cdot t(^{\circ}\text{C})]$.

INTRODUCCIÓN

El diseño y análisis de reactores gas-líquido, como los utilizados en la ozonización de aguas residuales, requiere de parámetros de diseño como son la fracción de gas, coeficientes de transferencia de materia y otros. Junto a ellos, es muy importante conocer el equilibrio entre las fases gas y líquida, fijado por la ley de Henry. La constante de Henry, H , es una magnitud termodinámica que permite relacionar la presión parcial en la fase gas, P_i , y la fracción molar en la fase líquida, x_i , en equilibrio a presiones $\approx 1 \text{ atm}$ y fracciones molares $\leq 10^{-3}$, ec. (1). Existen diferentes formas de expresar la constante de Henry, todas ellas están relacionadas entre sí, ec. (2) y (3).

$$H(\text{Pa}) = \frac{\Phi_i y_i P}{\gamma_i x_i} \approx \frac{P_i}{x_i} \quad H_B = \frac{C_{\text{gas}}}{C_{\text{liq}}} \Rightarrow H = H_B \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} R T}{M_r(\text{H}_2\text{O})} \quad H^{cp} \left(\frac{\text{M}}{\text{Pa}} \right) = \frac{C_i}{P_i} = \frac{1}{H_B R T}$$

Ec (1) Ec (2) Ec (3)

Es el objetivo de este trabajo determinar la constante de Henry para el O_3 mediante la aplicación de diferentes técnicas analíticas que validen la medida de las concentraciones del O_3 tanto en la fase gas como en la líquida, analizando el efecto que la temperatura o el pH tienen sobre esta magnitud.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Planta piloto

El equipo utilizado en este trabajo [1,2] está constituido por un generador de O_3 (Anseros COM-AD-04), un reactor de burbujeo gas-líquido y dos equipos de medida

de la concentración de O₃. El reactor presenta dos entradas laterales. Una de ellas permite acoplar la sonda óptica y la otra, con un septum, facilita el muestreo con una jeringa.

Medidas de la concentración de ozono mediante absorbancia

La concentración en fase gas se puede medir a la entrada y salida del reactor con un medidor de absorbancia UV a 254 nm (Anseros Ozomat GMRTI). Por otra parte, en el interior del reactor se instala una sonda óptica conectada a un espectrofotómetro de alta resolución (OceanOptics HR4000) y a una fuente de luz de deuterio/tungsteno (OceanOptics DH2000S) mediante una fibra óptica. Esta sonda óptica permite medir tanto la absorbancia UV del O₃ en fase gas (254 nm) como en fase líquida (258 nm).

Técnicas analíticas para medir la concentración de ozono en fase líquida.

* Método standard del azul de índigo (AWWA): está recomendado por la AWWA (American Water Works Association) y se basa en la reacción entre el O₃ y el índigo trisulfonado con estequiometría 1:1 [3]. La concentración de O₃ se determina en función de la diferencias de absorbancia de la disolución de índigo antes y después de la reacción con O₃, considerando $\epsilon_{\text{índigo}}=20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, medidas a 600 nm con un espectrofotómetro UV de diodo-array (Shimadzu MultiSpec-150)

* Método modificado del azul de índigo: es una variante del método standard que pretende reducir las posibilidades de desorción del O₃ en la manipulación de la muestra ozonizada desde el reactor a la disolución de azul de índigo. Para ello esta disolución se pone en la jeringa y al tomar la muestra de agua ozonizada la reacción con el índigo trisulfonado tiene lugar en la misma jeringa. Además, se obtiene de forma experimental $\epsilon_{\text{índigo}}=21367\pm 319 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

* Yodometría: en esta técnica reacciona el O₃ con el KI presente en una disolución, y se sigue el yodo formado por oxidación del yoduro mediante valoración con tiosulfato sódico utilizando almidón como indicador. La reacción tiene lugar en la misma jeringa de muestreo y se considera una estequiometría 1:1.5 O₃/yodo

* Método Fe (II)-Fenantrolina: finalmente este método consiste en oxidar Fe(II) a Fe(III) con O₃ y seguir el complejo coloreado que forma el Fe(II) en exceso con 1,10-Fenantrolina monohidratada mediante absorbancia a 512 nm. En este caso, también se ha obtenido de forma experimental $\epsilon_{\text{complejo}}=10910\pm 224 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La manipulación experimental es similar a la del método modificado del azul de índigo o la yodometría.

Ensayos de absorción

Se han realizado experimentos de absorción de O₃ en una disolución acuosa tamponada con fosfatos a diferentes concentraciones en fase gas a la entrada del reactor (20 and 80 gm⁻³ NTP), temperatura (5 a 35°C) y pH (1 a 8), manteniendo la fuerza iónica constante. La medida de las concentraciones de O₃ disuelto y en fase gas a la entrada del reactor, una vez alcanzado el régimen estacionario, permite el cálculo de la constante de Henry en cada experimento. Dado que en las condiciones de trabajo el coeficiente de transferencia de materia gas-líquido es mucho mayor que la constante de descomposición del O₃, este fenómeno puede despreciarse.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El medidor comercial de O₃ en fase gas (Anseros) fue contrastado con las medidas tomadas en el interior del reactor (sin líquido) con la sonda óptica, asumiendo un valor de $\epsilon_{\text{O}_3\text{-gas}}=2987\pm 26 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Si comparamos, Fig. 1A, la concentración de ozono en fase líquida determinada por las técnicas analíticas con la obtenida por absorbancia mediante la sonda óptica in situ del reactor, asumiendo $\epsilon_{O_3-l\acute{q}}=3292\pm 70 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ publicado en la literatura, observamos que los valores de concentración medidos por absorbancia están sobreestimados. Por tanto, hemos recalculado el coeficiente de extinción molar, Fig. 1B, proporcionando un valor de $\epsilon_{O_3-l\acute{q}}=3840\pm 109 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, considerado válido para el resto de este trabajo [4].

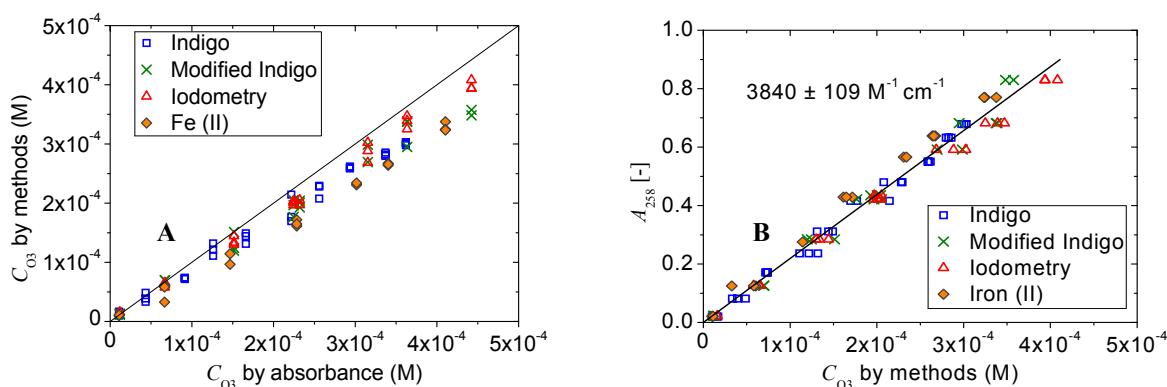


Figura 1. A) Concentración de O₃ en fase líquida medida con diferentes técnicas vs. medida por absorbancia a 258 nm. B) Absorbancia a 258 nm vs. concentración de O₃ en fase líquida.

A partir de los ensayos de absorción de O₃ bajo diferentes condiciones de operación se ha calculado el coeficiente H_{B0} , en el que se ha corregido el efecto de los electrolitos sobre la solubilidad [5]. No se observa ningún efecto claro del pH sobre la constante de Henry, independientemente de la temperatura, una vez descontado el efecto de la fuerza iónica, Fig. 2A. Sin embargo, el efecto de la temperatura sobre la solubilidad es el más importante, Fig. 2B. Si se ajustan los datos a una ecuación del tipo $H_{B0}=a \cdot \exp [b \cdot t(^{\circ}\text{C})]$ se obtienen los siguientes parámetros: $a=1.797\pm 0.013$ y $b=0.0277\pm 0.0003$.

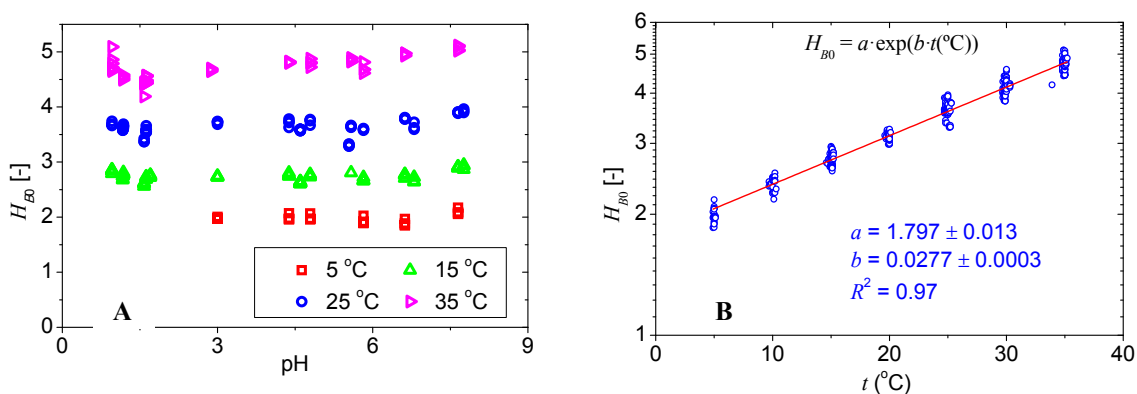


Figura 2. A) Valores de H_{B0} para el sistema O₃-agua vs. pH a diversas temperaturas. B) Gráfico semilogarítmico de H_{B0} vs. temperatura y ajuste a una línea exponencial.

Si comparamos, Fig. 3, la solubilidad del O₃ obtenida en este trabajo con la propuesta por la IOA (International Ozone Association), se observa una clara discrepancia que se amplifica conforme se incrementa la temperatura. Sin embargo, numerosos resultados experimentales de solubilidad del O₃ publicados en la literatura son coherentes con los

obtenidos en este trabajo y siguen una tendencia similar a la predicha por la ecuación propuesta [4]. Estas aportaciones fueron presentadas en el 22 Congreso Mundial de la IOA "Ozone and Advanced Oxidation Leading-edge Science and Technologies", celebrado en Barcelona del 28/6 al 3/7 de 2015.

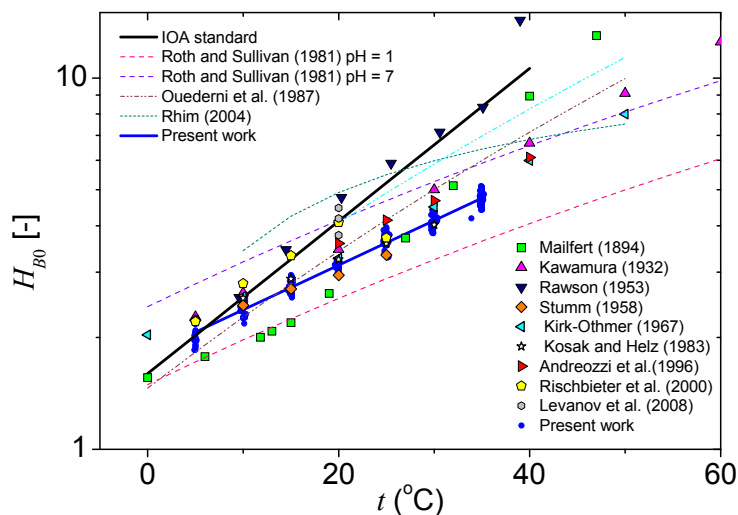


Figura 3. Recopilación bibliográfica de valores de H_{B0} vs temperatura para el sistema O_3-H_2O

CONCLUSIONES

Las diversas técnicas analíticas aplicadas proporcionan la misma concentración de O_3 en fase líquida en comparación con medidas de absorbancia a 258 nm, adoptando un coeficiente de extinción molar de $3840 \pm 109 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Por otra parte, la constante de Henry no se ve afectada por el pH en el rango de 1 a 7, una vez corregido el efecto de los electrolitos del medio, en el que puede despreciarse la descomposición del O_3 . Finalmente indicar que la propuesta de Ley de Henry para el sistema O_3-H_2O , $H_{B0} = 1.797 \cdot \exp[0.0277 \cdot t(^{\circ}\text{C})]$, es coherente con numerosos resultados publicados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Programa de Ayudas de Investigación y Desarrollo (PAID) de la Universitat Politècnica de València (UPV-PAID-FPI-2010-04).

REFERENCIAS

- [1] Cardona S.C., López F., Abad A., Navarro-Laboulais J., Can. J. Chem. Eng. 88:4, 491-502 (2010).
- [2] Ferre-Aracil J., Cardona S.C., López F., Abad A., Navarro-Laboulais J., Ozone-Sci. Eng. 35:6, 423-437 (2013).
- [3] Bader H., Hoigné J., Ozone-Sci. Eng. 4, 169-176 (1982).
- [4] Ferre-Aracil J., Cardona S.C., Navarro-Laboulais J., Ozone-Sci. Eng. 37:2, 106-118 (2015).
- [5] Rischbieter E., Stein H., Schumpe A., J. Chem. Eng. Data. 45:2, 338-340 (2000).

Estudio de las necesidades y capacidades disponibles para la vigilancia radiológica ambiental en emergencias

M. Sáez Muñoz⁽¹⁾, J. Ortiz Moragón⁽¹⁾, S. Carlos Alberola⁽²⁾, S. Martorell Alsina⁽¹⁾

*(1) Laboratorio de Radiactividad Ambiental,
Grupo de Medioambiente y Seguridad Industrial (MEDASEGI),
Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València
Camino de Vera s/n, Valencia, (Valencia)
e-mail: masaemuo@etsii.upv.es*

*(2) Grupo de Medioambiente y Seguridad Industrial (MEDASEGI),
Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València
Camino de Vera s/n, Valencia, (Valencia)*

RESUMEN

El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la UPV (LRA-UPV) está desarrollando procedimientos de vigilancia radiológica ambiental en caso de emergencia radiológica. Para ello se pretenden adaptar los procedimientos actualmente existentes en el LRA-UPV y desarrollar otros nuevos procedimientos de medida del contenido radiológico en matrices ambientales en caso de emergencia en una instalación radiactiva y/o nuclear, por una bomba sucia o por una fuente huérfana. Dichos procedimientos han de permitir dar una respuesta rápida y fiable para poder hacer frente a la emergencia en la mayor brevedad posible.

INTRODUCCIÓN

En el marco de la Protección radiológica, es de especial interés disponer de protocolos de actuación frente a emergencias radiológicas producidas en instalaciones radiactivas y/o nucleares, por bombas sucias o fuentes huérfanas. En relación a las instalaciones radiactivas, el Decreto 114/2013 [1] por el que se aprueba el Plan Especial ante el Riesgo Radiológico de la Comunitat Valenciana (PERR), cumple con la encomienda del RD 1564/2010 [2] de elaborar un plan especial de emergencia exterior frente a accidentes en dichas instalaciones en la Comunidad.

El LRA-UPV tiene gran experiencia en el control radiológico ambiental, ya que forma parte de la Red de Estaciones de Muestreo (REM) del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) y realiza la vigilancia radiológica ambiental en el entorno de la Central Nuclear de Cofrentes (PVRA-IN). Es por ello, que con motivo de la implantación del PERR, va a participar en el plan de vigilancia radiológica ambiental frente a emergencias (PVRA-E) en las instalaciones radiactivas de la Comunitat Valenciana. El LRA-UPV está realizando la adaptación y desarrollo de procedimientos de medida que permitan dar una respuesta rápida en caso de emergencia radiológica. Para ello se van a adaptar los procedimientos existentes en el laboratorio en el marco del PVRA-IN y se van a poner a punto otros nuevos para aquellos radionúclidos no contemplados en dicho marco.

METODOLOGÍA

Para poder abordar el objetivo de desarrollar procedimientos para emergencias radiológicas, se plantean diferentes líneas de trabajo. En primer lugar, es necesario el estudio del posible término fuente en una emergencia radiológica. Para ello se realiza el inventario de los principales radionúclidos presentes en las instalaciones de la Comunitat Valenciana, junto con los que pueden aparecer en centrales nucleares, fuentes huérfanas y bombas sucias [3-5]. En relación a las instalaciones radiactivas se establece un listado de radionúclidos, teniendo en cuenta el tipo de emisor, la actividad máxima de cada uno de ellos y la frecuencia de aparición en las diferentes instalaciones. Una vez identificado el término fuente se pueden llevar a cabo simulaciones de dispersión de radionúclidos con ayuda de los programas RASCAL y/o JRODOS. De esta forma se tiene una estimación de la posible actividad presente en los alrededores del accidente. Sin embargo este trabajo se centra en el desarrollo de procedimientos para la determinación de los posibles radionúclidos en las diferentes matrices ambientales. De esta forma se plantean las necesidades del LRA-UPV para dar una respuesta rápida a la emergencia.

Las necesidades y capacidades de las que ha de disponer el laboratorio son principalmente, la disponibilidad de material, duplicidad de equipos y espacios, y personal cualificado para hacer frente a la emergencia. El LRA-UPV también ha de contemplar el análisis de muestras de alta actividad, de radionúclidos no incluidos en los programas de vigilancia radiológica ambiental y de matrices particulares como puede ser la vegetación [6]. Una vez fijados los radionúclidos y las principales matrices a analizar, se van a desarrollar procedimientos rápidos de determinación que permitan dar una respuesta a la emergencia en el menor tiempo posible.

RESULTADOS

Estudio del término fuente

Para hacer el estudio se ha tenido en cuenta el inventario radiológico de las diferentes instalaciones radiactivas de la Comunitat Valenciana. Tras establecer el listado de radionúclidos, se han seleccionado aquellos que por su actividad, toxicidad y frecuencia, representan un mayor peligro para la sociedad.

En la Tabla 1 se muestran los principales isótopos que se deberían cuantificar en caso de emergencia en una instalación radiactiva, agrupados por tipo de emisor (alfa, beta y gamma). Además se ha realizado una revisión de los procedimientos rutinarios del laboratorio, teniendo en cuenta la matriz ambiental (aire, agua, suelo/sedimento, biota, etc.) y distinguiendo entre la parte de tratamiento químico previo (digestión, concentración, separación radioquímica, etc.) y la medida de la muestra a realizar en cada caso. De esta forma se han puesto de manifiesto las necesidades del LRA-UPV: las partes de los procedimientos ya adaptadas a emergencias (en color verde), las partes que necesitan adaptación (amarillo), y en los que se necesita un procedimiento nuevo (rojo). Se lleva a cabo de forma análoga para los principales radionúclidos de fuentes huérfanas, bombas sucias e instalaciones nucleares.

Tabla 1. Radionúclidos principales en las instalaciones radiactivas de la Comunitat Valenciana.

EMISOR	ISÓTOPOS PRINCIPALES	MATRIZ	TRAT. QUÍMICO	MEDIDA
Beta/Gamma, Gamma	Co-60, Cs-137, Ir-192, Se-75, Mo-99/Tc-99m	Aire		Calibración geometría
		Agua		Calibración geometría
		Suelo/Sedimento		Calibración geometría
		Biológica líquida		Calibración geometría
		Biológica sólida	Pruebas prep. muestra	Calibración geometría
	I-131, I-125, I-129	Aire		Calibración geometría
		Agua		Calibración geometría
		Suelo/Sedimento		Calibración geometría
		Biológica líquida		Calibración geometría
		Biológica sólida	Pruebas prep. muestra	Calibración geometría
Beta puros	Sr-90, Sr-89, Y-90	Aire	Adaptar proc. IAEA	Pruebas QUANTULUS
		Agua	Adaptar proc. IAEA	Pruebas QUANTULUS
		Suelo/Sedimento	Adaptar proc. IAEA	Pruebas QUANTULUS
		Biológica líquida	Probar proc. IAEA	Pruebas QUANTULUS
		Biológica sólida	Adaptar proc. IAEA	Pruebas QUANTULUS
	H-3	Aire	Buscar procedimiento	Buscar procedimiento
		Agua		Puesta a punto
		Suelo/Sedimento	Buscar procedimiento	Buscar procedimiento
		Biológica líquida	Buscar procedimiento	Buscar procedimiento
		Biológica sólida	Buscar procedimiento	Buscar procedimiento
	C-14	Aire	Buscar procedimiento	Buscar procedimiento
		Agua	Buscar procedimiento	Buscar procedimiento
		Suelo/Sedimento	Buscar procedimiento	Buscar procedimiento
		Biológica líquida	Buscar procedimiento	Buscar procedimiento
Biológica sólida		Buscar procedimiento	Buscar procedimiento	
Alfa/ Gamma	Am-241	Aire		Calibración geometría
		Agua		Calibración geometría
		Suelo/Sedimento		Calibración geometría
		Biológica líquida		Calibración geometría
		Biológica sólida	Pruebas prep. muestra	Calibración geometría

Desarrollo de procedimientos

Las principales técnicas de determinación de emisores alfa, beta y gamma que van a ser empleadas son: espectrometría alfa (actínidos: Pu, Am, U, etc.), centelleo líquido (^3H , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{222}Rn , etc.) y espectrometría gamma (^{131}I , ^{137}Cs , ^{60}Co , etc.). Dependiendo del tipo de emisor será empleada una u otra técnica.

La espectrometría alfa y el centelleo líquido necesitan llevar a cabo una separación previa del radionúclido en cuestión para poder determinar su actividad. En matrices complejas (suelo, biota, filtros de partículas, etc.) esa separación implica una digestión previa de la muestra y una separación radioquímica posterior, generalmente con resinas de intercambio iónico o extracción cromatográfica. Se trata de procedimientos largos que se han de optimizar, por lo que una opción podría ser la determinación secuencial de los principales radionúclidos.

La medida por centelleo líquido (con Quantulus 1220) implica una puesta a punto más compleja que la medida por espectrometría alfa. Para la medida de la muestra se ha de seleccionar el tipo de vial más adecuado, la proporción óptima de volumen de muestra y centelleador, optimizar la ventana de contaje del espectro, etc., para cada

radionúclido analizado. Así como determinar el parámetro de separación alfa-beta (PSA-Pulse Shape Analysis) para la determinación simultánea de alfa total y beta total.

Para la medida de emisores gamma en emergencias se va a realizar la medida directa de las diferentes matrices, sin llevar a cabo ningún pretratamiento inicial que dilate el tiempo de respuesta. Para ello se calibra el detector de HPGe para diferentes geometrías de medida según la matriz a determinar, y a diferentes distancias entre la muestra y el detector. De esta forma se evita la saturación del detector en el caso de tener muestras muy activas.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado el estudio inicial sobre las necesidades que tiene el LRA-UPV para dar una respuesta rápida en caso de emergencia radiológica. Se han seleccionado las técnicas a emplear para la determinación de los principales radionúclidos y se han fijado los retos a alcanzar por el laboratorio de adaptación de procedimientos rutinarios y puesta a punto de nuevos procedimientos para emergencias. Para ello se han de optimizar los tiempos de respuesta de cada uno de los procedimientos, teniendo en cuenta las diferentes matrices ambientales en las que se puede dar la emergencia.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Centro de Coordinación de Emergencias de la Generalitat Valenciana la información facilitada para la realización del estudio.

REFERENCIAS

- [1] Decreto 114/2013, de 30 de agosto, del Consell, por el que se aprueba el Plan Especial ante el Riesgo Radiológico de la Comunitat Valenciana, DOCV 02-09-2013. (2013).
- [2] Real Decreto 1564/2010, de 19 de noviembre, por el que se aprueba la Directriz básica de planificación de protección civil ante el riesgo radiológico, BOE 20-11-2010. (2010).
- [3] IAEA - Estrategia nacional para recuperar el control de fuentes huérfanas y mejorar el control de fuentes vulnerables, N° SSG-19.
- [4] Alcaide Trenas, E., Ortiz Ramis, T., Rueda Fresnedo, C. Campaña de búsqueda de fuentes huérfanas llevada a cabo por Enresa, II Congreso conjunto SEFM-SEPR, Sevilla. (2011).
- [5] Radiological Laboratory Sample Analysis Guide for Incidents of National Significance – Radionuclides in Air, Water and Soil [EPA 402-R-09-007, EPA 402-R-07-007, EPA 402-R-12-006].
- [6] Rey del Castillo, C. Métodos Rápidos en emergencias. Protocolos de actuación según el término fuente, Área de Vigilancia Radiológica Ambiental del CSN, VIII Jornadas sobre calidad en el control de la radiactividad ambiental, Huelva. (2014).

Eliminación de compuestos fenólicos derivados de la industria alimentaria mediante foto-Fenton solar

S. García-Ballesteros⁽¹⁾, D. López⁽¹⁾, S. Rebagliato⁽¹⁾, C. Sabater⁽²⁾, R.F. Vercher⁽¹⁾,
A. Domenech⁽¹⁾, A. Arques⁽¹⁾, A.M. Amat⁽¹⁾

(1) Grupo de Procesos de Oxidación Avanzada.

Dpto de Ing. Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València

Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)

e-mail: sagarba2@upv.es

(2) Departamento Salud Ambiental y Ecotoxicología, Universidad Rey Juan Carlos

Calle Tulipán s/n, Móstoles, (Madrid)

RESUMEN

Una mezcla de 8 contaminantes (ácido tánico, ácido gálico, ácido elágico, ácido protocatecuico, ácido siálico, ácido syringico y 2,4-Dinitrofenol) representativa de las aguas residuales de la industria alimentaria ha sido tratada mediante proceso foto-Fenton. El objetivo de este estudio es determinar el efecto de las variables de operación (pH, H₂O₂, y cantidad de Fe²⁺) para lo que se ha empleado un diseño experimental tipo Doehlert. Para determinar la eficiencia del tratamiento se han llevado a cabo diferentes bioensayos de toxicidad.

INTRODUCCIÓN

El procesado y transformación industrial de los alimentos tiene como consecuencia la aportación de ciertos compuestos al agua de origen, dando lugar a aguas residuales, que pueden ser focos de contaminación. Este extracto acuoso contiene abundancia de sustancias fenólicas simples y polifenoles. Los resultados obtenidos en otros estudios [1] muestran que el agua residual originada en el proceso posee baja biodegradabilidad, siendo la concentración de polifenoles de unos 1300 mg/L. Recientemente, los procesos de oxidación avanzada (PAO) se han mostrado como potenciales tratamientos de este tipo de aguas residuales [2].

Generalmente, la instalación de los PAOs supone un coste relativamente bajo, pero la operación es costosa, debido al uso de agentes químicos caros o al consumo energético. Una reducción en los costes convertiría a los PAOs en una opción muy interesante en la industria del agua. Algunas mejoras en este aspecto consideran el uso de energías renovables como fuente energética del proceso, este el caso de la fotocatalisis solar [3].

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Se parte del diseño experimental Doehlert con tres factores (pH, concentración de contaminante y cantidad de ozono) y tres puntos centrales. Se realizan un total de 15 experimentos (tabla 1) para cada uno de los procesos O₃ y O₃-UVA/VIS. Como variable respuesta para el análisis de diseño se empleó el tiempo necesario para degradar el 80% de la suma de los contaminantes (t 80%).

Tabla 2. Matriz Dohelert empleada en el estudio

Nº experimento	[contaminante] (mg/L)	O ₃ (mg/min)	pH
1	3,5	0,6	7,5
2	3,5	1	7,5
3	3,5	0,8	12
4	6	0,8	9
5	3,5	0,2	7,5
6	3,5	0,4	3
7	1	0,4	6
8	3,5	0,8	3
9	1	0,8	6
10	3,5	0,4	12
11	1	0,6	10,5
12	6	0,4	9
13	6	0,6	4,5
14	3,5	0,6	7,5
15	3,5	0,6	7,5

Las reacciones de O₃ y O₃-UVA/VIS se llevaron a cabo en un reactor tubular de 1L de capacidad con baño termostático externo. Para las reacciones de O₃-UVA/VIS se colocó dentro del reactor una lámpara de Xenon.

Para la producción de ozono se empleó un ozonizador de laboratorio tipo ozogas, T.E.R.C.E. 4000, capaz de producir hasta 8g/h de ozono cuando es alimentado con oxígeno puro. En nuestro caso la producción fue la requerida según el experimento, manteniendo un caudal fijo de 10NL/min. El pH fue ajustado en cada experimento añadiendo NaOH 0.1 mol o H₂SO₄ 0.1 mol. El seguimiento de la degradación de los contaminantes se realizó empleando un cromatógrafo MERCK-HITACHI D-7000 UHPLC equipado con un automuestreador. La columna empleada fue Lichsorb 100 PR-18 (5µm).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente se realizaron los 15 experimentos anteriormente descritos, tanto para O₃ como O₃ UVA/VIS. Con los resultados obtenidos se calculó el tiempo necesario para degradar el 80% de la suma de los contaminantes (t_{80%}, figura 1).

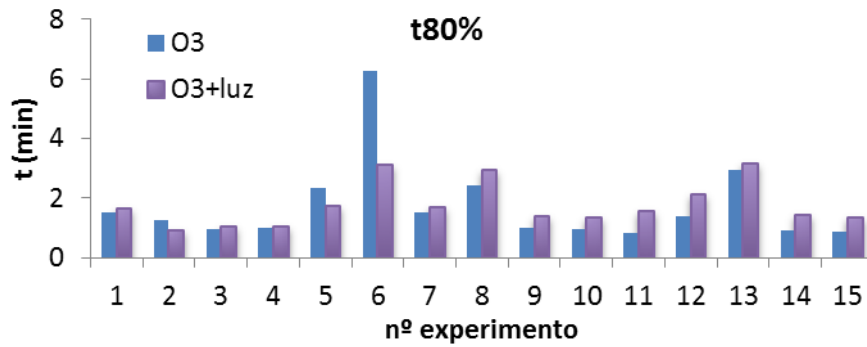


Figura 1. Tiempo necesario para degradar el 80%

Como se observa en la figura se alcanza el t80% de todos los contaminantes antes de los 7 minutos en todos los casos, lo cual pone en evidencia la eficacia de ambos tratamientos O₃ y O₃ UVA/VIS. Además podemos observar como el t80% es similar para ambos tratamientos en todos los experimentos realizados a excepción del experimento 6 en el cual se observan menor tiempo en el caso del O₃ UVA/VIS.

Seguidamente se pasó al análisis estadísticos de los resultados, para ello se construyeron las graficas de superficie de respuesta fijando la concentración de contaminante en el punto intermedio (3,5 mg/L).

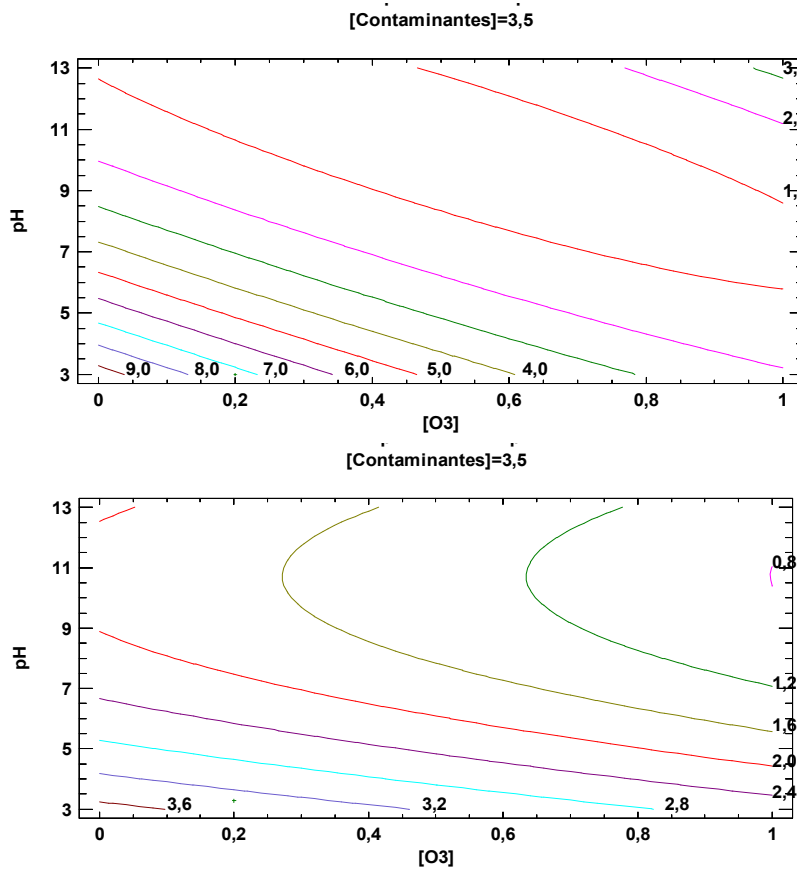


Figura 2. Graficas de superficie de respuesta para el tratamiento O₃ (arriba) y O₃ UVA/VIS (abajo)

Como se observa en la figura 2 la eficiencia de ambos tratamientos en la degradación de los contaminantes patrón seleccionados aumenta a medida que aumenta el pH para bajas cantidades de O₃, mientras que cuando la cantidad de O₃ es elevada el tiempo necesario para degradar el 80% de los contaminantes es similar para todos los valores de pH, siendo este efecto menos acusado en el caso del O₃ UVA/VIS.

CONCLUSIONES

El ozono ha demostrado ser una técnica muy eficiente en la degradación de los contaminantes patrón seleccionados. El uso de la combinación O₃ UVA/VIS únicamente resulta beneficiosa en aquellos casos en los que las condiciones operacionales son más desfavorables.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la financiación al Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2012-38754-C03-02). Sara García le agradece la concesión de la beca FPI (convocatoria 2012, CTQ2012-38754-C03-02)

REFERENCIAS

- [1] Mendoça, E., Pereira, P., Martins, A., Anselmo, A.M. Fungal Biodegradation and Detoxification of Cork Boiling Wastewaters. *Engin Life Sci.* 4 (2), 144-149 (2004).
- [2] Vilar, V.J.P., Maldonado, M.I., Oller, I., Malato, S., & Boaventura, R.A.R. treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant. *Water Research.* 43 (16), 4050-4062 (2009).
- [3] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., & Gernjak, W. and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today.* 147 (1), 1-59 (2009).

Análisis de señales de acelerometría en Biomecánica

A. Camacho-Garcia, R. Llinares, J. Miró, P. Bernabeu

Departamento de Comunicaciones, Universitat Politècnica de València

Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)

e-mail: acamacho@dcom.upv.es

RESUMEN

El análisis de señales de acelerometría permite detectar movimientos que puedan resultar lesivos en la realización de una actividad física. Para determinar estos movimientos, es necesario analizar parámetros de las señales de acelerometría obtenidos a partir de varios puntos de interés. La localización de estos puntos se convierte en una tarea tediosa cuando se realiza de forma manual por un experto.

Este trabajo presenta un ejemplo de aplicación de técnicas de procesado de señal a señales biomédicas. En concreto, se describe la forma en que se realiza un análisis de señal para detectar los puntos de interés en registros de datos de forma automática y se presentan los resultados al experto permitiéndole editar o modificar esos puntos.

INTRODUCCIÓN

Señales de acelerometría:

En el ámbito de la biomecánica aplicado al estudio del movimiento, se han utilizado a lo largo del tiempo plataformas dinamométricas (piezoeléctricas y estensométricas), análisis de la huella plantar (mediante pedigrafía, podoscopios, fotopodograma, plataformas de presión o plantillas instrumentadas) y acelerometría entre otras técnicas. En este trabajo se utilizan registros obtenidos de acelerómetros. Los acelerómetros presentan ventajas respecto a otras técnicas por su bajo coste económico, bajo consumo de energía y peso ligero por lo que se pueden utilizar como equipos portátiles en un entorno libre, y de esta forma proporcionar datos en tiempo real de un elevado número de movimientos sin estar restringido al entorno del laboratorio.

En biomecánica se han utilizado acelerómetros en la medición de parámetros que tienen influencia sobre las actividades deportivas, que además se han aplicado con éxito para cuantificar la cadencia y la longitud de paso, gracias a la identificación de cada choque de talón [1].

Los acelerómetros pueden clasificarse según el número de ejes en los que detectan la aceleración (uniaxiales, biaxiales y triaxiales). Una práctica habitual consiste en situar un acelerómetro triaxial en la parte baja del tronco (normalmente en la tibia) y otro en la parte superior del tronco (normalmente en la cabeza). Desde el punto de vista de procesado de señal, los acelerómetros triaxiales permiten registrar 3 señales diferentes correspondientes a 3 ejes ortogonales entre sí (X, Y, Z). Debido a la naturaleza de la marcha, las señales registradas tienen características de periodicidad, puesto que están formadas un número determinado de pasos consecutivos.

El análisis de la señal de acelerometría permite obtener valores como la cadencia, la longitud de la zancada y la simetría del paso [2]. Muchas actividades atléticas implican repetidos impactos entre el pie y la superficie del suelo. Las cargas producidas por los

impactos reiterados han sido asociadas a diversos efectos negativos, entre otros, lesiones atléticas por sobreuso incluyendo fracturas por estrés [3] o dolores en la parte baja de la espalda [4].

Parámetros de interés:

Los parámetros que se han estudiado a partir de las señales de acelerometría para valorar los efectos negativos de los impactos repetidos sobre los atletas han sido: longitud de zancada (es la distancia recorrida entre dos contactos sucesivos del pie con el suelo), longitud de paso derecho e izquierdo (es la distancia recorrida entre el contacto de un pie con el suelo y el contacto del pie opuesto), máximos y mínimos en tibia y cabeza (son los máximos y mínimos de aceleración registrados en una zancada), magnitud en tibia / cabeza (son las diferencias entre los valores máximos y mínimos), tasa tibia / cabeza (mide la rapidez con que se incrementa la aceleración en el momento en que se produce el máximo asociado al contacto con el suelo), atenuación (es la medida en % de la relación entre la magnitud en tibia y cabeza referida al máximo de aceleración en tibia), tiempo entre máximo de tibia y cabeza (es la medida del tiempo transcurrido entre el máximo en la tibia y el máximo en la cabeza) y tiempo hasta el pico de aceleración en la tibia (es el tiempo transcurrido desde que comienza a aumentar la aceleración en la tibia hasta que se produce el máximo asociado al contacto del pie con el suelo).

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Toma de las muestras

Se ha trabajado con un grupo de 38 corredores de ambos sexos con edades comprendidas entre 24 y 35 años a los que se les ha colocado un acelerómetro triaxial en la tibia y otro en la cabeza. Se han registrado las señales de acelerometría cuando realizaban un ejercicio de carrera sobre cinta a una velocidad controlada de 3.33 m/s en distintas condiciones de fatiga y utilizando distintos tipos de calzado, con el fin de obtener un banco de datos que abarque múltiples condiciones para poder verificar la validez del trabajo.

Las señales de los acelerómetros han sido muestreadas durante 10 segundos a 500 muestras por segundo. Una vez capturadas, se han revisado para comprobar que no se han producido datos anormales debidos a una mala disposición o un mal funcionamiento de los sensores. Posteriormente las señales capturadas se han recortado para seleccionar el periodo más estable de la señal y para limitar el estudio a un tiempo de 5 segundos.

Procesado de las señales.

El análisis frecuencial de las señales capturadas reveló que la mayor parte de la potencia de estas se encontraba por debajo de 100Hz y que además contenían un elevado nivel de ruido en las frecuencias próximas a la frecuencia de Nyquist, por lo que las señales capturadas fueron filtradas paso bajo utilizando un filtro de Chebyshev tipo II de orden 8 con frecuencia de corte 120 Hz y rizado en la banda atenuada de 40dB [5].

Detección de los puntos de interés.

De los tres ejes de las señales de acelerometría, el vertical es el que mayor información proporciona para la detección de los puntos de interés, por lo que se ha tomado la componente vertical del acelerómetro situado en la tibia como señal de referencia en la marca de los puntos de interés.

Aunque la mayoría de las señales registradas presentaba un máximo de forma regular en los instantes en que se producían los contactos con el suelo, la detección de los estos máximos no proporcionaba una detección de los puntos de interés con una fiabilidad suficiente.

La primera fase en el proceso de detección y marca de los puntos de interés consiste en la detección del periodo de la señal de la forma más precisa posible y para esto se ha calculado la autocorrelación de la señal y se ha tomado como periodo el retardo entre los máximos de la señal de autocorrelación.

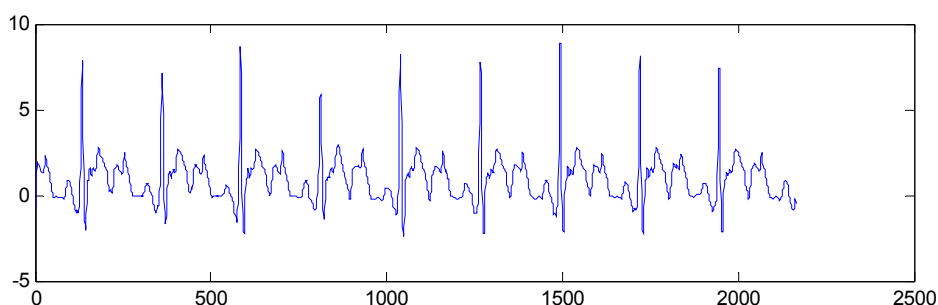


Figura 1. Detección de puntos de interés en acelerometría.

Una vez detectado el periodo de la señal se han localizado los máximos y mínimos en cada periodo y se ha marcado como punto de máxima aceleración en el contacto con el suelo aquel máximo que contenga en los 20ms anteriores y posteriores, valores inferiores al máximo en al menos 5g. La detección de este instante es el punto más crítico en el análisis de la señal puesto que el resto de parámetros de interés se obtienen a partir de este punto:

- La longitud de zancada se obtiene a multiplicando el tiempo de zancada (periodo entre dos máximos consecutivos) por la velocidad de carrera.
- La longitud de paso derecho / izquierdo (m) se basa en la determinación del tiempo de cada paso. Para esto, se trabaja con la señal vertical de acelerometría medida en la cabeza, donde se localiza el máximo asociado al contacto con el suelo de la tibia que lleva el acelerómetro y a continuación se detecta el máximo asociado al contacto con el suelo de la tibia que no se está registrando y que se localiza temporalmente aproximadamente a la mitad del tiempo de zancada del máximo anterior.
- La localización de los puntos indicados en los dos párrafos anteriores permite dividir las señales en pasos y zancadas y a partir de estos determinar los valores de los máximos y mínimos de las señales en tibia y cabeza así como las magnitudes, atenuaciones y tiempo entre picos de tibia y cabeza.
- Para el cálculo de las tasas en tibia/cabeza y el tiempo hasta el pico de aceleración en la tibia es necesario localizar otro punto en las señales de acelerometría: el punto en que la aceleración en tibia y cabeza comienza a aumentar. Y esto se

hace buscando el mínimo local que sucede en la ventana temporal que transcurre entre el máximo y los 20 ms. anteriores a este.

PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos en este trabajo se han utilizado en otras investigaciones, por lo que la precisión ha sido un factor muy relevante. Para conseguir la máxima precisión posible, la detección de los puntos de interés (realizada de forma automática) ha sido revisada por expertos en biomecánica que han tenido la posibilidad de editar estos puntos. Para esto se han mostrado los puntos de interés en un formato gráfico y se ha permitido al usuario la modificación de estos mediante el uso de un ratón o algún otro dispositivo señalador.

Esta revisión de resultados presenta varias ventajas: desde el punto de vista de depuración del algoritmo de detección permite evaluar la precisión en la detección y desde el punto de vista del usuario permite corregir posibles errores en la detección automática de puntos de interés y proporciona el cálculo de parámetros con los puntos modificados.

CONCLUSIONES

La detección automática de los puntos de interés en señales biomecánica de acelerometría ha supuesto para los investigadores involucrados en este trabajo un considerable ahorro de tiempo a la vez que ha contribuido a la eliminación de errores que se producen al realizar tareas repetitivas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha estado patrocinado por la Generalitat Valenciana: aplicación presupuestaria 09.02.03.542.50.7, línea de subvención T4015 de la Conselleria de Educación, Cultura y Deporte, las ayudas para la realización de proyectos de I+D para grupos de investigación emergentes correspondientes a la convocatoria establecida en el anexo IX, de la Orden 64/2014, de 31 de julio, de la Conselleria de Educación, Cultura y Deporte (DOCV núm. 7.332, de 5 de agosto de 2014). Expediente GV/2015/067.

REFERENCIAS

- [1] Currie G., Rafferty D., Duncan G., Bell F. and. Evans A., *Medical and Biological Engineering and Computing*, 30, 669-670, (1992).
- [2] Lau H. and Tong, K. *Gait Posture*, 27, 248-257, (2008).
- [3] Milgrom C., Giladi M., Kashtan H., Simkin, A. Chisin, R., Margulies J., Steinberg, R., Aharonson Z.,and Stein, M. *Foot Ankle*, 6101, (1985).
- [4] Voloshin A., and Wosk J., *J. Biomech.*,15, 21-27, (1982).
- [5] Parks T. W., and Burrus C. S., *Digital Filter Design*, John Wiley & Sons, chapter 7, section 7.3.3. (1987).

Librería de Funciones de Estereolitografía para el Tratamiento de Objetos Tridimensionales

P. Micó⁽¹⁾, A. Nadal⁽²⁾, C. Sastre⁽¹⁾, V. Esquerdo⁽²⁾

(1) Departament d'Informàtica de Sistemes i Computadors (DISCA),

(2) Departament d'Enginyeria Mecànica i Materials (MCM),

Universitat Politècnica de València - Campus d'Alcoi

e-mail: pabmitor@upv.es

RESUMEN

En este trabajo se presenta la implementación de una librería de funciones para tratamiento estereolitográfico (Surface Tessellation Language, STL) desarrollada en Matlab para la manipulación de objetos tridimensionales. Además de los detalles de implementación, software y hardware utilizados, también se incluye un ejemplo práctico de utilización de la toolbox, aplicado al cálculo del volumen de una semiesfera.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, una de las líneas con mayor proyección de futuro en el ámbito de una empresa de producción son los laboratorios de prototipado y diseño. En estos laboratorios el diseñador puede crear y disponer de prototipos a voluntad, de tal forma que asegure la calidad del producto antes de su distribución en el mercado, disminuyendo además los costes. Para son necesarias herramientas y materiales de diseño y creación de objetos tridimensionales (3D). Normalmente, un objeto de este tipo se manipula informáticamente a partir de su representación digital y no se genera físicamente hasta que el prototipo digital está listo. Entre otras opciones, la generación del objeto se puede realizar mediante una impresora 3D. En un alto porcentaje, el formato digital de los objetos 3D responde a una descripción estereolitográfica del mismo. Esto es debido a que el formato STL es muy sencillo de gestionar y, en la actualidad, es ampliamente utilizado por el software de control de las impresoras 3D [1]. Otra alternativa de uso es la del copiado de los objetos 3D a partir de un escaneado inicial. Este proceso de adquisición de datos (escaneado) es propenso a errores, por lo que el objeto 3D en formato STL debe ser retocado. Aunque existe software comercial para ello [2], la biblioteca de funciones Matlab presentada permite el tratamiento directo de los objetos digitales, accediendo a los datos incluso de manera individual, lo que facilita la creación *ad hoc* de aplicaciones para manipulación de objetos 3D en formato STL. Por ello empezamos detallando el proceso de adquisición de datos, con una breve exposición de los fundamentos de STL y presentando un modelo 3D que ilustre los problemas planteados durante su manipulación informática. Después se enumeran los requerimientos necesarios para la caracterización de la librería de funciones STL y se detallan los algoritmos implementados. Finalmente se propone un ejemplo de uso de la librería *stlTools*.

MÉTODOS Y ALGORITMOS

Adquisición de datos

La adquisición de datos consiste en la obtención de las coordenadas cartesianas (x, y, z) de una serie de puntos de la superficie del objeto 3D. Tanto la distancia entre puntos (malla) como su resolución (número de decimales) dependen de las características y tecnologías del dispositivo de adquisición (scanner 3D). El resultado

de este proceso es una matriz de coordenadas recogidas en un fichero con formato STL.

Formato STL

El STL es un formato de archivo estándar (de facto) de prototipado rápido que se utiliza para describir un objeto tridimensional aproximando su superficie mediante un conjunto de triángulos que se adaptan a la forma de la pieza proyectada. Cuanto menor sea el tamaño de estos triángulos, mejor y más realista será la aproximación a la superficie. Este tipo de formato excluye información como color, texturas o propiedades físicas. Los archivos STL se pueden crear a partir de una nube de puntos y para que un archivo STL sea adecuado el modelo que representa debe estar cerrado y todos sus triángulos conectados entre sí. A efectos prácticos, en el archivo STL se define mediante una matriz de tamaño $N \times 3$ donde cada fila representa las coordenadas (x, y, z) de un vértice. Los vértices aparecen indexados por fila. Para crear las caras de los triángulos se genera otra matriz $M \times 3$ donde cada fila identifica los tres vértices del triángulo (sobre la matriz anterior de vértices indexados). Además, el formato incluye la dirección del vector unitario de cada una de las caras, lo que permite la diferenciación entre la cara interna y la cara externa [2,3]. Finalmente comentar que el fichero STL puede codificarse directamente en binario o en ASCII (American Standard Code for Information Interchange).

Problemática

Para identificar la problemática presentada al trabajar en el prototipado de un objeto digitalizado, utilizaremos el ejemplo de un fichero STL generado a partir del escaneado de un cilindro de material compuesto de nódulos de arlita aglutinados (Fig. 1a). El interés del ejemplo reside en la caracterización de las propiedades mecánicas del material, a partir de su modelo 3D (Figura 1b).

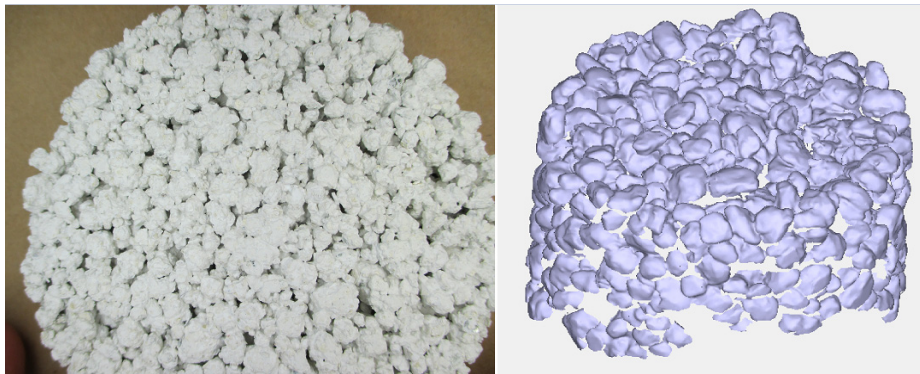


Figura 1. Cilindro de arlita aglomerada (a). Representación STL del modelo escaneado (b)

A la vista del modelo de la Figura 1(b), y sabiendo que un sólido parametrizado en formato STL debe representar una superficie completamente cerrada, podemos identificar como principal problema el de la no continuidad de la superficie del objeto digitalizado: la superficie aparece abierta en muchas zonas, con rangos de triángulos desconectados entre sí. Esta pérdida de continuidad en superficie impide, por ejemplo, que se pueda caracterizar mecánicamente el material a partir de su modelo.

Toolbox *stlTools*

Los prototipos de la lista de las funciones que componen la librería *stlTools* y la definición del requerimiento que implementan se muestra en la Tabla 1. Tanto el

código de la toolbox, el uso de sus funciones, la ayuda como algunos ejemplos de utilización están publicados y accesibles bajo licencia BSD en [5].

Tabla 1. Prototipos de las funciones y scripts de *stlTools* donde los parámetros principales del modelo son los los vértices (v), las caras (f) y las normales de cada cara (n)

Función	Requerimiento
<code>list = stlGetVerts(v, f, mode)</code>	identificación de triángulos abiertos (no conectados en alguno de sus tres lados)
<code>[vnew, fnew]=stlDelVerts(v, f, list, ind)</code>	recálculo de la matriz de triángulos cuando se eliminan vértices
<code>[vnew, fnew]=stlAddVerts(v, f, list)</code>	cálculo de una superficie de nuevos triángulos sobre un conjunto de vértices añadidos
<code>format=stlGetFormat(fileName)</code>	identificación de la codificación del fichero STL (binario o ASCII)
<code>[v, f, n, name]=stlRead(fileName)</code> <code>[v, f, n, name]=stlReadAscii(fileName)</code> <code>[v, f, n, name]=stlReadBinary(fileName)</code>	lectura de ficheros STL
<code>stlWrite(fileName)</code>	escritura de ficheros STL
<code>stlPlot(v, f)</code>	dibujo del modelo 3D
<code>stlDemo</code>	script de ejemplo de uso de la librería donde se resuelven algunos problemas de retocado y manipulación de objetos 3D en formato STL

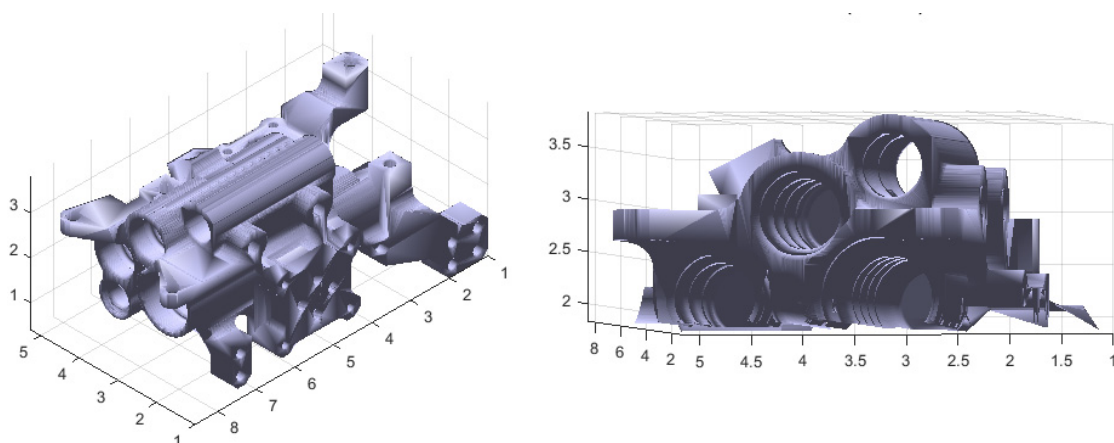


Figura 2. Ejemplo de uso de *stlTools* para (izq.) se leer el fichero y mostrar los datos del modelo de una bomba y posteriormente en (dcha.) realizar un corte de la misma en el plano Z

Equipamiento utilizado

Durante la etapa de adquisición de los datos utilizamos el scanner Optical RevEng de estereovisión activa. Esta tecnología se basa en la proyección sobre la superficie de interés de una serie de patrones de luz estructurada, de patrón conocido, que se deforma al adaptarse a las irregularidades de la superficie del objeto. El patrón deformado se captura mediante dos cámaras y, a posteriori, se calculan las coordenadas (x,y,z) de cada uno de los puntos de la malla. A la salida se obtiene un fichero con la información del escaneado en formato STL. Por otra parte, en la etapa de procesamiento del objeto digitalizado, y para el desarrollo de la toolbox, se ha utilizado un PC con microprocesador Intel Xeon (2.27 GHz) y 8 GB de RAM. El SO del PC es Windows Server 2012. La explotación de la toolbox para la manipulación de los

objetos se ha realizado utilizando el mismo hardware. El SDK usado es Matlab R2014b.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Ejemplo práctico

Como ejemplo de uso de *stlTools* para el manipulado de un fichero STL, se propone el cálculo del volumen de una semiesfera a partir del modelo 3D de una esfera que supondremos de diámetro d y centrada en el origen. Para obtener la representación 3D de una semiesfera sin discontinuidades en su superficie seguiremos los siguientes pasos:

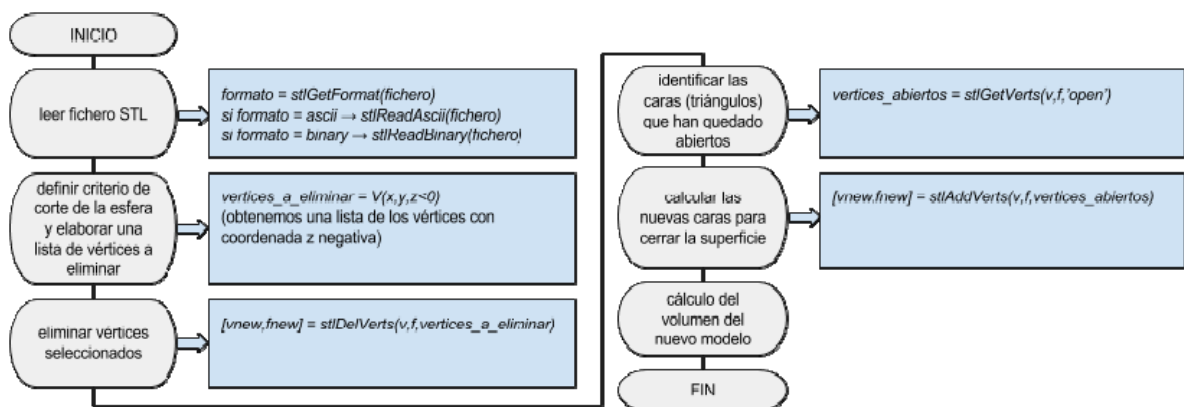


Figura 3. Algoritmo de manipulación de un modelo STL

Los resultados del cálculo del volumen de la semiesfera a partir del modelo STL manipulado coinciden con los obtenidos de su modelo matemático.

CONCLUSIONES

La facilidad de uso que la librería *stlTools* proporciona desde el framework de Matlab permite un control total sobre los datos de un modelo STL. Además, Matlab permite una rápida integración de *stlTools* con sus GUIs (Graphic User Interfaces) con lo que, de manera sencilla, se puede programar una aplicación de manipulación de sólidos 3D que de solución a todos aquellos problemas que no resuelven las aplicaciones comerciales. Finalmente cabe resaltar la posibilidad de compilar la aplicación en un stand-alone adaptado a la plataforma requerida y que se ejecute independientemente al framework de Matlab.

REFERENCIAS

- [1] Chua C.K., Leong K.F. and Lim C.S., World Scientific Publishing Co., 6, (2003)
- [2] Visual Computing Lab ISTI-CNR, 3D Systems, Inc.,(1989)
- [4] "SLC File Specification", 3D Systems, Inc., (1994)
- [5] Micó P., "stlTools", Matlab Central - File eXchange, file ID 51200, (2015)

Valores propios en Ingeniería: Aplicaciones y análisis de sensibilidad

R. Cantó, A. M. Urbano

*Instituto de Matemática Multidisciplinar
Universitat Politècnica de València
Camino de Vera s/n 46022 Valencia
e-mail: {rcanto, amurbano}@mat.upv.es*

RESUMEN

El cálculo de valores propios asociados a una matriz cuadrada tiene muchas aplicaciones en problemas de ingeniería, estadística y economía, por ejemplo en la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales, en el cálculo del vector de estados de una cadena de Markov, determinación de ejes de cónicas y cuádricas, diseño de sistemas de información, estudio de las oscilaciones de ciertas estructuras, optimización lineal, etc. (véanse, entre otros, [1-4]). En este trabajo se introducen diferentes métodos para su cálculo y el análisis de sensibilidad. Para ello se define el número de condición de un valor propio y se estudian diferentes aplicaciones.

Según [5], la palabra alemana *eigen* (eigenvalue) que se traduce como *propio* (valor propio), fue utilizada por primera vez por David Hilbert en 1904 (aunque Helmholtz la usó previamente con un significado parecido). Eigen se ha traducido también como inherente, característico o el prefijo auto- (autovalor) donde se aprecia el énfasis en la importancia de los valores propios para definir la naturaleza única de una determinada transformación lineal. El nombre valor característico también es utilizado.

INTRODUCCIÓN Y EJEMPLOS

Sea A una matriz cuadrada de orden n con números complejos. El número complejo λ se llama *valor propio* de A , asociado al *vector propio* no nulo \mathbf{v} , si $A\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$. El vector propio \mathbf{v} también se llama vector propio por la derecha de A asociado a λ , para diferenciarlo de un vector no nulo \mathbf{y} que se llama *vector propio por la izquierda* de A , asociado al valor propio λ , si $\mathbf{y}^T A = \lambda\mathbf{y}^T$.

El cálculo de valores y vectores propios aparece en una amplia variedad de aplicaciones que abarcan la mayoría de las áreas de ciencia e ingeniería. Los modelos matemáticos de muchos problemas de ingeniería se modelizan mediante sistemas de ecuaciones diferenciales o en diferencias, cuya solución se expresa mediante los valores y vectores propios de las matrices asociadas a dichos sistemas. Además, importantes características de los sistemas, tales como la *estabilidad*, pueden ser determinadas conociendo la naturaleza y la localización de los valores propios [2, 4]. Por ejemplo, si consideramos un sistema lineal homogéneo de ecuaciones diferenciales con coeficientes constantes, que representamos en forma matricial como $\dot{\mathbf{x}}(t) = A\mathbf{x}(t)$, la solución de este sistema está relacionada con los valores y vectores propios de A . Si A tiene n vectores propios linealmente independientes, entonces la solución general del sistema es

$$y(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} v_1 + c_2 e^{\lambda_2 t} v_2 + \dots + c_n e^{\lambda_n t} v_n$$

donde $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ son los valores propios de A asociados a los vectores propios v_1, v_2, \dots, v_n . Además es conocido que una condición para que la solución en equilibrio del sistema sea *asintóticamente estable* consiste en que todos los valores propios de A tengan parte real negativa. En cambio, si al menos un valor propio tiene parte real positiva, entonces la solución en equilibrio del sistema será *inestable*.

Mientras que los sistemas en tiempo continuo son modelizados mediante ecuaciones diferenciales, los sistemas en tiempo discreto se modelizan mediante sistemas de ecuaciones en diferencias $x_{k+1} = Ax_k + b$. En este caso, el sistema es asintóticamente si todos los valores propios de A se encuentran dentro del círculo unidad, y la solución en equilibrio es inestable si al menos un valor propio tiene módulo mayor que uno.

En el estudio de procesos estocásticos discretos [3], se llama *cadena de Markov* a una sucesión de ensayos u observaciones en la que cada ensayo tiene el mismo número finito de resultados posibles y donde la probabilidad de cada resultado para un ensayo dado depende sólo del resultado del ensayo inmediatamente precedente y no de cualquier resultado previo. En cierto modo, es como si el sistema no tuviese "memoria". Aplicaciones de las cadenas de Markov se pueden encontrar en diferentes áreas como en problemas de la termodinámica y de física estadística, para formular modelos climatológicos básicos, en modelos epidemiológicos, economía y finanzas, así como señalar que el pagerank de una página web (usado por Google en sus motores de búsqueda) se define a través de una cadena de Markov, donde la posición que tendrá una página en el buscador será determinada por su peso en la distribución estacionaria de la cadena.

Una cadena de Markov *homogénea o estacionaria* es una secuencia X_1, X_2, X_3, \dots de variables aleatorias donde la probabilidad de ir del estado i al estado j en una etapa no depende del tiempo en el que se encuentra la cadena, i.e. $P(X_n = j | X_{n-1} = i) = P(X_1 = j | X_0 = i)$ para todo n y para cualquier i, j .

Una cadena de Markov homogénea se representa mediante un sistema de ecuaciones en diferencias $X_n = PX_{n-1}$, para $n=1, 2, \dots$. La matriz P recibe el nombre de matriz de transición de estados, y su elemento (i, j) corresponde a la probabilidad de ir del estado i al j en una etapa. Todos sus elementos son mayores o iguales que cero y menores o iguales que uno, y la suma de los elementos de cada una de sus columnas vale la unidad. A una matriz de transición de este tipo se la conoce con el nombre de *matriz estocástica*.

Muchas de las propiedades de una cadena de Markov homogénea se pueden obtener a través de su *matriz de transición* de estados P . De las propiedades que satisfacen las matrices estocásticas destacamos que el módulo de cualquier valor propio de P es menor o igual que la unidad, además uno es siempre un valor propio de P y existe un vector propio v de P asociado al valor propio uno cuyas componentes son todas mayores o iguales que cero. Uno de los objetivos que se persigue al modelizar una determinada situación real es el de poder conocer su comportamiento a largo plazo. Para ello se calcula su *vector de probabilidad invariante* y , que satisface la ecuación $yP = y$. A este vector también se le llama *distribución estacionaria* o *distribución de equilibrio*. Obsérvese que el vector y se puede calcular como un vector propio por la izquierda de la matriz P asociado a su valor propio uno.

MÉTODOS DE CÁLCULO

El método directo para hallar los valores propios de la matriz A consiste en calcular los ceros o raíces de su polinomio característico:

$$p(\lambda) = \det(A - \lambda I) = (-1)^n (\lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1} \lambda + a_n)$$

mediante un método estándar de cálculo de las raíces de un polinomio.

Desafortunadamente, este proceso no es una buena aproximación cuando el tamaño es $n \geq 5$ ya que según el Teorema de Abel es imposible resolver mediante un número finito de operaciones elementales los polinomios de grado mayor o igual que 5. En estos casos, se han estudiado distintos métodos numéricos o iterativos para hallar los valores propios de A como el método de la potencia iterada y todas sus variantes (Wielandt, 1944), método de Rayleigh cuando A es simétrica, métodos de deflación de Hotelling y de Wielandt, método de Givens, métodos de reducción, factorización QR, etc. (véase, entre otros, [6-14]).

ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Dado un valor propio simple λ_i de una matriz real A , un vector propio por la derecha \mathbf{v}_i y un vector propio por la izquierda \mathbf{y}_i , ambos asociados a λ_i , se llama *número de condición del valor propio* λ_i al número positivo (véanse [8-14]):

$$s_i = \frac{\|\mathbf{v}_i\| \|\mathbf{y}_i\|}{|\mathbf{y}_i^T \mathbf{v}_i|}$$

Notar que s_i no es más que el inverso del coseno del ángulo que forman los vectores \mathbf{v}_i y \mathbf{y}_i , por lo que $s_i \geq 1$. La interpretación del número de condición de un valor propio es que una perturbación de orden $O(\varepsilon)$ en A puede causar una perturbación de orden $O(\varepsilon s_i)$ en el valor propio λ_i . Por tanto, cuanto más cercano esté s_i a 1, menor efecto tendrá sobre el valor propio λ_i una perturbación en A .

Ejemplo. Consideremos la matriz

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ -2 & 3 & -2 \\ 0 & 0 & 1.9999 \end{pmatrix}$$

Valores propios de A : $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 2$, $\lambda_3 = 1.9999$.

Vectores propios por la derecha de A :

$$\mathbf{v}_1^T = (1, 1, 0), \mathbf{v}_2^T = (1, 2, 0), \mathbf{v}_3^T = (10000, 20000, 1).$$

Vectores propios por la izquierda de A :

$$\mathbf{v}_1^T = (2, -1, 0), \mathbf{v}_2^T = (-1, 1, -10000), \mathbf{v}_3^T = (0, 0, 1).$$

Los correspondientes números de condición de los valores propios son:

$$s_1 = 3.1623, s_2 = 22360.6799, s_3 = 22360.6798.$$

Como los números de condición s_2 y s_3 son grandes, pequeños cambios que se produzcan en los elementos de la matriz A pueden dar lugar a grandes modificaciones de los valores propios λ_2 y λ_3 . En efecto, si consideramos la siguiente perturbación de la matriz A con la pequeña modificación del elemento en la posición (3,1):

$$B = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ -2 & 3 & -2 \\ 0.00001 & 0 & 1.9999 \end{pmatrix}$$

Valores propios de B : $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 1.0000 + 0.0032j$, $\lambda_3 = 1.0000 - 0.0032j$.

Así pues, un pequeño cambio en un elemento de la matriz A que pasa de valer 0 a 0.00001 produce que los valores propios λ_2 y λ_3 hayan cambiado significativamente pasando a ser números complejos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto DGI MTM2013-43678-P.

REFERENCIAS

- [1] Hogben L., Handbook of Linear Algebra, Chapman and Hall/CRC Press, Florida. (2007).
- [2] Datta B.N., Numerical Linear Algebra and Applications, Brooks and Cole Publishing Co., California. (1995)
- [3] Winston W.L., Investigación de operaciones. Aplicaciones y algoritmos, Thomson editores, México. (2005).
- [4] Edwards C.H., Penney D.E., Ecuaciones Diferenciales Elementales, Prentice-Hall, México, (1993).
- [5] Available from: http://es.wikipedia.org/wiki/Vector_propio_y_valor_propio (2015).
- [6] Brauer A., Limits for the characteristic roots of matrices IV: Applications to stochastic matrices, Duke Math. J. 19, pp. 75-91 (1952).
- [7] Bru R., Cantó R., Soto R., Urbano A.M., A Brauer's Theorem and related results, Central European Journal of Mathematics 10(1), pp. 312-321 (2012).
- [8] Bru R., Cantó R., Urbano A.M., Improving the condition number of a simple eigenvalue, submitted (2015).
- [9] Bru R., Cantó R., Urbano A.M., "An application of the Modified Gram-Schmidt Algorithm", Proceedings of the XXIV Congress on Differential Equations and Applications/XIV Congress on Applied Mathematics, Cádiz, June 8-12, pp. 1-5 (2015).
- [10] Byers R., Kressner D., On the condition of a complex eigenvalue under real perturbations, BIT Numerical Mathematics 43(1), pp. 1-18 (2003).
- [11] Golub G.H., Van Loan C.F., Matrix Computations, Fourth Edition, Johns Hopkins, Baltimore. (2013).
- [12] Saad Y., Numerical Methods for large eigenvalue problems, SIAM, Philadelphia. (2011).
- [13] Watkins D.S., Fundamentals of Matrix Computations, John Wiley and Sons, New York. (1991).
- [14] Wilkinson J.H., The algebraic eigenvalue problem, Oxford University Press. (1965).

Modelos matemáticos para el estudio de enfermedades con diferentes procesos de infección

B. Cantó⁽¹⁾, C. Coll⁽²⁾, E. Sánchez⁽²⁾

Institut de Matemàtica Multidisciplinar. Departament de Matemàtica Aplicada

(1) Escola Politècnica Superior d'Alcoi, Universitat Politècnica de València

Passeig del Viaducte, 1 03801 Alcoi (Alacant)

e-mail: bcanto@mat.upv.es

(2) Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño, Universitat Politècnica de València

Camino de Vera, 14 46071 Valencia

RESUMEN

En este trabajo se construye y se analiza un modelo epidemiológico donde el contagio del individuo susceptible puede producirse tanto por contacto directo con un individuo infectado como por contacto indirecto debido a patógenos que se encuentran en un entorno contaminado. Como primera etapa, se obtiene el punto de equilibrio libre de enfermedad con el fin de poder linealizar el modelo y se estudia el número reproductivo básico. De este modo, se establecen los requisitos que debe cumplir el modelo para que la enfermedad tienda a desaparecer.

INTRODUCCIÓN

Los modelos matemáticos son utilizados para estudiar la evolución de las epidemias en un proceso infeccioso. Para ello, se estudia la dependencia entre sí de las variables básicas del proceso. Conocer la interrelación entre ellas permite obtener información sobre el comportamiento de la enfermedad e incluso se puede predecir cómo evolucionará la enfermedad a lo largo del proceso. El parámetro que nos permite conocer esta evolución se conoce en la literatura como el número reproductivo básico R_0 que se define como el umbral para determinar la estabilidad del equilibrio cuando el sistema está libre de enfermedad, es decir, es un indicador que permite saber si la enfermedad tiende a desaparecer o no. Así, si $R_0 < 1$ el sistema es estable y la enfermedad tiende a desaparecer, si $R_0 = 1$ la trayectoria del sistema se mantiene en un entorno cercano al punto de equilibrio pero no tiende a él y la enfermedad, por tanto se mantiene, y si $R_0 > 1$ el sistema no es estable y la enfermedad no desaparece, sino que tiende a aumentar (más información en [1]).

En este trabajo, se considera un modelo SIR con la incorporación de dos tipos de contagio: directo e indirecto. El modelo incorpora cuatro tipos de variables, tres que representan a los individuos y una cuarta que representa el agente patógeno, por ejemplo bacterias, que produce la infección, así: $S(t)$ representa el número de individuos susceptibles de infectarse, $I(t)$ el número de individuos infectados, $R(t)$ el número de individuos que se recuperan y $B(t)$ la cantidad de bacterias que provocan la infección, todos en un determinado instante t . Denotamos por $N(t)$ la población total de individuos, por tanto $N(t) = S(t) + I(t) + R(t)$.

Como se trata de un proceso discreto, el modelo considerado, denotado por SIR, tiene la siguiente representación matemática usando ecuaciones en diferencias:

$$\begin{aligned} S(t+1) &= pS(t) - \alpha I(t)S(t) - \sigma B(t)S(t) + b(t) \\ I(t+1) &= qI(t) + \alpha I(t)S(t) + \sigma B(t)S(t) - \mu I(t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}R(t+1) &= rR(t) + \mu I(t) \\ B(t+1) &= sB(t) + \beta I(t)\end{aligned}$$

donde:

- p, q, r y s son las probabilidades de supervivencia que tienen los individuos susceptibles, infectados, recuperados y las bacterias, respectivamente;
- $\alpha I(t)S(t)$ indica el número total de individuos susceptibles que han sido infectados por contacto con otros individuos infectados. Se trata del contagio directo;
- $\sigma B(t)S(t)$ indica el número total de individuos susceptibles que han sido infectados por contacto con las bacterias. Se trata del contagio indirecto;
- $\mu I(t)$ indica la cantidad de individuos infectados que se recuperan, $q \geq \mu$.
- $\beta I(t)$ indica la cantidad de bacterias nuevas producidas por individuos infectados;
- $b(t)$ es la función de reposición de individuos susceptibles.

El objetivo de este trabajo es obtener condiciones para que el sistema propuesto tenga soluciones factibles, es decir, que su trayectoria sea no negativa y obtener condiciones para que la enfermedad estudiada remita, tanto cuando se considere que la población es constante como cuando sea variable.

MODELO Y TÉCNICAS EMPLEADAS

Se considera el caso general, es decir, en el que la población es variable y existe tanto el contacto directo como el contacto indirecto, ya que los resultados obtenidos pueden aplicarse al resto de casos. En este trabajo consideramos funciones de reposición de individuos de forma que la población $N(t)$ tiende a N^* cuando el tiempo tiende a infinito.

Todo sistema SIR tiene una evolución no negativa. Para nuestro sistema SIR, se demuestra que las condiciones suficientes que aseguran la no negatividad de la solución vienen dadas por el siguiente resultado.

Si $I(t) \leq \frac{p - \sigma B(t)}{\alpha}$ entonces la solución del sistema SIR es no negativa.

En este trabajo se van a considerar dos formas específicas para la función de reposición. La primera se trata de una función lineal y se utiliza por su simplicidad en la descripción de los procesos y permite obtener conclusiones de una manera sencilla (ver [2]). La segunda es del tipo Beverton-Holte que es ampliamente usada sobretodo en modelos donde se estudia el crecimiento de una población, por ejemplo [3]. Con ellas se obtienen las condiciones que deben verificarse para que exista el punto de equilibrio libre de enfermedad.

Nótese que en el punto de equilibrio libre de enfermedad el sistema debe satisfacer que $I^*=R^*=B^*=0$. Por tanto, dicho punto viene dado por $(N^*, 0, 0, 0)$.

Si se considera la función de reposición lineal $b(t)=\gamma S(t)$, el punto de equilibrio libre de enfermedad existe siempre que $\gamma=1-p$.

Si se considera la función de Beverton- $b(t) = \frac{bS(t)}{1-\alpha N(t)}$ Holt , con $a>0, b>1$, el punto de equilibrio libre de enfermedad existe siempre que la población cumpla la siguiente igualdad: $N^* = \frac{b}{\alpha(1-p)} - \frac{1}{\alpha}$.

Por otra parte y con el fin de obtener número reproductivo básico R_0 se linealiza el sistema (1) alrededor del punto de equilibrio $(N^*, 0, 0, 0)$. Como $I^*=R^*=B^*=0$ tenemos que:

$$I(t)S(t) \sim I^*S(t) + S^*I(t) \sim S^*I(t) \quad \text{y} \quad B(t)S(t) \sim B^*S(t) + S^*B(t) \sim S^*B(t)$$

y haciendo la $\hat{x}(t) = x(t) - x^*$ traslación, siendo

$$x(t) = (S(t) \ I(t) \ R(t) \ B(t))^T$$

y x^* el punto libre de enfermedad obtenemos un sistema con , $\hat{S}(t) = S(t) - N^*$

$$\hat{I}(t) = I(t), \hat{R}(t) = R(t) \text{ y } \hat{B}(t) = B(t).$$

Cuando la infección se produce sólo por contacto directo el número reproductivo básico se define como $R_0 = \rho(F(I - T)^{-1})$, siendo $I(t + 1) = (T + F)I(t)$, donde T es la matriz de transmisión y F la matriz de fertilidad o infección en el caso de epidemias. Pero si se considera que la infección se produce por cualquier tipo de contacto, como las bacterias influyen en los individuos infectados, el sistema de ecuaciones que debe tenerse en cuenta para definir el nuevo R_0 es:

$$\begin{pmatrix} \hat{I}(t+1) \\ \hat{B}(t+1) \end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} q - \mu & 0 \\ 0 & s \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \alpha N^* & \sigma N^* \\ \beta & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \hat{I}(t) \\ \hat{B}(t) \end{pmatrix},$$

donde $T = \begin{pmatrix} q - \mu & 0 \\ 0 & s \end{pmatrix}$ y $F = \begin{pmatrix} \alpha N^* & \sigma N^* \\ \beta & 0 \end{pmatrix}$. Así estamos considerando tanto los nuevos infectados como las nuevas bacterias a partir de un infectado y de una bacteria primaria. En este caso,

$$R_0 = \left(\frac{1}{s(1-q+\mu)} \right) \left(\alpha N^* + \sqrt{\frac{\alpha^2 (N^*)^2 + 4\beta \sigma N^* (1-q+\mu)}{1-s}} \right)$$

Para que se verifique $R_0 < 1$ y la enfermedad desaparezca, la población debe cumplir la siguiente condición:

$$0 < N^* < K, \text{ siendo } K = \frac{(1-s)(1-q+\mu)}{\sigma\beta + \alpha(1-s)} .$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las condiciones que debe cumplir la población para que las enfermedades con diferentes formas de contagio tiendan a desaparecer, son las siguientes, según el caso.

Caso 1. Contagio directo. En este caso $\sigma = 0$. Los resultados están en [4].

Caso 2. Contagio indirecto. En este caso $\alpha = 0$, ver [5]. Se obtiene que para que el sistema tenga solución no negativa debe cumplirse que si $B(t) \leq \frac{\beta}{\alpha}$. Además, la enfermedad tiende a desaparecer si

$$N^* < \frac{(1-s)(1-q+\mu)}{\sigma\beta}$$

Caso 3. Contagios directo e indirecto. Este es el caso tratado en la sección anterior y se llega a la conclusión de que si $I(t) \leq \frac{p-\sigma B(t)}{\alpha}$ entonces el sistema tiene solución no negativa. Además, si se define $K = \frac{(1-s)(1-q+\mu)}{\sigma\beta + \alpha(1-s)}$, entonces:

- (a) Si $N^* < K$ entonces la enfermedad tiende a desaparecer.
- (b) Si $N^* > K$ entonces la enfermedad crece produciendo una pandemia.
- (c) Si $N^* = K$ entonces la enfermedad se vuelve endémica.

Como se observa en los resultados dados anteriormente, lo que se ha obtenido es una cota que nos permite conocer de antemano cómo evolucionará la epidemia. Por otra parte, se puede comprobar que los resultados para los casos en que se considere la población constante son los mismos que los obtenidos cuando se considera la población variable, siendo $N^* = N$.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudia un modelo epidemiológico en el que la epidemia puede contagiarse tanto por contacto directo, como por contacto indirecto. Una vez realizado el estudio se puede concluir que, en este caso no influye que la población sea constante o variable, ya que en el punto de equilibrio libre de enfermedad la población está determinada. Por otra parte, las condiciones obtenidas para asegurar la no negatividad de la solución del sistema relacionan los individuos infectados con la probabilidad de infección por medio de las bacterias. Finalmente, se ha obtenido una condición que relaciona la población con las variables del sistema, que permite asegurar que la enfermedad desaparecerá.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está subvencionado por MTM2013-43678-P.

REFERENCIAS

- [1] Neal P., "The basic reproduction number and the probability of extinction for a dynamic epidemic model", *Mathematical Bioscience*. 236, 31-35 (2012).
- [2] Cantó B., Coll C. and Sánchez E., "Structured parametric epidemic model", *International Journal of Computer Mathematics*. 1-10 (2013). DOI: 10.1080/00207160.2013.800864.
- [3] Allen L.S.J., van den Driessche P., "The basic reproduction number in some discrete-time epidemic models", *Journal of Difference Equations and Applications*. 14(10), 1-19 (2008).
- [4] Cantó B., Coll C. and Sánchez E., "Modelos matemáticos en epidemiología. Parámetros significativos", *I Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias*. (2013).
- [5] Cantó B., Coll C. and Sánchez E., "Mathematical analysis of the infection through the pathogen density in the environment". To appear.

Determinación del porcentaje de agente de acoplamiento en composites de bioPE con carga lignocelulósica

N. Montanes, T. Boronat, O. Fenollar, D. Garcia-Sanoguera, M.D. Samper

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM),
Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy, (Alicante)
e-mail: nesmonmu@upv.es*

RESUMEN

En el presente trabajo se ha investigado acerca de cuál es la proporción óptima de agente de acoplamiento que se debe añadir en el desarrollo y formulación de un nuevo material compuesto, comercialmente viable, basado 100% en recursos naturales, esto es en un "green composite". La matriz de este nuevo material compuesto es un biopolietileno obtenido de la caña de azúcar y como carga de refuerzo lignocelulósica se ha utilizado *Thymus Moroderi* (TM), un residuo que se produce como resultado de la destilación de un licor fabricado por una empresa local. Con el fin de mejorar la adhesión entre la matriz y la carga, en una primera fase del estudio se evaluaron cuatro posibles agentes de acoplamiento con el objetivo de determinar cuál era el más conveniente. Del análisis de los resultados obtenidos tras la realización de una caracterización térmica y mecánica completa de los compuestos elaborados, se concluyó que el blend tratado con el agente Poly(Ethylene-co-glycidil Methacrylate) (PEGM) era el que presentaba mejores características, ya que se aumentaba notoriamente la interface entre la matriz y la carga. Siendo que todos los agentes de acoplamiento se habían añadido en la proporción de un 10% de la carga, en esta segunda fase como se ha mencionado el objetivo ha sido establecer cuál es la proporción óptima en la que se debe añadir dicho agente de acoplamiento.

INTRODUCCIÓN

El imparable crecimiento de la conciencia medioambiental está impulsando la búsqueda de nuevos materiales "eco-amigables" que presenten altos rendimientos a precios asequibles. Términos como "renovable", "reciclable", "sostenible" o "biodegradable" son palabras importantes que además se están convirtiendo en moda [1]. Por otro lado, los altos costos de los materiales poliméricos y los riesgos intrínsecos de los productos derivados del petróleo han colaborado a que en los últimos años se observe una creciente tendencia en el desarrollo, investigación y aplicación de biocomposites [2].

Los materiales compuestos de origen bio son aquellos en los que bien la matriz, bien el refuerzo, o ambos, provienen de recursos renovables. Las cargas naturales lignocelulósicas de refuerzo están ganando cada vez más aceptación en aplicaciones estructurales con matriz termoplástica debido a que presentan buena flexibilidad durante el procesado, alta rigidez específica y un bajo coste lo que las hacen muy atractivas a los fabricantes. Algunos ejemplos de fibras naturales que se han utilizado en los últimos años como refuerzo en biocomposites son las que provienen del yute, del lino, del cáñamo, de la piña, del coco, del maíz, del arroz, etc. [3].

En su dedicación al destilado de bebidas alcohólicas, la empresa "Licores Sinc, S.A." produce grandes cantidades de residuos lignocelulósicos que no se utilizan para otro subproceso y se vierten directamente a la basura. El presente trabajo es fruto de una

investigación que gira entorno a estudiar la viabilidad de utilizar los residuos de *Thymus Moroderi*, también llamado cantahueso o cantueso, provenientes de la destilación de uno de los licores fabricados por dicha empresa, como cargas de materiales poliméricos, en concreto de un polietileno biopolímero (bioPE) obtenido a partir del etanol de la caña de azúcar. De este modo, además de dar utilidad a un residuo industrial, el material compuesto desarrollado presenta tanto la matriz como la carga de origen completamente natural.

Son muchos los factores que influyen en el comportamiento de los polímeros con carga, como por ejemplo las características, la cantidad introducida o la adhesión interfacial de dicha carga. A este respecto el polietileno es un polímero hidrofóbico [4], mientras que el TM es una carga hidrofílica. Es por esto que se añaden agentes de acoplamiento con el objetivo de lograr una mayor interacción entre la matriz polimérica y la carga, ya que los agentes de acoplamiento proporcionan una superficie hidrofóbica para la carga que aumenta la adherencia con los polímeros hidrofóbicos. Una vez determinado en una fase anterior el agente de acoplamiento idóneo a utilizar con el TM, en el presente trabajo se pretende determinar cuál es la proporción óptima en la que dicho agente de acoplamiento debe agregarse.

EXPERIMENTAL

Manteniendo constante la carga de TM en un 30% del peso total, el agente de acoplamiento seleccionado ha sido añadido en un 5, 10, 15 y 20 por ciento de la carga.

Como matriz se ha utilizado un polietileno de alta densidad grado SHA7260 suministrado por Braskem (São Paulo, Brasil) que es obtenido de la caña de azúcar por lo que es un biopolímero de polietileno verde (bioPE). El *Thymus Moroderi* (TM) ha sido proporcionado por una compañía local de licores. El agente de acoplamiento Poly(Ethylene-co-glycidil Methacrylate) (PEGM) ha sido proveído por Sigma–Aldrich (Sigma–Aldrich Química, S.A., Madrid, Spain).

El TM fue secado durante 24 horas en un horno a 60°C con el objetivo de eliminar el alcohol neutro de la destilación por evaporación. Tras ello el TM fue molido y pasado a través de un tamiz con un tamaño de 25 µm de malla. Para ello se empleó un molino centrífugo Mill ZM 200 de la compañía Retsch (Düsseldorf, Germany).

El bioPE, el TM y las diferentes proporciones de agente de acoplamiento fueron mezclados empleando una extrusora de doble tornillo corrotante, la cual está dividida en cuatro áreas. El perfil de temperaturas de proceso aplicado, desde la zona de alimentación hasta la boquilla, fue 180, 185, 190 y 195°C. El diámetro exterior de los tornillos es de 30 mm. La velocidad de giro fue fijada en 20 rpm. Por último los blends fueron peletizados para poder inyectar probetas para realizar los ensayos de tracción, de flexión y de impacto con un molde de inyección. Para este fin se utilizó una máquina de inyección Meteor 270/75 de Mateu&Solé® (Barcelona, Spain). La temperatura a la que se realizó la inyección de las probetas fue 200°C.

Con el objetivo de analizar los compuestos obtenidos se llevaron a cabo una serie de análisis y ensayos, en concreto un análisis calorimétrico empleando un DSC Mettler-Toledo 821e (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), un análisis termogravimétrico utilizando un TGA Mettler-Toledo 851e-TGA-SDTA system (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), unos ensayos de flexión y tracción usando

una máquina universal de ensayos de flexión ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) y unos ensayos de impacto disponiendo de una máquina de ensayos totalmente instrumentada de la firma Metrotec (San Sebastian, Spain) con un péndulo Charpy.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos de los análisis térmicos (DSC y TGA). No se aprecian diferencias significativas como resultado de la adición de diferentes porcentajes de agente de acoplamiento, pero en todos los casos el rango de temperatura de trabajo ha aumentado en $\pm 20^{\circ}\text{C}$ en el margen superior.

Tabla 1. Resultados térmicos de las materias primas y de los compuestos de PE con TM con diferentes proporciones de agente de acoplamiento.

	Entalpía Normalizada (J/g)	Temperatura de Fusión ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de Degradación ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) al 2% de pérdida de peso
PE	178.23	136.08	253.60	364.52
TM	-	-	248.71	117.67
PE70-TM30	147.81	137.25	270.83	278.00
PE68.5-TM30-PEGM1.5	128.02	140.48	270.48	288.66
PE67.0-TM30-PEGM3.0	131.03	140.38	270.60	287.33
PE65.5-TM30-PEGM4.5	134.80	138.65	264.97	302.66
PE64.0-TM30-PEGM6.0	139.91	138.13	278.49	293.33

El análisis termogravimétrico (TGA) revela que, debido a que todos los blends contienen la misma cantidad de carga, habiéndose variado sólo el porcentaje de agente de acoplamiento, todos los compuestos presentan un comportamiento térmico similar. Cabe comentar que el compound al que se le ha añadido un 4.5% en peso total de agente de acoplamiento es el que presenta una temperatura de degradación algo mayor.

Tabla 2. Caracterización mecánica.

	Módulo de Tracción (MPa)	Resistencia máxima tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Módulo Flexión (MPa)	Resistencia máxima flexión (MPa)	Energía impacto Charpy (kJ/m^2)
PE	373 \pm 8.61	19.6 \pm 0.2	520 \pm 8.8	804 \pm 30.0	23.9 \pm 0.3	3.1 \pm 0.02
PE70-TM30	645 \pm 76.9	16.2 \pm 0.6	2.83 \pm 0.5	1690 \pm 131	27.2 \pm 2.8	2.4 \pm 0.01
PE68.5-TM30-PEGM1.5	633 \pm 29.6	21.9 \pm 0.4	4.14 \pm 0.4	1201 \pm 170	32.9 \pm 3.4	1.9 \pm 0.01
PE67.0-TM30-PEGM3.0	554 \pm 42.1	23.6 \pm 0.8	3.63 \pm 0.4	1368 \pm 99.7	33.2 \pm 2.6	2.6 \pm 0.03
PE65.5-TM30-PEGM4.5	596 \pm 50.9	21.5 \pm 0.6	4.07 \pm 0.3	1173 \pm 101	33.1 \pm 1.3	2.1 \pm 0.04
PE64.0-TM30-PEGM6.0	583 \pm 46.1	22.0 \pm 0.5	3.94 \pm 0.3	1199 \pm 90.9	33.1 \pm 2.3	2.5 \pm 0.02

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos de la caracterización mecánica. Se puede concluir que la adición del TM como carga incrementa la rigidez. En general la unión entre la carga hidrófila y la matriz de polímero hidrófobo es débil, lo que obstaculiza la propagación del estrés [5]. Este efecto ocurre en todos los blends, pero el tratado

con un 3% de agente de acoplamiento en peso total es el que presenta comparativamente las mejores propiedades mecánicas, como puede observarse, lo que indica una mejor unión entre la matriz y la carga.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos la proporción óptima de agente de acoplamiento que se debe añadir es un 3% en peso total, es decir un 10% respecto de la carga. Aunque las propiedades térmicas de los blends tratados con ese porcentaje no son particularmente sobresalientes, en contrapartida las mecánicas sí que destacan respecto a los blends tratados con otros porcentajes, siendo que un 10% respecto de la carga de agente de acoplamiento le otorga a ésta una mejor interfaz con la matriz.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la empresa "Licores Sinc, S.A." su colaboración mediante la aportación del Thymus Moroderi. Este estudio ha sido financiado por la Conselleria d'Educació, Cultura i Esport de la Generalitat Valenciana (Referencia: GV / 2014/008).

REFERENCIAS

- [1] Satyanarayana, K.G., Arizaga, G.G.C. & Wypych, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. *Progress in Polymer Science*, 34, 982-1021,(2009).
- [2] Ferrero B, Boronat T, Moriana R, Fenollar O, Balart R. Green Composites Based on Wheat Gluten Matrix and Posidonia Oceanica Waste Fibers as Reinforcements. *Polym Compos.*;34:1663-9, (2013).
- [3] Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.P. & Sain, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Progress in Polymer Science*, 37, 1552-1596, (2012).
- [4] Huang H. Structure development and property changes in high-density polyethylene/calcium carbonate blends during pan-milling. *Journal of Applied Polymer Science.*;74:1459-64, (1999)
- [5] Yang HS, Wolcott MP, Kim HS, Kim S, Kim HJ. Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. *Compos Struct.*;79:369-75, (2007).

Propiedades acústicas de sistemas constituidos por paneles perforados de PVC y madera con corcho

C. Marqués da Silva⁽¹⁾, J.M. Barrigón Morillas⁽¹⁾, R. Maderuelo Sanz^(1,2), M. Martín Castizo⁽²⁾, J.A. Antequera Barroso⁽¹⁾, A.V. Nadal Gisbert⁽³⁾, J.E. Crespo Amorós⁽³⁾

(1) Departamento de Física Aplicada, Escuela Politécnica de Cáceres, Universidad de Extremadura, Avda. Universidad, s/n, 10003 (Cáceres)

e-mail: barrigon@unex.es

(2) Instituto Tecnológico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcción, INTROMAC Campus Universitario s/n, 10071 (Cáceres)

e-mail: rmaderuelo@intromac.com

(3) Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoy

Plaza Ferrándiz i Carbonell, 03801 Alcoi (Alicante)

e-mail: jocream@dimm.upv.es

RESUMEN

El corcho es un material natural que presenta muy buenas propiedades térmicas y acústicas y que lo hacen susceptible de ser empleado en el ámbito de la acústica de la edificación. En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos al caracterizar acústicamente, mediante un tubo de impedancia normalizado, sistemas acústicos absorbentes constituidos por granos de corcho, de diferentes granulometrías, procedentes de los residuos generados por la industria taponera a los que se les ha superpuesto paneles perforados fabricados con madera y PVC.

INTRODUCCIÓN

El empleo de paneles perforados es una buena alternativa en la actualidad a los materiales absorbentes acústicos tradicionales como son los materiales fibrosos y las espumas. De forma generalizada estos se fabrican a partir de plástico o metal, aunque también pueden ser de cartón o madera contrachapada, empleándose, de forma complementaria o como reemplazo de otros materiales que, en entornos agresivos, puedan sufrir cierto deterioro en sus propiedades acústicas por su exposición al medioambiente o que precisen de unas buenas condiciones de limpieza y salubridad. Su comportamiento acústico viene determinado principalmente por el tamaño de sus perforaciones, la distancia entre centros de las perforaciones, la porosidad del panel, su espesor o el espesor de la cavidad formada entre éste y una pared rígida. Éstos ofrecen una mayor resistencia acústica cuando sus perforaciones son de tamaño sub-milimétrico (denominados microperforados), debido a que, la fricción en las mismas supone un aumento de la atenuación sonora a frecuencias bajas y medias [1,2].

Mediante el aumento del espesor de la cavidad de aire o del panel se logra mejorar el comportamiento acústico a bajas frecuencias, aunque las limitaciones de espacio pueden restringir, en gran medida, el empleo de este tipo de soluciones, pudiéndose tomar otro tipo de soluciones como la de superponer, en su parte posterior, cualquier material absorbente, por lo general de tipo fibrosos. En este trabajo, se ha optado por utilizar granos de corcho suelto con diferentes granulometrías logrando, de esta forma, obtener una solución acústica con la que se obtienen interesantes resultados a bajas

frecuencias, aprovechando además el comportamiento acústico de los granos de corcho sin aglutinar [3].

La caracterización de este tipo de materiales se ha obtenido de forma experimental a partir de su coeficiente de absorción, a incidencia normal, mediante el empleo de un tubo de impedancia según la Norma UNE EN ISO 10534-2:2002 [4].

MÉTODOS EXPERIMENTALES

El material utilizado en este trabajo ha sido grano de corcho blanco, procedente del sobrante de la fabricación de los tapones de corcho de las industrias corcheras transformadoras de San Vicente de Alcántara de Cáceres. El grano de corcho, proporcionado por IPROCOR, se ha separado mediante una tamizadora mecánica utilizando diferentes tamices y obteniendo muestras con tamaños de grano comprendidos entre 1.6-2.8 mm y 5.0-6.3 mm, de igual forma se emplearon paneles de PVC (de espesor 2.15 mm) y de madera contrachapada (de espesor 8.00 mm) con diferente número de perforaciones (de 4.5 mm de diámetro).

Para la caracterización acústica, se emplea el método que establece la Norma UNE EN ISO 10534-2:2002 [6]. El coeficiente de absorción acústico a incidencia normal fue medido mediante un tubo de impedancia modelo 4206 T de Brüel & Kjaer, en el rango de frecuencias de 100 a 5000 Hz, sistema multi-analizador PULSE de 4 canales de Brüel & Kjaer, modelo 3560 C, amplificador de potencia de Brüel & Kjaer, modelo 2716 C, micrófonos ¼ de pulgada de Brüel & Kjaer, modelo 4187 y software Material Testing para Pulse de Brüel & Kjaer, modelo 7758. Se ha empleado un tubo con diámetro de 100 mm, obteniendo valores para el rango de frecuencias 50 – 1000 Hz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las condiciones ambientales en la realización de los ensayos han sido: presión atmosférica 1013.25-1014.86 hPa, temperatura 30-32°C y humedad relativa 18-20%.

En la Figura 1, se observa el comportamiento de los sistemas panel perforado + corcho granulado para los dos tamaños de partícula 1.6-2.8 y 5.0-6.3 mm. Se puede observar que, el máximo del coeficiente de absorción se desplaza hacia frecuencias más bajas en el caso del panel perforado de madera. Se puede apreciar también que existe un ligero desplazamiento hacia frecuencias más bajas del máximo del coeficiente de absorción cuando se emplea tamaños de grano de corcho más pequeño. Una onda sonora que se propaga en un fluido compresible y viscoso, como puede ser el aire, al atravesar un material poroso pierde energía debido a fenómenos térmicos y viscosos.

Las probetas con partículas de mayor tamaño y con mayor tamaño de poros facilitan el paso de la onda acústica limitando la capacidad absorbente. En estas muestras de tamaño de partículas pequeño, la tortuosidad es elevada y la disipación de la presión acústica en el interior de los huecos permite obtener valores altos del coeficiente de absorción. Las pérdidas viscosas son más importantes a bajas frecuencias y son debidas a la fricción del fluido con la superficie de los granos del material poroso.

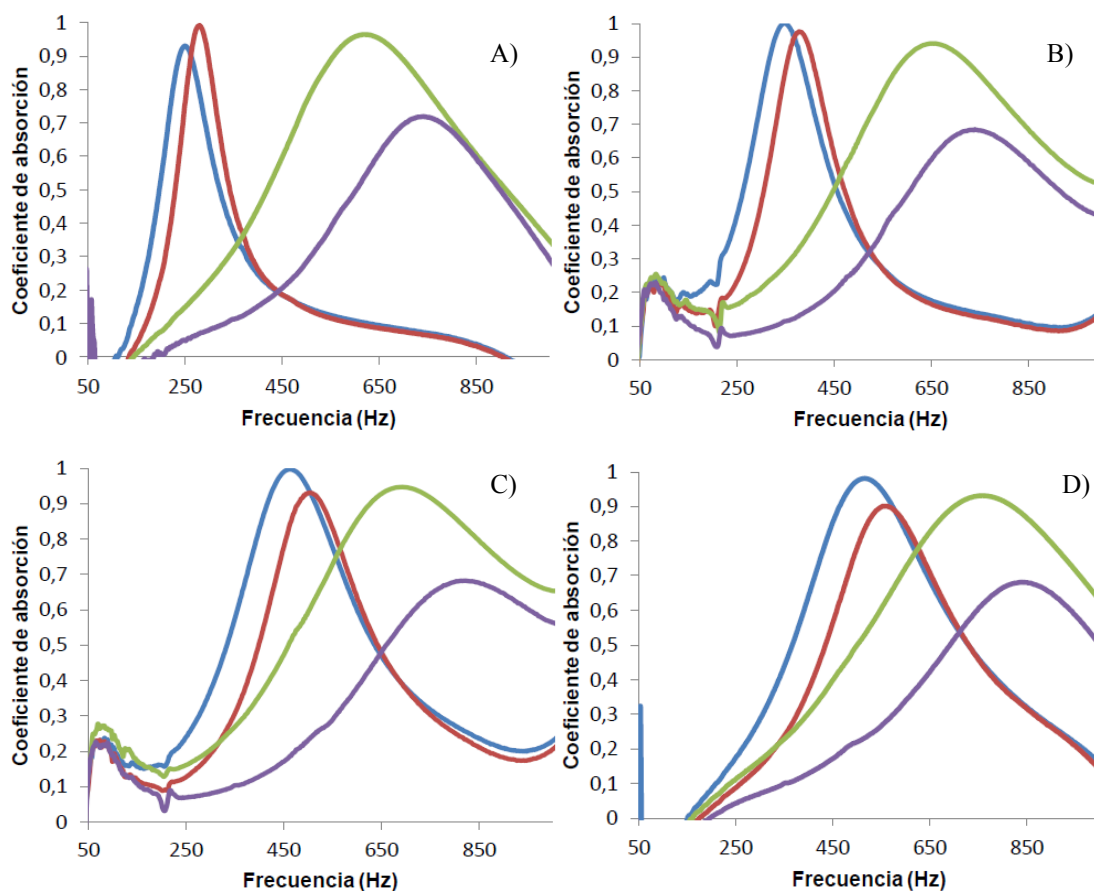


Figura 1. Espectros de absorción para paneles perforados de 7 (A), 13 (B), 24 (C) y 34 (D) perforaciones respectivamente (Azul y verde, 1.6-2.8 mm, rojo y morado, 5.0-6.3 mm de diámetro).

En la Figura 2 se observa la relación existente entre el espectro de absorción del sistema y el número de perforaciones del panel (azul 7, rojo 13, verde 24 y morado 34). De forma generalizada, la absorción en las diferentes muestras es mayor en el caso de un mayor número de perforaciones y se localiza en un amplio rango de frecuencias, mientras que en las muestras con menor número de perforaciones se obtiene menor variedad de respuesta. En este caso, la frecuencia a la que se obtiene el máximo del coeficiente de absorción varía según el número de perforaciones de las muestras, tendiendo a frecuencias más altas en el caso de paneles perforados de PVC.

Por lo tanto se puede decir que una menor porosidad del panel perforado, supone una menor frecuencia de resonancia y un mayor efecto en la absorción. Sin embargo, a mayor porosidad de este panel perforado, se obtiene un desplazamiento de la frecuencia de resonancia hacia frecuencias más altas [5].

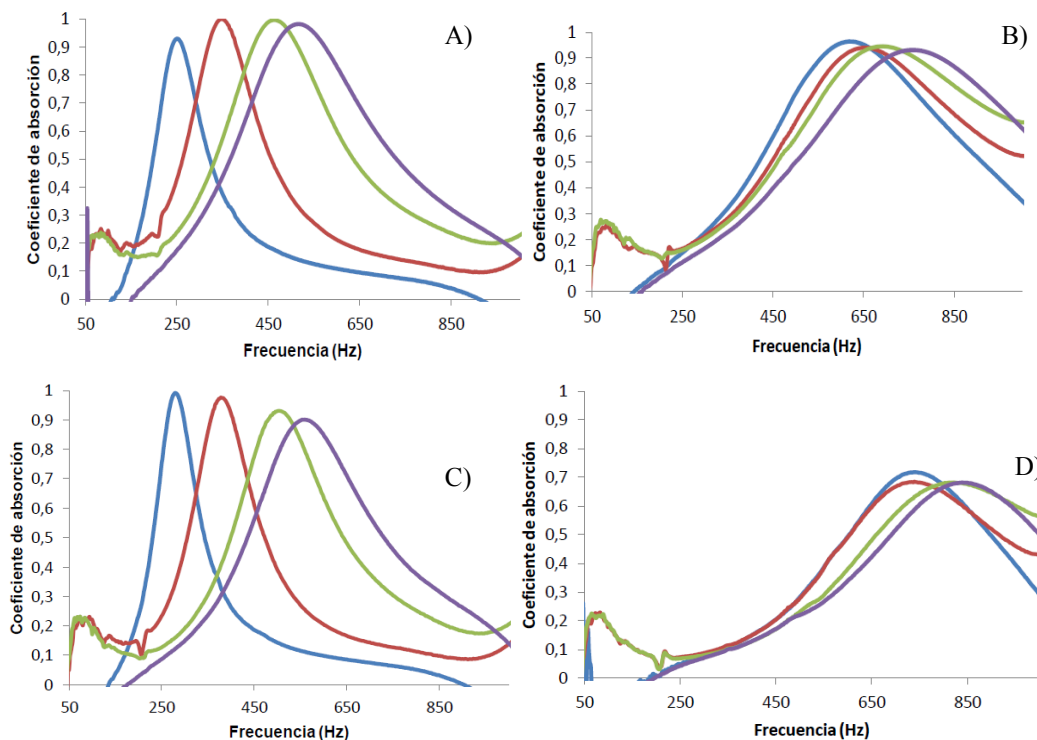


Figura 2. Espectros de absorción para paneles perforados de madera y tamaños de grano de 1.6-2.8 mm (A), PVC y tamaños de grano de 1.6-2.8 mm (B), madera y tamaños de grano de 5.0-6.3 mm (C) y PVC y tamaños de grano de 5.0-6.3 mm (D).

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales indican que sistemas de paneles perforados con materiales granulares elaborados a partir de corcho presentan un buen comportamiento acústico a bajas frecuencias. La morfología del material poroso, tamaño de partícula, influye de forma considerable a la hora de obtener un buen comportamiento acústico. En todas las muestras ensayadas se alcanza un rango de frecuencias, entre 250 y 850 Hz, en el que la absorción puede alcanzar valores muy elevados. El panel perforado fabricado con madera contrachapada presenta un comportamiento acústico superior al fabricado con PVC, aunque en este último caso, el rango de frecuencias en el que se obtienen valores relativamente altos es mayor.

REFERENCIAS

- [1] Maa D.Y., *J. Acoust. Soc. Am.* 104, 2861-2866 (1998).
- [2] Ingard K.U., *Notes on sound absorption technology*, Noise Control Foundation, New York, (1994).
- [3] Maderuelo-Sanz R., Barrigón-Morillas J.M., Gómez-Escobar V., *Eur. J. Wood Prod.* 72, 321-330 (2014).
- [4] Determinación del coeficiente de absorción acústica y de la impedancia acústica en tubos de impedancia. Parte 2: Método de la función de transferencia. UNE-EN ISO 10534-2.
- [5] Hosseini Fouladi M., Jailani Mohd Nor M., Ayub M., Ali Leman Z., *Appl. Acoust.* 71, 241-249 (2010).

Estudio del comportamiento elástico de material compuesto por láminas de material reciclado de neumáticos fuera de uso (NFU's)

J.E. Crespo⁽¹⁾, A. Nadal Gisbert⁽¹⁾, F. Parres⁽¹⁾, R. Maderuelo Sanz⁽²⁾

(1) Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoy

Plaza Ferrándiz i Carbonell, 03801 Alcoi (Alicante)

e-mail: jocream@dimmm.upv.es

(2) Instituto Tecnológico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcción, INTROMAC Campus Universitario s/n, 10071 (Cáceres)

e-mail: rmaderuelo@intromac.com

RESUMEN

Es evidente la problemática ambiental que generan los neumáticos fuera de uso (NFU's) una vez finalizada su vida útil. En España en el año 2013 la reutilización se sitúa en el 12% respecto al total de neumáticos gestionados por las empresas dedicadas a la gestión de los NFU's, equivalente a unas 18000 toneladas. Las principales técnicas de eliminación son el enterramiento sanitario y la incineración, aunque cada vez aparecen nuevos productos compuestos con éste tipo de residuos, pero son insuficientes para eliminar tal cantidad de residuo.

El objetivo de éste trabajo es analizar el comportamiento mecánico de un material compuesto por láminas de residuo procedente del triturado de neumático (fibra y caucho) elaborado por dos métodos de sinterizado diferentes, un método junto y otro separado por laminas previamente compactadas por separado. Además, en éste estudio se realizan laminados de diferentes espesores, diferente granulometría de partícula y con varias configuraciones de las capas que componen el laminado de fibra y caucho.

En los ensayos de tracción las probetas sinterizadas por compactación juntas presentan mayor valor del grado de elasticidad en su mayoría. Y por otro lado las probetas con mayor proporción de residuo son más elásticas, cosa que se podía predecir ya que la fibra no tiene la capacidad de oponer resistencia a la tracción.

INTRODUCCIÓN

El problema de los residuos generados por los neumáticos usados se ha ido incrementando junto con el aumento de la población, esto ha provocado que los gobiernos de diferentes países implementen políticas para el tratamiento de estos residuos. En el caso de España se han gestionado más de 625000 toneladas durante el periodo 2006-2009 [1], destinándose el 63% a la recuperación de materiales, el 28% a la recuperación de energía y el 9% a la reutilización.

Se han realizado diferentes estudios sobre la reutilización de los materiales provenientes de neumáticos fuera de uso, donde podemos destacar su utilización en: aditivos para asfaltos y hormigones [2,3], suelos de superficies deportivas o de parques infantiles, productos moldeados y calandrados [4-6] y también en la utilización de estos residuos como materiales absorbentes acústicos [7].

Podemos destacar diferentes estudios sobre el comportamiento térmico, mecánico y reológicos de estos residuos en busca de nuevas aplicaciones o como datos de partida para la búsqueda de nuevas aplicaciones industriales [8-12].

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Se han utilizado residuos provenientes del triturado de neumáticos fuera de uso (NFU's), que principalmente están compuestos de caucho y fibra.

- **Triturado de neumático:** El neumático a utilizar en este proyecto proviene principalmente del triturado de vehículos pesados. Este producto generalmente se suministra por granulometrías definidas.
- **Fibra:** La fibra reciclada o "fluff" es otro de los componentes principales del neumático de vehículos ligeros. Uno de los factores más importantes de la fibra es el método de triturado utilizado para su obtención.

Preparación de las muestras

El proceso de sinterizado es un tratamiento térmico en el que se aplica presión y temperatura a un polvo o compactado metálico produciéndose difusión atómica entre las superficies de contacto de las partículas, lo que provoca su unión.

El sinterizado se realiza mediante una prensa con platos calientes de Dupra S.L (Castalla, España), donde se obtienen por medio de un molde de aluminio láminas de 175 x 255 mm con espesor de 1 y 2 cm. Las presiones aplicadas sobre el molde varían entre 50-80 bares dependiendo de la granulometría utilizada y la emperatura será de 200 °C.

Para la creación de las láminas multicapa hemos seguido dos procesos de fabricación:

- **JUNTO.** Se realizan las placas introduciendo la cantidad de fibra correspondiente, el residuo de triturado de neumático y por último la otra capa de fibra todo a la vez para luego prensar de una sola vez.
- **SEPARADO.** Por otro lado se realizan otras placas aplicando presión únicamente a la primera capa de fibra a la que posteriormente se le añade el residuo y se vuelve a aplicar nuevamente presión para volver a añadir la segunda capa de fibra y volver a aplicar nuevamente presión.

Las medidas utilizadas para cada placa se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de las láminas de material sinterizado, independientemente del proceso de sinterizado junto o separado.

	10 mm			20 mm		
Fibra	4	3	2	8	6	4
Caucho	2	4	6	4	8	12
Fibra	4	3	2	8	6	4

El ensayo de tracción se lleva a cabo siguiendo la norma UNE-EN ISO 527 y se utiliza una máquina de tracción universal ELIB 30 (S.A.E. Ibertest Madrid). La célula utilizada en estos ensayos es de 5 kN y la velocidad de desplazamiento es de 20 mm/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación de la elasticidad del material obtenido en este trabajo, se obtiene mediante el estudio del módulo elástico se realiza a partir de la norma UNE-EN ISO 527: "Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción". Las características de elasticidad para la granulometría de hasta 0.7 mm se pueden observar en la Tabla 2. Para la granulometría de 2.2 a 4 mm se pueden observar en la Tabla 3.

Tabla 2. Características elásticas de las composiciones de las láminas de material sinterizado para la granulometría de hasta 0.7 mm para el proceso de sinterizado junto o separado.

Sinterizado de láminas	Composición de las láminas	E (Mpa)	R _{máx} (Mpa)
Junto hasta 0.7 mm	2-6-2	1.62	0.36
Junto hasta 0.7 mm	3-4-3	1.42	0.16
Junto hasta 0.7 mm	4-2-4	5.12	0.67
Junto hasta 0.7 mm	4-12-4	0.55	0.33
Junto hasta 0.7 mm	6-8-6	0.66	0.49
Junto hasta 0.7 mm	8-4-8	2.1	0.24
Separado hasta 0.7 mm	2-6-2	1.08	0.29
Separado hasta 0.7 mm	3-4-3	1	0.09
Separado hasta 0.7 mm	4-2-4	1.78	0.17
Separado hasta 0.7 mm	4-12-4	0.46	0.08
Separado hasta 0.7 mm	6-8-6	0.81	0.22
Separado hasta 0.7 mm	8-4-8	1.6	0.28

Tabla 3 Características elásticas de las composiciones de las láminas de material sinterizado para la granulometría de 2.2 a 4 mm para el proceso de sinterizado junto o separado.

Sinterizado de láminas	Composición de las láminas	E (Mpa)	R _{máx} (Mpa)
Junto de 2.2 a 4 mm	2-6-2	0.68	0.07
Junto de 2.2 a 4 mm	3-4-3	1.69	0.24
Junto de 2.2 a 4 mm	4-2-4	5.41	0.78
Junto de 2.2 a 4 mm	4-12-4	0.61	0.66
Junto de 2.2 a 4 mm	6-8-6	0.52	0.13
Junto de 2.2 a 4 mm	8-4-8	2.03	0.42
Separado de 2.2 A 4 mm	2-6-2	0.92	0.19
Separado de 2.2 A 4 mm	3-4-3	2.76	0.09
Separado de 2.2 A 4 mm	4-2-4	0.95	0.02
Separado de 2.2 A 4 mm	4-12-4	0.56	0.13
Separado de 2.2 A 4 mm	6-8-6	1.42	0.29
Separado de 2.2 A 4 mm	8-4-8	1.47	0.44

CONCLUSIONES

Una vez concluido los ensayos de tracción de los materiales obtenidos en este trabajo compuesto por láminas sinterizadas de fibra-caucho-fibra de diferentes espesores, diferentes granulometrías, diferentes espesores de capa y diferente tipo de compactación, podemos concluir que la elasticidad del material principalmente es mayor cuando el proceso de sinterizado se realiza mediante una compactación junta. Por otro lado, en general las láminas con mayor proporción de residuo triturado de neumático poseen mayor módulo de elasticidad, dado que la fibra no posee capacidad de oponer resistencia por si sola frente a esfuerzos de tracción y casi no contribuye a tal propiedad.

REFERENCIAS

- [1] Signus. End of life tyre prevention plan. 2010-2013.
- [2] Aiello M.A., Leuzzi F., Centonze G., Maffezzoli A., *Wast. Manag.*, 29, 1960-1970 (2009).
- [3] Khaloo A.R., Dehestani M., Rahmatabadi P., *Wast. Manag.*, 28, 2472-2482 (2008).
- [4] Ayrimis N., Buyuksari U., Avci E., *Mater. Manuf. Process.*, 24, 688-692 (2009).
- [5] Sunthonpagasit N., Duffey M.R., *Resour. Conser. Recycl.*, 40, 281-299 (2004).
- [6] Nadal A., Investigación del reciclado de neumáticos a requisitos elastoméricos por técnicas de termocompresión. Ph.D.Thesis. Universidad Politécnica de Valencia. (2004)
- [7] Maderuelo-Sanz R., Nadal-Gisbert A.V., Crespo-Amorós J.E., Parres-García F., *Appl. Acoust.*, 73, 402-408 (2012).
- [8] Nadal Gisbert A., Gadea Borrell J.M., Parres Garcia F., Juliá Sanchis E., Crespo Amorós J.E., Segura Alcaraz J., Salas Vicente F., *Constr. Build. Mater.*, 50, 671-682 (2014).
- [9] Peydro-Rasero M.A., Parres-García F., Crespo-Amorós J.E., Navarro-Vidal R., *Dyna.*, 87, 526-532 (2012).
- [10] Crespo J.E., Nadal A., Parres F., *Material. Werkstoff.* 293-299 (2010).
- [11] Nadal Gisbert A.V., Crespo Amorós J.E., López Martínez J., Macías García A., *Polym. Plast. Tech. Eng.*, 47, 36-39 (2008).
- [12] Parres F., Crespo-Amorós J.E., Nadal-Gisbert A. *Constr. Build. Mater.*, 23, 3182-3188 (2009).

Absorción acústica de paneles multicapas conformados a partir de fibras procesadas de NFUs

M. Zamorano Cantó⁽¹⁾, J.G. Segura Alcaraz⁽²⁾, A. Nadal Gisbert⁽³⁾, J.E. Crespo Amorós⁽³⁾.

(1) Universidad Politécnica de Valencia, Departamento ingeniería textil y papelera E.P.S.A., Campus d'Alcoi, 03801 Alcoi, Spain mzamoran@upvnet.upv.es.

(2) Universidad Politécnica de Valencia, Centro de tecnologías físicas, Campus de Vera s/n Valencia.

(3) Instituto de tecnología de Materiales (UPV), E.P.S.A., Campus d'Alcoi, 03801 Alcoi, Spain.

RESUMEN

El desarrollo de estándares de calidad para materiales derivados NFU nivel CEN (TC366), junto con el alto rendimiento alcanzado en el reciclaje y recuperación de NFU en toda Europa, es un gran paso hacia la obtención de un estatuto de residuos de productos derivados del NFU.

INTRODUCCIÓN

El objetivo del trabajo, es el estudio de los parámetros óptimos de temperatura, presión, masa y tiempo de exposición, con el fin de conseguir una caracterización conjunta de diferentes fibras provenientes de residuos de NFU's.

Benkeira et al. [1] proponen un polímero como el poliuretano en forma de espumado para unir las fibras y el granulado de caucho. José Jimenez-Espadafor [2], enumera diferentes procesos de reciclaje para los NFUs y diseña un proceso de compactación del fluf con un adhesivo y un geotextil a fin de usarlo como absorbedor acústico. Sienkiewicz [3] hace hincapié en la resistencia a la biodegradación de los residuos de NFUs y apunta como fuente de materias primas reutilizables tanto como nuevos materiales poliméricos o como carburantes fósiles. Arenas y Crocker[4] realizan un estudio sobre los tipos de materiales absorbentes fibrosos y granulares analizando la influencia de la morfología en su comportamiento acústico, Las propiedades acústicas y la modelización del comportamiento acústico de diferentes tipos de fibras ha sido ampliamente analizado [5-12].

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Se han empleado 2 clases de fibra (Fig. 1), fibra uno y (Fig. 2) fibra dos, la fibra a la que denominaremos número uno, tiene una distribución de longitudes, desde dos milímetros hasta cuarenta y tres encontrándose fibras de setenta a ochenta milímetros siendo el pico mas alto de trece a dieciséis milímetros, formada por hilos en su mayoría retorcidos a dos cabos, la fibra numero dos con una distribución más uniforme oscila entre dos y nueve milímetros siendo de cuatro a cinco milímetros la máxima concentración de longitudes constituida por fibras muy cortas (Fig. 3).

Los diámetros en la muestra uno pertenecen a hilos formados por fibras paralelizadas y torcidas, por este motivo su distribución fluctúa entre cero con cinco y uno con treinta y tres milímetros en la muestra dos a fibras, por lo tanto sus medidas varían desde una centésima de milímetro a dos centésimas son distintos dimensionalmente por este motivo esperamos que las prestaciones como absorbentes serán distintas (Fig. 4).



Figura 1. Fibra uno.



Figura 2. Fibra dos.

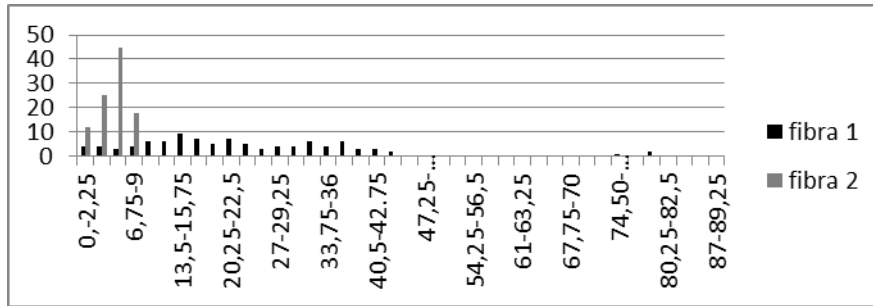


Figura 3. Frecuency/lengh muestra uno y dos.

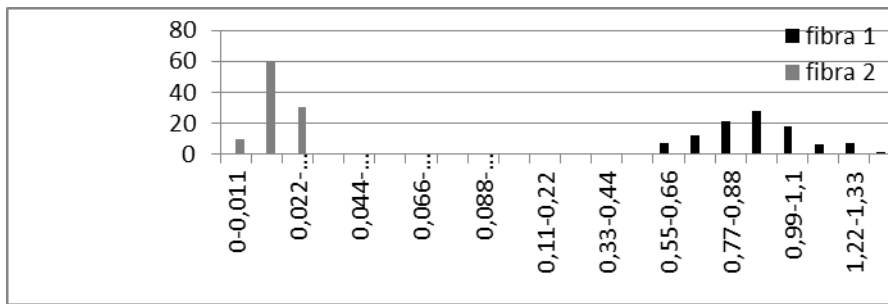


Figura 4. Frecuency/diameter muestra uno y dos.

Las masas de fibras se han compactado (Fig. 5) en un intervalo de tiempo mediante control de presión y temperatura, se han configurado las probetas con ayuda de un troquel, para someter la muestra al ensayo del tubo de impedancia y determinar el coeficiente de absorción.



Figura 5. Fibras compactadas y muestras configuradas para el ensayo de absorción acústica.

RESULTADOS

Se han analizado en el tubo de impedancia 32 muestras (16 de cada fibra) los mejores resultados se obtuvieron con las muestras realizadas con los parámetros (Tabla1) los resultados obtenidos los vemos en la Tabla 2.

Tabla 1. Parámetros de conformación aplicados a las muestras número ocho y catorce

Nº muestr.	Nº capas	Nº Fibra	Temperatura	Tiempo	Masa	Presión
8º	1	1	220	60	550	4.5
14º	1	2	220	60	450	3.5

Tabla 2. Coeficiente de Absorción acústica (CA) máximos de cada intervalo, paneles fibras 1 y fibra 2

Intervalos	Rango Hz	Máximos muestra Nº8	Máximos muestra Nº14
1	400-999	0.72033	0.85234
2	1000-1999	1.01429	0.81991
3	2000-2999	0.91904	0.79212
4	3000-3999	0.79695	0.84486
5	4000-4921	0.92835	0.84484

Observamos que los parámetros de temperatura y tiempo son óptimos en las dos fibras y que en la masa y presión no concuerdan.

EXPERIMENTAL BICAPA

Vamos a combinar las cualidades de los dos materiales, creando una muestra que pueda absorber en un rango mas amplio que la fibra Nº 1 y con un coeficiente de absorción mayor en todo el intervalo de frecuencias detectadas en el tubo de Hunt, que el que nos ofrece la fibra Nº 2. Para esto recogemos los parámetros comunes que nos indican un buen rendimiento y con ellos como constantes, realizamos unas muestras empleando la masa y la presión como variables. Concluyendo que la muestra Nº 39 conformada con los parámetros (Tabla 3) nos ofrece los mejores resultados de absorción acústica (Tabla 4).

Tabla 3. Máximos de coeficiente de absorción (CA) acústica por rango, panel bicapa compuesto por fibras 1 y 2

Nº muestr.	Nº capas	Nº Fibra	Temperatura	Tiempo	Masa	Presión
39	2	1.2(225)	220	60	450	3.5

Tabla 4. Máximos de coeficiente de absorción (CA) acústica por rango, panel bicapa compuesto por fibras 1 y 2

Intervalos	Rango Hz	Máximos muestra Nº39
1	400-999	0.82581
2	1000-1999	0.93266
3	2000-2999	0.95738
4	3000-3999	0.97079
5	4000-4921	0.97045

CONCLUSIONES

En general se han obtenido unos resultados (Fig. 6) compuestos por las mejores cualidades de las 2 fibras tratadas por separado, el pico máximo de absorción conseguido por la fibra uno y el mayor rango de máxima absorción obtenidos anteriormente con la fibra dos.

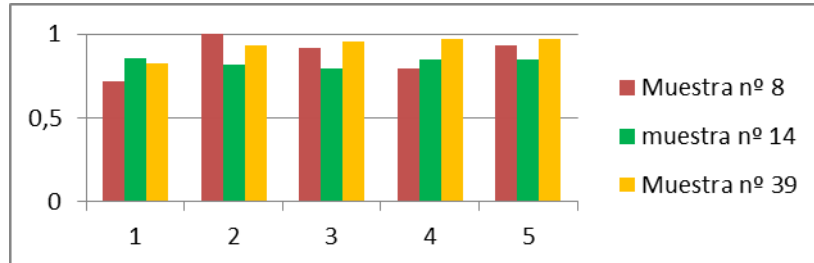


Figura 6. Comparativa de los coeficientes de absorción de los paneles simples muestra 8 y 14 y el del panel compuesto muestra 39.

También se observan los resultados obtenidos en la absorción en bajas frecuencias donde se ha conservado los conseguidos por la fibra dos mejorando el conjunto de la composición de las 2 fibras comprobamos que la temperatura y el tiempo de exposición mínimos nos ofrecen los mejores resultados, menos apelmazamiento de las muestras permiten un sistema con mas grados de libertad a las cabezas de fibras que actúan transformando la energía cinética en calor. Los parámetros de masa y presión actúan sobre la porosidad mientras que en la muestra con hilos de diámetros más gruesos nos indican que hace falta más fuerza de compactación o mas densidad para poder generar un tamaño adecuado de poro que interaccione con las ondas en la muestra compuesta de fibras con diámetro más fino una excesiva fuerza de compactación podría colapsar parte de los poros y perder elementos de rozamiento interior entre las ondas acústicas y la porosidad de la muestra y así comprobamos que la fibra uno (mayores diámetros) obtiene mejores resultados con una presión de compactación de 4.5 y una masa de 550 g, y la fibra dos con diámetros más finos obtiene mejores resultados con una presión de 3.5 y una masa de 450 g.

REFERENCIAS

- [1] Benkreira H., Khan A., Horoshenkov K.V., Chem. Engin. Science, 66, 4157-4171 (2011).
- [2] Jimenez-Espadafor F.J., Becerra Villanueva J.A., García M.T., Trujillo E.C., Blanco A.M., Materials & Design, 32, 3608-3616 (2011).
- [3] Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas A., Wast. Mana., 32, 1742-1751 (2012).
- [4] Arenas J.P., Crocker M.J., Sound and Vibration, 44, 12-17 (2010).
- [5] Ballagh K.O., Applied Acoustics, 48, 101-120 (1996).
- [6] Wang C.N., Torng J.H., Applied Acoustics, 62, 447-459 (2001).
- [7] Garai M., Pompoli F., Applied Acoustics, 66, 1383-1398 (2005).
- [8] Kino N., Ueno T., Appl. Acoust., 68, 1439-1458 (2007).
- [9] Kino N., Appl. Acoust., 73, 590-603 (2012).
- [10] Ramis J., Alba J., del Rey R., Escuder E., Sanchis V.J., Mat. Const., 60, 133-143 (2010).
- [11] Ramis J., del Rey R., Alba J., Godinho L., Carbajo J., Mat. Const., 64, (2014).
- [12] Fouladi M.H., Nor M.J.M., Ayub M., M. Ghassem, Journal of Comput. Acoustics, 20 (2012).

Diseño Industrial e higienismo. Los *pissotièrs*

J. F. Picó Silvestre

*Departament de Composició Arquitectònica, Universitat Politècnica de València
Plaça Ferrándiz i Carbonell s/n, Alcoi, (Alacant)
e-mail: juapisil@cpa.upv.es*

RESUMEN

Dentro de los estudios que relacionan la importancia del Diseño Industrial en sus posibles aplicaciones al desarrollo y la mejora de la calidad del turismo en las ciudades, el campo de los productos industriales dedicados a los servicios higiénicos de uso público vuelve a estar en primera línea en el contexto de las circunstancias actuales.

El presente trabajo tiene como objetivo fijar el punto de partida del camino de nuestra investigación en estos productos y plantear al mismo tiempo las bases de la discusión. Desde el contexto de las actuaciones ejemplares llevadas a cabo en el París del siglo XIX, se hará un recorrido hasta las últimas experiencias relevantes en la ciudad de Alcoy.

INTRODUCCIÓN

Las máquinas y los objetos industriales diseñados que nos acompañan, entre otras cosas surgen para solucionarnos y favorecer las actividades de nuestra vida cotidiana. Algunas de estas actividades son aquellas operaciones que tienen que ver con las evacuaciones fisiológicas de los cuerpos humanos.

Fruto de la Revolución Industrial, a lo largo del siglo XIX las ciudades experimentaron un fuerte aumento de su población. Las preocupaciones higienistas de la sociedad de entonces dieron como resultado una gran colección de elementos dispuestos por el paisaje urbano de los espacios públicos. Estas preocupaciones higienistas surgieron tanto desde las demandas saludables de las nuevas clases trabajadoras como desde las élites de los poderosos que sufrían las molestias de una vida urbana densificada y demasiado compacta.

Con el progreso, rápidamente afloraron nuevos negocios urbanos: el alumbrado público de las calles y de las casas, primero con gas y después con energía eléctrica; las fuentes públicas para abastecerse de agua y después el abastecimiento directo a las viviendas; la red de alcantarillado, etc. Simultáneamente fueron comenzando a aparecer por algunos lugares unos curiosos elementos ligados a esta red de infraestructuras urbanas: los urinarios públicos.

DESARROLLO

En la compañía de farolas y bancos, la existencia de estos urinarios públicos previstos para la nueva ciudad, nos da una idea de la importancia de su servicio. Podemos imaginar cómo recibía el espacio público de las ciudades los efectos de la función fisiológica de los usuarios cuando no existían tales elementos. Además, sabemos que

la frecuencia de la necesidad de la evacuación fluida de los cuerpos humanos es bastante continua incluso en pequeñas muestras de población. La invención de estos urinarios públicos, con una intensa aplicación al trabajo de los diseñadores, refleja la gravedad del asunto. Un asunto que merecía incluso una solución industrializada con una buena producción pues significaba un problema en el panorama de las costumbres del uso del espacio público. La costumbre de aliviarse de una urgencia de fluidez se realizaba normalmente en el primer lugar disponible con una cierta intimidad de acuerdo con el nivel de vergüenza de cada uno y en todas las ciudades, desde tiempos inmemoriales. El desorbitado aumento de la población de los núcleos urbanos de la era industrial hacía que el caudal de los fluidos fisiológicos aumentara considerablemente y como consecuencia, también se intensificaba el perfume en el aire. Y no hablemos de otras evacuaciones humanas ni de otros efluvios animales ni de aquellas repugnantes escupideras que existían en algunos edificios.

Claramente esta actividad fisiológica afecta a todos los seres humanos sin distinción de género. Pero también es cierto que según el sexo se realiza de una manera distinta. Hay que añadir entonces sobre esta manera de hacer que los imperativos de la moda en el vestir nos han puesto más o menos dificultades a hombres y a mujeres en cada momento histórico. El diseño de los urinarios públicos recogió inicialmente la discriminación sexual enviando a las mujeres a resolver sus urgencias de la vejiga urinaria a quien sabe qué lugares. A pesar de que ellas van dos o tres veces más que ellos, durante el siglo XIX las mujeres no solamente estaban excluidas del derecho a votar sino que también lo estaban del derecho a orinar.



Figura 1. Urinario del jardín de la Bolsa de París. 1865. (foto Charles Marville)

En París, ya en 1770 se ordenó la colocación de barriles en las esquinas de las calles y en 1834, el prefecto Claude Philibert Rambuteau introdujo la primera red con 478 unidades de urinarios públicos [1]. En el nuevo París, que se iba conformando con las actuaciones dirigidas por el barón George Eugène Haussmann, entre 1853 y 1869, los *pissotiers* habían sido diseñados por los arquitectos “premio de Roma” de su departamento y desde entonces comenzaron a ser cotidianos [2]. Estos elementos se fueron incorporando rápidamente a los catálogos industriales de los fabricantes de mobiliario urbano. En París, las casitas de desahogo y los *chalets de toilettes et nécessités* llegaron a las 900 unidades al principio del siglo XX y hasta un número de 1.200 en los años treinta. No será hasta el año 1891 cuando se planteará por primera vez en París la construcción de *chalets de toilettes* para mujeres, pero con la condición de realizar un pequeño pago por este servicio [1].

Hay cosas que un buen día desaparecen sin manifestar pena ni gloria después de habernos acompañado mucho tiempo. Que hayan pasado tanto tiempo con nosotros con cierta normalidad hace que olvidemos cómo nacieron pero también, las razones y las sensaciones que alrededor de ellas han ido configurando historias. La pena surge cuando la desaparición no conlleva ni tan solo un pequeño reconocimiento a través de unas palabras, de un poema o como sería procedente, a través de un acto documental en el que se registraran los valores de aquella cosa que lanzamos al olvido, casi siempre con argumentos más que discutibles.

Hace pocos años desaparecieron los urinarios públicos subterráneos de la Plaza de España de Alcoi. Con ellos se fue una obra progresista y avanzada i con ella se disolvieron en el pasado historias de gran proyección literaria, cotilleos de una época oscura y una enormidad de anécdotas mundanas.

En Alcoi, desde el último cuarto de siglo XIX, se instalaron algunos modelos de urinarios públicos para la ciudad demostrando así un talante progresista en la defensa de la higiene urbana. Había modelos exentos preparados para disponerse en plazas públicas, jardines o espacios amplios que podían acoger a varios usuarios. También, existían modelos para colocar sobre algún muro o alguna fachada de cualquier edificio de una calle ancha. Entonces, este modelo era para una o dos personas a la manera de un burladero como aquellos de las plazas de toros. Pero siempre estuvieron cuidadosamente diseñados y realizados con materiales nuevos y dignos de la estética de cualquier objeto maquinista e industrial.

El proyecto de los Evacuorios Subterráneos situados en el encuentro de la calle Santo Tomás y la Plaza de España de Alcoi, donde se situaba la antigua plaza del Carmen, fue redactado en las oficinas municipales durante el mes de enero de 1932 e iba firmado por el arquitecto Vicente Pascual Pastor [3]. Los urinarios se abrieron al público en el verano de 1933. Observando la trayectoria profesional de Vicente Pascual, esta obra nos resulta extrañamente radical tanto por sus valores estéticos Art Déco como por la decisión de hacer subterráneos sus espacios de uso, por la composición de sus formas i sobre todo por la aportación de materiales rabiosamente modernos, como los vidrios moldeados que hacían furor en tantas ciudades europeas. Quizás Vicente Pascual solamente asumió el trabajo de anónimos e intrépidos colaboradores que nos dejaron el gusto y la nostalgia por los diseños de los sofisticados aparatos sanitarios de la época, por unas barandillas i unas farolas envidiables i por unos efectos lumínicos nocturnos llenos de aires cosmopolitas. Estas sensaciones se mezclaban con otras que iban desde las inmediatas reacciones provocadas por el atrevimiento de haber colocado unos urinarios, esta vez sí para los dos sexos, en la puerta principal de la iglesia de San Agustín, hasta los maliciosos cotilleos de los murmuradores a costa de pobres homosexuales.

Los *pissotièrs* de París fueron lugares de intercambio de mensajes de la resistencia durante la segunda guerra mundial pero también, eran lugares de encuentros y de deseos condenados homosexuales. La progresiva aparición de aparatos sanitarios en los alojamientos pero sobre todo, su reputación moral e higiénica comenzaron a hacer desaparecer a los urinarios públicos después de la segunda guerra mundial. En París, durante el año 1961 se decretó su desaparición y no sería hasta 1980 cuando se retomaría el asunto con elementos utilizables bajo pago.

CONCLUSIONES

Los baños públicos vuelven a tomar fuerza en el debate ciudadano ligados al concepto del espacio público. Existe un problema de justicia y de hospitalidad en el seno de las ciudades que conlleva a los baños públicos tanto para los turistas como para los “sin techo”, como para la gente normal. Hay tres conceptos fundamentales en el tratamiento de estos objetos: gratuidad, limpieza y seguridad que se deben gestionar en este orden [4]. No es comprensible que los perros puedan aliviarse en los espacios públicos de manera gratuita y los seres humanos no. Al mismo tiempo, nos hemos acostumbrado a ver urinarios en las fiestas, botellones y concentraciones populares y en cambio no los reclamamos en la vida cotidiana de la calle.

También hay una gran tarea de educación a realizar en la sociedad que ha de comenzar en la infancia, sobre todo en aquello que significa el uso y el fomento de baños sin diferenciación sexual.

Después de las caras experiencias contemporáneas con urinarios automatizados, el debate se dirige hacia soluciones con personal humano pues confiere más confianza y mejor cuidado añadiendo, eso sí, funciones de duchas y vestuarios. Por otro lado, la subvención y el acuerdo del poder público con bares, restaurantes y otros establecimientos de pública concurrencia (como por ejemplo los estancos), para el uso gratuito de sus instalaciones higiénicas, con unas garantías de obligación y de medios, eliminaría la necesidad de consumir alguna cosa después de utilizar el servicio que está al fondo a la derecha.

REFERENCIAS

- [1] Blidon, M. La dernière tasse. Available from : <http://www.espacestems.net/articles/la-derniere-tasse/> (2005).
- [2] Des Cars, J., Pinon, P. Paris-Haussmann. Le Pari d’Haussmann. Édition du Pavillon de l’Arsenal. Picard Éditeur. Paris, 72-204 (1991).
- [3] Archivo Municipal de Alcoy. Expediente: Proyecto de evacuatorio subterráneo. Signatura 7519/020.
- [4] Damon, J. Les toilettes publiques: un droit à mieux aménager, Droit social, 1,103-110 (2009).

Análisis de Sentimientos en el ámbito de la Salud

K. Stuart, A. Botella

Departamento de Lingüística Aplicada, Universitat Politècnica de València,
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante) e-mail: kstuart@idm.upv.es

RESUMEN

La automatización del análisis del feedback de pacientes (sus opiniones) sobre los servicios sanitarios puede llevar, en último término, a mejoras en el servicio. Las narraciones de los pacientes sobre sus experiencias en el *National Health Service (NHS)* proporcionan datos valiosos sobre el tratamiento recibido. Se ha creado una base de datos que contiene 50.000 narraciones de pacientes. La investigación sobre el Análisis de Sentimientos se centra en la minería de opinión de textos. Mediante el uso del Análisis de Sentimientos, los servicios sanitarios podrían garantizar/asegurar que se detectan los comentarios evaluativos plasmados en las narraciones de los pacientes sobre los cambios que se podrían realizar en los servicios. Ello podría suponer un cambio positivo en la gestión de los hospitales y el bienestar de los pacientes.

INTRODUCCIÓN

El Análisis de Sentimientos trata de medir la subjetividad y la opinión en textos, recogiendo las evaluaciones del hablante/escritor (positivas, negativas o neutras) y la fuerza de esas evaluaciones (el grado en que la palabra, frase, oración o documento en cuestión es positivo o negativo). La clasificación automática de la polaridad (si la opinión expresada es positiva o negativa) de los textos (técnicamente, datos no estructurados) a nivel de documento, oración o rasgo lingüístico puede resultar una tarea complicada. En particular, existen problemas con oraciones como las siguientes:

- a) Admission was ***haphazard*** although the staff were ***very nice*** but ***very busy***.
(negativa→positiva→ negativa implícita)
- b) ***I would have liked more information*** about what I can or shouldn't do once home for the first few days, and ***information*** regarding my follow up appointment ***is rather vague*** with no number to ring if I need assurance as I live alone. (implícitamente negativa)

Son este tipo de sutilezas lingüísticas las que dificultan la clasificación automática y dan como resultado bajos niveles de exactitud (60%-70%) de los sistemas automatizados cuando las oraciones [a] expresan opiniones tanto positivas como negativas y [b] expresan negatividad implícita. Como [1] afirma, 'there is a need for better modeling of compositional sentiment. At the sentence level, this means more accurate calculation of the overall sentence sentiment of the sentiment-bearing words, the sentiment shifters, and the sentence structure'. Con nuestra investigación esperamos ofrecer una solución a la necesidad de llevar a cabo un análisis más detallado del análisis de sentimientos a nivel de oración y suboración que aumente las tasas de precisión asignando valores a aspectos del servicio y generando puntuaciones agregadas de los sentimientos. Se ha trabajado mucho en el Análisis de Sentimientos (AS) sobre características de productos [2] pero no hemos encontrado muchas publicaciones [3] que explícitamente hablen de las características del servicio (en el caso del dominio clínico, podrían ser *admission, cleanliness, information, treatment*, etc.). Además, aunque existen algunas investigaciones sobre el AS en el

ámbito de la salud [4], el registro y el análisis del sentimiento sobre las experiencias del paciente es un área relativamente poco estudiada [5, 3]. La investigación se centra, así pues, en 1) la evaluación automática de las opiniones de los pacientes sobre los servicios sanitarios; 2) el análisis de textos procedentes del dominio clínico (narraciones de pacientes); 3) análisis de los textos anteriormente mencionados a nivel de documento, oración y suboración.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Diseño y Desarrollo del Corpus

Los datos básicos utilizados para el estudio fue un corpus de narraciones (comentarios) de pacientes (www.patientopinion.org.uk) en las que proporcionaban feedback sobre el tratamiento recibido en el NHS para una condición médica. *Patient Opinion* es la plataforma independiente y sin ánimo de lucro para los servicios sanitarios líder del Reino Unido. Nosotros entramos en contacto con el Dr. James Munro, director de investigación e informática de *Patient Opinion*, quien amablemente nos proporcionó una clave API. Descargamos 50.000 documentos XML y los convertimos en formato txt. El formato de texto plano es la mejor opción para preprocesar y analizar datos lingüísticos.

Tabla 1. Composición del POC

Número total de palabras en POC (tokens-número total de palabras de un texto/corpus)	Formas (types- palabras diferentes de un texto/corpus)	Type/Token ratio
7.327.385	57.963	0.79%

Se diseñó un archivo de Excel bastante grande con los scores (puntuaciones) de sentimientos para 57.963 palabras. La valoración manual de los pesos para las palabras de la base de datos se llevó a cabo conforme a los siguientes criterios:

1. Todas las palabras funcionales tendrían una valoración de 0.6
2. Las palabras evaluativas tendrían una valoración entre + 5 a -5
3. Las palabras "Neutras" tendrían una valoración de 1

Las palabras evaluativas (aquellas palabras con mayor impacto en los scores de sentimientos) recibieron una puntuación en una escala de intensidad de la manera siguiente (como se puede observar, existe cierto grado de subjetividad):

Tabla 2. Valores asignados

+5	+4	+3	+2	+1	-1	-2	-3	-4	-5
Exemplary Optimal Outstanding Perfect Superb	Excellent Fabulous Fantastic Grateful Lovely	Efficient Friendly Kind Pleasant Professional	Clean Clear Good Nice Polite	Palabras neutras	Cold Crowded Expensive Tight Tough	Bad Concerned Difficult Late Wrong	Agitated Disrespectful Incompetent Inedible Insensitive	Dire Distraught Furious Undignified Violent	Atrocious Barbaric Excruciating Horrendous Outrageous

Este archivo de Excel se guardó como un fichero de csv de tal manera que el programa puede utilizar la biblioteca importada de csv que permite al programa leer dicho fichero. Un documento d consistirá en una lista de palabras (*wordlist*). Cada palabra w tendrá una puntuación (*score*) s . No obstante, los textos no son solamente listas de palabras. Las palabras forman frases. Tradicionalmente, para poder analizar frases, necesitamos calcular los *n-grams* (cadenas de palabras) en el corpus y entonces asignarles una puntuación de sentimiento. Las oraciones son cadenas más

largas que acaban con un punto, un signo de interrogación o un signo de exclamación. De la misma manera que asignamos pesos a cada palabra, asignamos pesos a las oraciones. Esto se realiza multiplicando las puntuaciones de las palabras. A continuación dividimos el valor de la oración entre el número total de palabras, lo que nos dará la media de la oración y establecerá si una oración es positiva o negativa.

```
There(0.6) just(2.0) wasn't(-2.0) enough(2.0) of(0.6) them(0.6) to(0.6)
cope(-2.0) with(0.6) patients(1.0) especially(2.0) at(0.6) night(1.0)
and(0.6) even(2.0) worse(-3.0) on(0.6) the(0.6) weekends(1.0)
Valor de la oración: -1.935; Media: -0.102
```

En muchos sistemas de análisis de sentimientos, un texto es positivo o negativo dependiendo de cuántas oraciones contiene, Es decir, el software cuenta el número de oraciones positivas y de oraciones negativas y, dependiendo de cuál es mayor, asigna una orientación al texto en cuestión. En nuestro caso, no utilizamos este sistema sino que usamos una puntuación global del conjunto de las oraciones del texto para calcular la orientación del mismo. A su vez, conjuntos de textos son positivos o negativos dependiendo si los textos individuales son positivos o negativos. Nuestra aproximación semi-supervisada es básicamente un método basado en el léxico, que utiliza un diccionario de palabras de sentimiento con un valor numérico para sus orientaciones y peso. Sin embargo, el sistema también incorpora reglas lingüísticas para computar un valor o *score* de sentimiento para cada oración y documento. A continuación se ofrecen algunos ejemplos de reglas lingüísticas:

```
//LR2 Modal perfect rule: would have, may have, might have, should have, could have (-1)
if (MainWindow.getSingleton().getLr2Enable()) {
String[] LR2 = {"would have", "may have", "might have", "should have", "could have"};
for (String s: LR2)
{matchCaseInsensitiveStringInPhraseChangingWeights(s,ww,2,it,rulephrase,-1.0);}
//LR3 Reduced distress rule: reduc*, lessen*, decreas*, diminish*, declin*, drop* (-2)
if (MainWindow.getSingleton().getLr3Enable()) {
String[] LR3 = {"reduc.*", "lessen.*", "decreas.*", "dimish.*", "declin.*", "drop.*"};
for (String s: LR3){matchCaseInsensitiveStringInPhraseChangingWeights(s,ww,1,it,rulephrase,-2.0);}}
```

RESULTADOS

El procedimiento de prueba del software fue el siguiente:

1. Crear un subcorpus (*Test Corpus*) de 500 textos (procedentes del corpus original de 50.000 textos) muestreado en 5 *batches* de 100 textos que representaban diferentes años del corpus
2. Etiquetar manualmente el *Test Corpus* (500 textos)
3. Contar el número de oraciones positivas y negativas en el corpus etiquetado manualmente
4. Decidir sobre la orientación del texto (Positiva o Negativa) de los textos del corpus etiquetado manualmente
5. Contar cuántas oraciones positivas y negativas *SentiScore* analiza automáticamente
6. A partir de la puntuación total, decidir sobre la orientación del texto de los textos analizados automáticamente por *SentiScore*
7. Comparar las dos orientaciones de los textos para determinar la clasificación errónea o correcta de los textos
8. Sumar todas las oraciones positivas y negativas (de los textos etiquetados manualmente y de los textos analizados automáticamente por *SentiScore*) para obtener una puntuación de todas las oraciones de los dos corpora

9. Contar los errores en las oraciones positivas / Contar los errores en las oraciones negativas
10. Contar las oraciones positivas correctas / Contar las oraciones negativas correctas

Tabla 3. Resultados de los ensayos realizados: software *SentiScore*

SentiScore Total Oraciones Positivas 2233	SentiScore Total Oraciones Negativas 1488	Diferencia entre manual positivas y SentiScore positivas 255	% error oraciones positivas 7%
Manual Total Oraciones Positivas 1978	Manual Total Oraciones Negativas 1990	Diferencia entre manual negativas y SentiScore negativas 502	% error oraciones negativas 13%
SentiScore Total Oraciones 3721	Manual Total Oraciones 3968		
Evaluaciones de Textos Completos Correctas 301	Evaluaciones de Textos Completos Erróneas 199	Total Textos 500	% Error Textos 40%

Para resumir los resultados, podemos afirmar que el software ha demostrado una exactitud del 60% en su clasificación de los textos. Existe un error del 7% en la clasificación de las oraciones positivas y un 13% de error en la clasificación de las oraciones negativas.

CONCLUSIONES

Aunque hemos logrado cierto éxito a la hora de analizar nuestros textos en diferentes niveles, hay algunos aspectos importantes que, como resultado de este proyecto, se deberían investigar. Éstos incluyen cómo conciliar unidades físicas de texto (tales como una oración, un punto, un signo de interrogación, etc.), que son accesibles al tratamiento informático con unidades de significado; la interacción entre los diferentes niveles del texto para crear significados positivos y negativos y cómo exactamente generamos puntuaciones globales de sentimiento, cómo calculamos valoraciones de sentimiento explícitas e implícitas, cómo calculamos opiniones directas e indirectas. Otro aspecto que ha surgido de este proyecto es la naturaleza idiomática del lenguaje y el problema de cómo abordarlo. En general, se necesita una reflexión matemática seria sobre cómo formalizar y contabilizar las unidades de significado en texto. Es importante saber qué estamos contando en una aplicación para el análisis de sentimientos.

REFERENCIAS

- [1] Feldman, R. 'Techniques and applications for sentiment analysis', *Communications of the ACM*, vol. 56, no. 4, 82-89 (2013).
- [2] Pang, B. y Lee, L. 'Opinion mining and sentiment analysis', *Foundations and Trends in Information Retrieval*, vol. 2, 1-135 (2008).
- [3] Greaves, F., Ramirez-Cano, D., Millett, C., Darzi, A., y Donaldson, L. 'Use of Sentiment Analysis for Capturing Patient Experience From Free-Text Comments Posted Online', *Journal of Medical Internet Research*, vol. 15, no. 11, e239. DOI: 10.2196/jmir.2721, (2013).
- [4] Verhoef, M.L., Van, d.B., Engelen, J.L., Schoonhoven, L. y Kool, B.R. 'Social Media and Rating Sites as Tools to Understanding Quality of Care: A Scoping Review' *Journal of Medical Internet Research*, vol. 16, no. 2, e56. DOI: 10.2196/jmir.3024 (2014).
- [5] Xia, L., Gentile, A.L., Munro, J. y Iria, J. 'Improving patient opinion mining through multi-step classification', *Lecture Notes in Computer Science*, vol. 5729, 70-76 (2009).

Propiedades físicas de hielos de efecto invernadero: CO₂ y CH₄

R. Luna, M. Á. Satorre, C. Millán, C. Santonja, M. Domingo

Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València

46022 Valencia, Spain

e-mail: ralunam@fis.upv.es

RESUMEN

La determinación experimental en el laboratorio de las propiedades de los hielos de dióxido de carbono y metano es relevante para determinar su abundancia en los entornos astrofísicos en los que están presentes y además poder entender los mecanismos físico-químicos en los que cada una de estos hielos está involucrado.

Entre las propiedades físicas que podemos estudiar en nuestro laboratorio están: densidad, índice de refracción, porosidad, capacidad de retención de volátiles y la energía de desorción.

INTRODUCCIÓN

Tanto el dióxido de carbono como el metano, son dos moléculas que están presentes en estado sólido en muchos escenarios astrofísicos. Para poder entender y predecir el comportamiento de dichos sólidos en estos entornos, es necesario conocer sus propiedades físicas. Por ello, en nuestro laboratorio estamos llevando a cabo un proyecto a largo término sobre el estudio sistemático de estas moléculas.

Entre las propiedades que podemos estudiar en nuestro laboratorio de los hielos puros están: densidad, índice de refracción, porosidad, polarizabilidad, capacidad de retención volátiles en su estructura y la energía de desorción. Por otra parte, también podemos determinar la densidad y el índice de refracción de las mezclas de estos hielos.

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Nuestro sistema experimental nos permite estudiar principalmente hielos en condiciones similares a las presentes en ambientes astrofísicos, es decir bajas temperaturas y presiones. Dicho equipo (Figura 1) está formado principalmente por: una cámara de alto vacío (alrededor de 10^{-8} mbar); un criostato junto a un controlador de temperatura (15 a 200 K); una precámara de mezcla de gases (se calcula la composición de la mezcla a partir de la presión parcial de cada gas); una microbalanza de cuarzo (con una frecuencia propia de oscilación de 5 MHz); un sistema de doble láser ($\lambda = 632.8$ nm y potencia = 0,5 mW) con dos fotodiodos receptores de la señal; un espectrómetro de masas de cuadrupolo (operativo para presiones $< 10^{-4}$ mbar); espectrómetro UV-visible (rango de trabajo: 200 – 700 nm); una lámpara de irradiación UV (7.3 – 10.5 eV y flujo $5 \cdot 10^{14}$ fotón $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) y un espectrómetro infrarrojo (2.5 – 1000 μm). Un esquema del dispositivo experimental se muestra en la Figura 1.

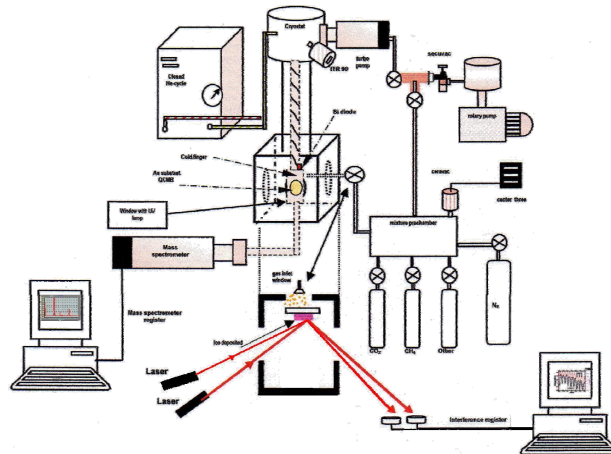


Figura 1. Esquema del montaje experimental de nuestro laboratorio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Índice de refracción y densidad

El uso simultáneo del sistema del doble láser y la microbalanza de cuarzo nos permite obtener el índice de refracción y la densidad de un hielo a una temperatura de depósito determinada en un único experimento. El valor de la densidad es un dato relevante para el cálculo de la abundancia de un hielo a partir de la absorbancia integrada en un espectro. Anteriormente a nuestros resultados, se tomaba 1 g/cm^3 como valor de densidad para cualquier hielo (independientemente de que se tratara de un hielo puro o una mezcla). Gracias a nuestros resultados [1] se pueden obtener con mayor precisión dichos valores y también se pueden inferir cambios estructurales inducidos con la variación de la temperatura en cada sustancia (ver Figura 2, izquierda).

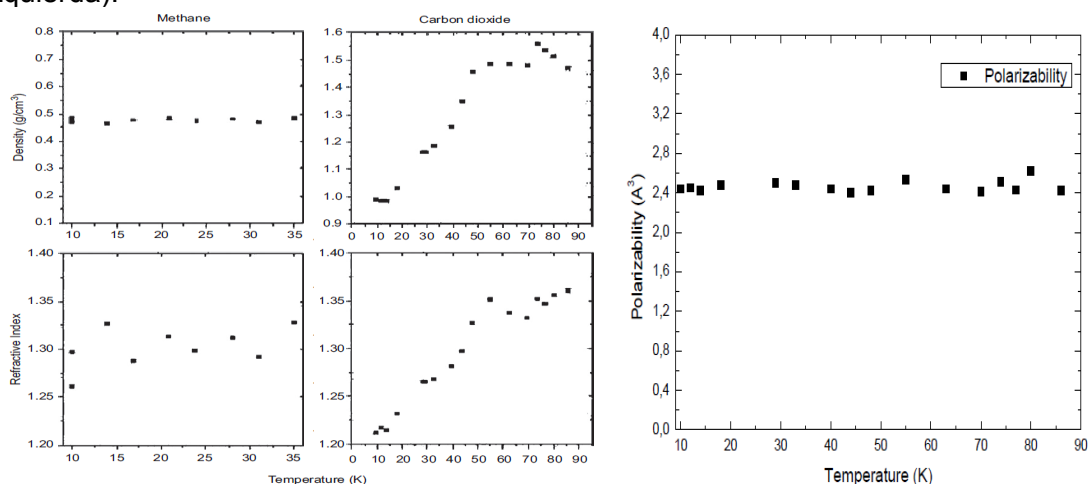


Figura 2. Izquierda: densidad e índice de refracción del CO₂ y CH₄. Derecha: polarizabilidad de la molécula de dióxido de carbono.

Polarizabilidad molecular

La polarizabilidad mide la respuesta de una molécula sometida a un campo eléctrico. Usando la ecuación de Lorentz-Lorenz que relaciona el índice de refracción con la densidad: $(n^2-1)/(n^2+2) = (4\pi N_A \alpha \rho)/(3 M)$, siendo α la polarizabilidad, podemos obtener dicho parámetro a partir de nuestros datos experimentales (ρ y n) obtenidos en fase sólida. Como resultado para el CO₂ se obtiene un valor constante de dicho parámetro [2] independientemente tanto del valor de la temperatura (Figura 2 derecha) a la que se haya realizado el experimento, como de un cambio estructural producido en el rango de temperaturas estudiado. Dicho valor coincide con los de otros autores, obtenidos bien en fase gaseosa o bien por simulaciones.

Capacidad de retención de otras moléculas

Si codepositamos CO₂ y N₂ en nuestro portamuestras, podemos estudiar el comportamiento de la mezcla al ir calentandola. Cuando el N₂ se deposita solo, desorbe alrededor de los 30 K y el CO₂ a los 90 K. Sin embargo, al someter la mezcla a calentamiento, se observa que la primera detección de N₂ gaseoso en la cámara produce un pico a 50 K (Figura 3, izquierda). Esto implica que el dióxido de carbono ha sido capaz de retenerlo en su estructura hasta dicha temperatura [3]. Este resultado es relevante en entornos astrofísicos para poder explicar la presencia de ciertos volátiles a temperaturas mayores a las de su temperatura de sublimación.

Porosidad

La retención de volátiles en otras moléculas es debida a la presencia de poros en la estructura de estas últimas. A partir de la expresión: porosidad = $1 - (\rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{bulk}})$, se puede calcular cómo varía la porosidad en el CO₂ a partir de nuestros datos experimentales de densidad, tomando como ρ_{bulk} el valor asintótico que toma la densidad a elevadas temperaturas. Se observa que la porosidad disminuye con la temperatura (Figura 3, derecha) [3], aunque una explicación más precisa requiere hacer uso de diagramas de TPD.

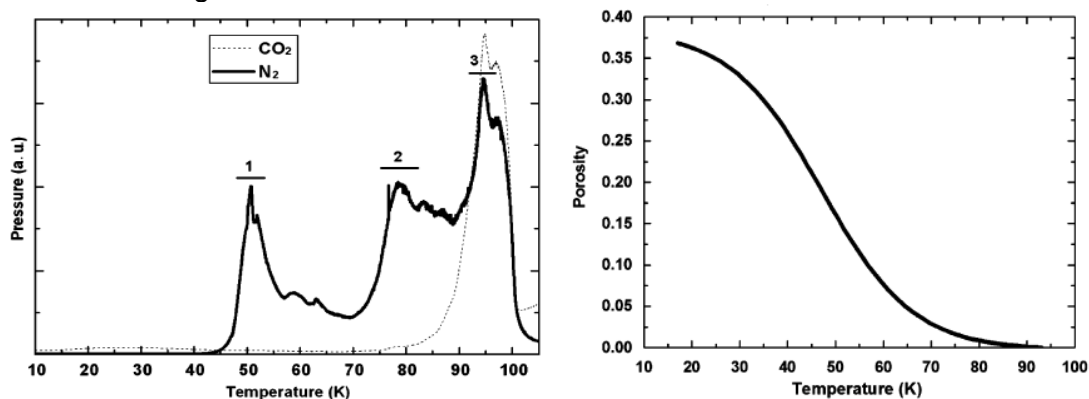


Figura 3. Izquierda: presión de N₂ en la cámara tras la desorción de una mezcla CO₂:N₂ (95:5). Derecha: Variación de la porosidad del CO₂ con la temperatura

Energía de sublimación

La velocidad a la que son liberadas las moléculas desde su fase sólida viene determinada por su energía de desorción. Este parámetro puede calcularse a partir de la ecuación de Polany-Wigner adaptada al caso particular de desorción de orden cero como las que ocurren en nuestro sistema experimental: $V_{\text{des}} = A_0 \text{EXP}(-E_{\text{des}}/RT)$. Si se linealiza dicha expresión, el valor de la pendiente será precisamente la energía de

desorción. Por tanto, representando $\ln(v_{des})$ frente a $(1/T)$ podemos encontrar dicho parámetro para ambas moléculas (Figura 4). El resultado obtenido: 29.3 y 8.5 kJ/mol para CO_2 y CH_4 respectivamente, es comparable con los resultados obtenidos por otros autores con otros métodos y bajo condiciones de presión y temperatura diferentes [4].

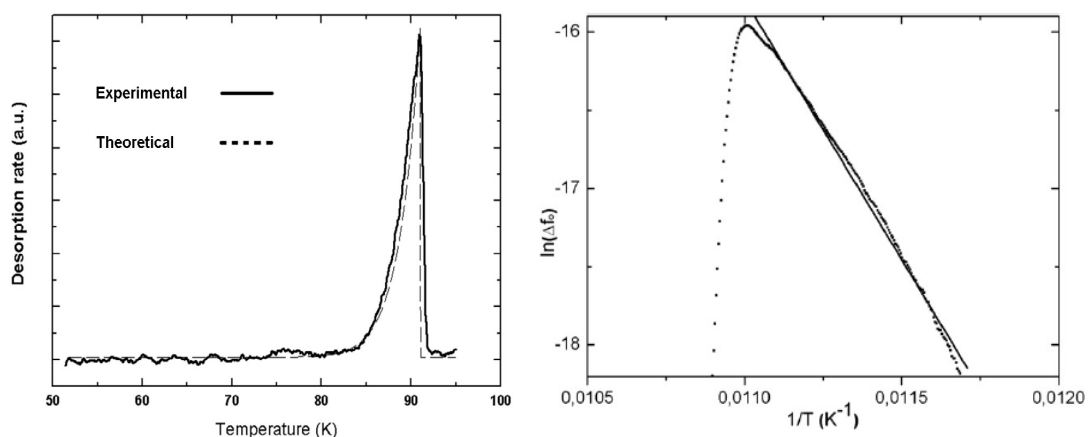


Figura 4. Izquierda: curva obtenida experimentalmente de velocidad de desorción para el CO_2 . Derecha: Linealización de la curva de velocidad para obtener la energía de desorción.

CONCLUSIONES

En nuestro laboratorio experimental se ha llevado a cabo un estudio sistemático de las propiedades físicas de los hielos de dióxido de carbono y metano, para poder caracterizar dichas moléculas y poder entender el comportamiento de dichas especies en los entornos en los que se hayan presentes en condiciones de bajas presiones y temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha recibido la ayuda del Ministerio de Educación y ciencia (cofinanciado por fondos FEDER) AYA 2009-12974.

REFERENCIAS

- [1] Satorre, M. Á, et al., *Planetary and Space Science*, 56, 1748-1752 (2008).
- [2] Domingo et al., JLTP-D-15-00013R2, Accepted for publication, DOI: 10.1007/s10909-015-1326-6.
- [3] Satorre, M. Á, et al., *Planetary and Space Science*, 57, 250-258 (2009).
- [4] Luna, R. et al., *A&A* 566, A27 (2014).

Aplicación de pigmentos híbridos nanoestructurados para aumentar la Reflectancia Total Solar de los recubrimientos

B. Micó-Vicent⁽¹⁾, E. Martínez, E.J. Gilabert⁽²⁾, F.M. Martínez-Verdú⁽¹⁾

(1) Grupo de Visión y Color (GVC),

Departamento de Óptica Farmacología y Anatomía, Universidad de Alicante
Carretera de San Vicente del Raspeig s/n, San Vicente del Raspeig (Alicante)

(2) Departamento Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València (Campus d'Alcoi)

Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)

e-mail: barmivi@eio.upv.es

RESUMEN

Se denomina nanopigmentos al conjunto formado por nanoarcillas y colorantes orgánicos. Las ventajas de combinar las propiedades del componente inorgánico de y el componente orgánico son numerosas, y la más destacable es el refuerzo de las propiedades de color de los recubrimientos que se generan. Además de este refuerzo, en este trabajo se corrobora el cambio en la absorción de radiación en el rango del UV-Vis-NIR. El parámetro de Reflectancia Total Solar (TSR) cambia en los recubrimientos generados a partir de los nanopigmentos, y es superior con respecto al de los recubrimientos formulados con los colorantes originales. Mediante el empleo de diseño de experimentos, se llega a la conclusión de que el único factor significativo de los empleados en la síntesis de los nanopigmentos, es la nanoarcilla, siendo óptimo el empleo de hidrotalcita para la obtención del máximo valor de TSR y la máxima resistencia del color al envejecimiento acelerado por radiación UV.

INTRODUCCIÓN

Nanoarcilla es el término general empleado para referirse los filosilicato con estructuras de dimensiones del orden de 1 nm y superficies de 50-150 nm. Los fenómenos de adsorción en los filosilicatos se han estudiado con cationes de diversas naturalezas con el fin de modificar sus propiedades, y facilitar su incorporación y en la matriz de otros materiales para mejorar sus propiedades[1].

La incorporación de colorantes orgánicos cambia las propiedades colorimétricas de las nanoarcillas, convirtiendo el sistema en lo que se denomina nanopigmento. La mayoría de los colorantes naturales son de carácter aniónico, por lo tanto su adsorción no es favorable en las arcillas de intercambio catiónico como la montmorillonita. Para la separación de colorantes tipo aniónico en aguas residuales, se utilizan arcillas de intercambio aniónico tipo hidrotalcita[2]. Por ello en este trabajo, se compararán los resultados del empleo de esta clase de nanoarcilla, junto con la de la montmorillonita de intercambio aniónico, modificada superficialmente con un tensoactivo.

El color de materiales de construcción, sobre todo decorativos y/o con otros efectos funcionales, se ha convertido en uno de los elementos más importantes dentro del campo de la arquitectura, y en otros ámbitos industriales. Los colores fríos (con alta reflectividad a la radiación NIR son de gran interés para diversas aplicaciones industriales. Conociendo el porcentaje de reflectancia total solar (% TSR) se puede prevenir la generación de calor y por tanto, también la transmisión del mismo. La reflectancia total solar (TSR) viene definida en la normativa ASTM G173-03 (2008)

como el porcentaje de energía irradiada que es reflejada por un objeto en las bandas espectrales UV-VIS-NIR[3, 4].

Al intercambiar colorantes orgánicos con diferentes clases de nanoarcillas, se esperará que hayan cambios en la apariencia colorimétrica, y en la TSR% de los nanopigmentos generados. En este trabajo corroborará esta hipótesis, y además se determinará si es posible obtener las condiciones óptimas en las condiciones de síntesis de los nanopigmentos, que permitan obtener el máximo TSR%, y a su vez la máxima estabilidad de color con el envejecimiento acelerado.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Se han empleado dos colorantes aniónicos, uno sintético, Acid Red 52 (AR) suministrado por Alfa Aesar; y otro natural, Nature Col Red LC313 (NR) suministrado por SENSIENT. Se han empleado en el estudio dos tipos de nanoarcillas: hidrotalcita (H), suministrada por Sigma-Aldrich; y montmorillonita tipo Gelwhite H (M), suministrada por Rockwood. Para llevar a cabo la modificación de las nanoarcillas se han empleado dos tensoactivos; bromuro de cetilpiridinio (CPB) para la montmorillonita (MS), y dodecil sulfato de sodio (SDS) para la hidrotalcita (HS). Ambos suministrados por Sigma-Aldrich.

Síntesis de nanopigmentos y diseño de experimentos

Con el fin de determinar las condiciones óptimas para la obtención de nanopigmentos con las propiedades ópticas más estables, y el mayor TSR(%), se ha realizado un diseño experimental 2^3 , realizándose un total de 8 experimentos. Los factores (X_i) para el diseño factorial con sus niveles han sido; colorante: sintético (1) o natural (-1), nanoarcilla: Montmorillonita (1) o Hidrotalcita (-1), tensoactivo: con (1) o sin (-1).

La síntesis de los nanopigmentos se realiza en las siguientes etapas: Primero se realiza la dispersión de la nanoarcilla a una concentración de 31.25 g/L en etanol, a 1500 rpm, a 25° C, durante 24 h. En segundo lugar si procede, se añade el tensoactivo manteniendo la dispersión 1h. Simultáneamente se prepararon las disoluciones de los colorantes a 0.005 M con el sintético y 0.01 M con el natural. Seguidamente se añaden las disoluciones a la dispersión de las arcillas, manteniendo la agitación de 1800 rpm 1h, y a 800 rpm 24h. Después se procede a la separación de los sobrenadantes, y se re-dispersa el sólido hasta que el sobrenadante queda limpio en los centrifugados. Por último se secó el nanopigmento mediante liofilización durante 24h.

Caracterización y ensayos de estabilidad del color

Los nanopigmentos sintetizados se aplicaron en espray sobre lenetas blancas, fueron medidos en un espectrofotómetro Jasco V-670, de doble haz, entre 190-2700nm. Se introdujeron las muestras en una cámara climática SOLARBOX 1500e RH, para el envejecimiento acelerado de las muestras, y se calcularon las diferencias de color CIELAB(1), en diferentes tiempos de ensayo hasta alcanzar 3240 min.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La degradación de color, calculada como las diferencias de color de las muestras antes y después del ensayo de envejecimiento acelerado, es muy superior en los recubrimientos con los colorantes originales. El TSR de las muestras con los nanopigmentos es mayor al de las muestras con los colorantes originales, y esto se mantiene durante el ensayo de envejecimiento UV (Figura 3).

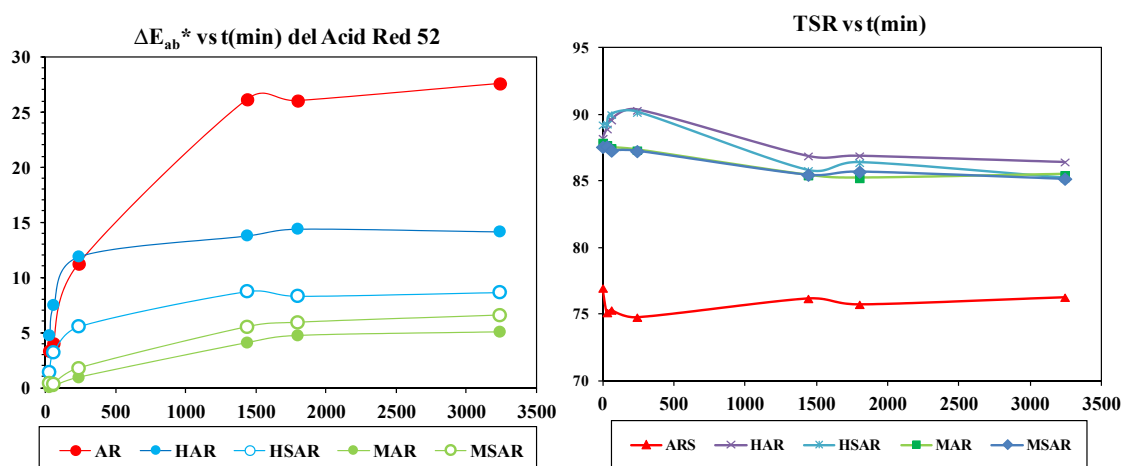


Figura 3. Diferencias de color y TSR (%) en los diferentes tiempos de ensayo de envejecimiento acelerado UV, de las muestras con el colorante sintético AR52, y los nanopigmentos arcillas sin modificar con tensoactivos (H-M), o modificadas (HS-MS).

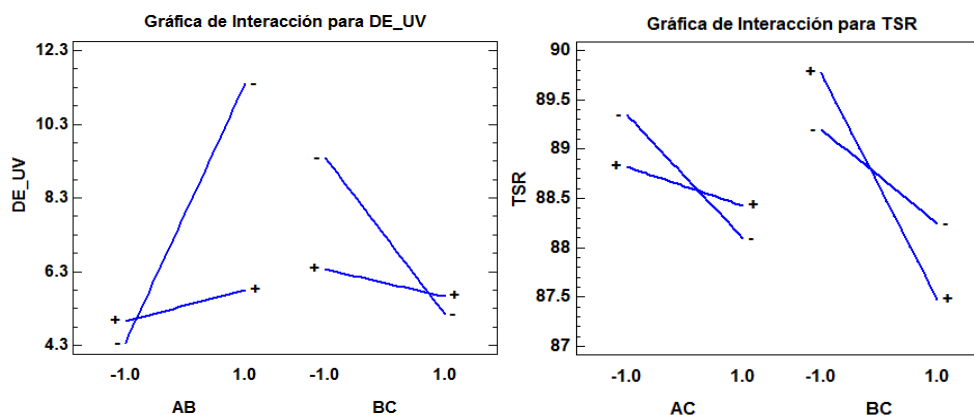
Tabla 3. Resultados de TSR(%) y diferencias de color al final del ensayo de degradación UV, según las condiciones del diseño factorial 2^3 .

Dye	Clay	Surfactant	TSR	DE_UV
1	1	1	87,60	6,55
1	1	-1	87,94	5,05
1	-1	1	89,25	8,64
-1	1	1	87,35	4,69
-1	-1	1	90,29	4,08
1	-1	-1	88,25	14,15
-1	-1	-1	90,15	4,65
-1	1	-1	88,55	5,22

La Tabla 3 muestra los resultados de TSR(%), y de diferencias de color ΔE_{ab}^* al final del ensayo de degradación, y esto se empleó para buscar los niveles óptimos de los factores experimentales. La Tabla ANOVA (Tabla 4), muestra que el único factor significativo es la nanoarcilla, siendo mejor el empleo de hidrotalcita. Las interacciones entre tensoactivo, arcilla y colorante influyen en las respuestas analizadas (Figura 4), aunque debido a no haber realizado réplicas en el diseño, no es posible identificarlas como significativas en el incremento de las respuestas optimizadas.

Tabla 4. Tabla resumen ANOVA, del diseño 2^3 para maximizar la respuesta de TSR(%).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Dye	1,36125	1	1,36125	7,36	0,1132
B:Clay	5,28125	1	5,28125	28,56	0,0333
C:Surfactant	0,02	1	0,02	0,11	0,7735
AB	0,83205	1	0,83205	4,50	0,1679
BC	0,8978	1	0,8978	4,86	0,1584
Error total	0,3698	2	0,1849		
Total (corr.)	8,76215	7	R-cuadrada = 95,7796 %		

**Figura 4.** Gráfico de interacciones entre colorante (A), arcilla (B) y tensoactivo (C), para las respuestas de diferencias de color DE_{ab}^* y TSR(%).

CONCLUSIONES

Se estabilizaron los colorantes a la radiación UV en todas las condiciones de síntesis de los nanopigmentos, con consecuente descenso de la degradación del color. El TSR (%) de ambos colorantes cambió aumentando al intercambiarlos en ambas clases de nanoarcillas. Se aumentó, el carácter de “color frío” en ambos colorantes convertidos en pigmentos híbridos. El único factor significativo para las dos optimizaciones del diseño experimental resultó la nanoarcilla, siendo la mejor la hidrotalcita.

REFERENCIAS

- [1] Kutlu, B., et al., *Stabilization of polypropylene using dye modified layered double hydroxides*. Polymer Degradation and Stability, **102**(0): p. 9-14, (2014).
- [2] El Gaini, L., et al., *Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO₃-calcined layered double hydroxides*. Journal of Hazardous Materials, **161**(2–3): p. 627-632 (2009).
- [3] Wang, X., et al., *Energy efficient analysis on an industrial building coated with solar reflective materials: a case study in China and Australia*. First International Conference on Building Energy and Environment, Proceedings Vols **1-3**, ed. J.J. Liu, T.F. Zhang, and Z.Q. Zhai, 78-85 (2008).
- [4] Zubielewicz, M., et al., *Prediction of heat build-up of solar reflecting coatings based on physico-chemical properties of complex inorganic colour pigments (CICPs)*. Progress in Organic Coatings, **72**(1-2): p. 65-72 (2011).

Cómo afecta la forma y el tamaño de pigmento en la distancia de detección del Sparkle

O. Gómez, E. Perales, B. Micó-Vicent, E. Chorro,
V. Viqueira, F. M. Martínez Verdú

*Grupo de Visión y Color, Departamento de Óptica, Farmacología y Anatomía, Universidad de Alicante (UA), Carretera de San Vicente del Raspeig s/n, 03960, Alicante.
e-mail: omar.gomez@ua.es*

RESUMEN

En este trabajo nos hemos centrado en el tipo (morfología) y el tamaño medio del pigmento (D_{50}) y como afectan estas variables a la hora de detectar el sparkle. Se han seleccionado los dos tipos de pigmentos más característicos empleados en la industria automovilística, como son el “Cornflake” y el “Silverdollar” y diferentes tipos de tamaño de pigmento. Se han aplicado varios diseños de experimento para optimizar los experimentos psicofísicos realizados y obtener unos resultados fiables y consistentes. Se ha concluido que el tamaño del pigmento afecta en mayor grado que la forma a la hora de detectar el sparkle, y que la forma Silverdollar es más fácil detectable a mayores distancias y con un tamaño medio de pigmento aproximado superior a 20 μm , ya que el ojo humano no detecta el efecto de textura sparkle a tamaños inferiores.

INTRODUCCIÓN

La apariencia visual es un conjunto de percepciones simultáneas que identifican el objeto o el material en cuestión. La CIE recientemente ha identificado los cuatro atributos más importantes a tener en cuenta a la hora de medir, en la actualidad o en un futuro próximo, esos cuatro parámetros serían el color, la textura, el brillo y la transparencia o translucidez. Aparte del color y el brillo, la textura es uno de los componentes fundamentales de la apariencia visual [1, 2]. Este término se refiere a la apariencia visual de una superficie y no al grado de uniformidad física. Basándonos en la definición de la norma ASTM [3] se puede definir la textura visual como la falta de uniformidad del color percibida sobre la superficie de un objeto, dependiendo del tamaño y organización de las pequeñas partes constituyentes de la superficie del material [4].

El concepto de sparkle ha sido ampliamente utilizado por diferentes autores [5-8], el cual podemos definir según la norma ASTM E 430-97 [9] como; “El aspecto de la apariencia de un material que parece emitir o revelar diminutos puntos brillantes de luz que son notablemente más brillante que su entorno inmediato y se hacen más evidentes cuando se varía lo más mínimo uno de los contribuyentes (observador, muestra, fuente de luz)”.

El objetivo principal de este trabajo es ver la influencia del tamaño y/o la forma del pigmento en la distancia máxima a la cual es detectable el efecto de textura sparkle. Para ello se han evaluado dos conjuntos diferentes de muestras, con variaciones variables de tamaño medio de pigmento (D_{50}) y dos tipos de pigmento (Silverdollar y Cornflake).

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Para este trabajo se ha diseñado una nueva cabina de iluminación, especialmente pensada para poder detectar el sparkle a diferentes distancias, con diferentes geometrías de iluminación y con diferentes fuentes de iluminación. La cabina consta de un brazo regulable para poder seleccionar la geometría de iluminación que se requiera en cada momento, al igual que el brazo posee un adaptador para poder cambiar la fuente de iluminación, al igual que poder modificar la intensidad según convenga en cada momento.

Debido al gran número de variables que influyen en la detección del sparkle (lámpara, geometría de iluminación, colorimetría, densidad, tipo y tamaño de pigmentos, contraste, etc), se optó por fijar en este primer experimento el tamaño medio (D_{50}) y el tipo/morfología del pigmento.

$d = f(C^*, L^*, h^*ab, D_{50}, E(lx), T_c, \text{Tipo de pigmento}, \text{Geometría}, \text{Densidad}, \text{Contraste})$

Para optimizar el experimento psicofísico se aplicó un diseño de experimentos factorial 2^2 para ver el efecto de los dos factores y de este modo estudiar si una variable influye más que otra, o analizar la interacción entre ambas.

Se seleccionaron 4 muestras que se dividieron en dos conjuntos, diferenciados por la morfología del pigmento (Silverdollar y Cornflake), y el tamaño medio del pigmento (D_{50}).

Los observadores, en este primer experimento fueron 12, (6 hombres y 6 mujeres), realizaron 18 evaluaciones por cada muestra, 9 repeticiones en las que el observador se iba alejando de la muestra y 9 más en las que se iban acercando a la muestra hasta detectar sparkle. Por lo que cada observador realizó 72 juicios visuales entre ambos subconjuntos de muestras, para un total de 864 juicios visuales en total. El método empleado para las evaluaciones visuales es el método del ajuste, que es uno de los más antiguos y fundamentales de la psicofísica, porque en él, el sujeto debe ajustar o manipular la intensidad del estímulo (sparkle) hasta que sea capaz de percibirlo o hasta dejar de percibirlo, ajustando de este modo la distancia a la cual detecta el sparkle de la muestra.

El segundo experimento diseñado al que se le aplicó un nuevo diseño de experimentos se empleó 18 muestras con dos morfologías de pigmento y más tamaños medios (D_{50}) comprendidos en un rango desde $9 \mu\text{m}$ hasta $35 \mu\text{m}$, para poder parametrizar los datos. Se emplearon de nuevo 12 observadores (6 hombres y 6 mujeres), se realizaron 18 valoraciones muestras, por lo que cada observador realizó 324 valoraciones entre todas las muestras, para un total de 3888 valoraciones en todo el experimento. Entre los dos experimentos se realizaron 4752 valoraciones visuales.

Para ambos experimentos se empleó un nivel de iluminación de 800 lx y una temperatura de color de 2700 K. El brazo se situó a 30 cm de la muestra y se fijó la geometría de medición en 15 grados. Se graduó y fijó la altura de los ojos de cada observador a la misma altura en que se situó la muestra y la lámpara de iluminación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

DoE - 1ª Fase: Relevancia e Interacción

Se analizaron los resultados obtenidos del primer experimento diseñado, y se obtuvo que con una morfología de pigmento “Silverdollar” y a mayor tamaño de ese pigmento, el observador es capaz de detectar el efecto de textura sparkle a mayor distancia. Esto es debido a que los pigmentos Cornflake están caracterizados por que tienen un borde de partícula irregular, producido durante el proceso de molienda, en cambio los pigmentos Silverdorillar son pigmentos con una superficie relativamente plana y con bordes muy redondeados. Tanto la superficie y borde mas irregulares son los responsables de una mayor dispersión de la luz difusa típico de los pigmentos Cornflake. La luz reflejada por estos pigmentos tienen una componente direccional y otra componente de dispersión superpuestas. La cantidad de luz difusa reflejada se incrementa, por lo tanto, con las superficies más irregulares de las partículas y bordes rugosos. En cambio, los pigmentos Silverdollar reflejan la luz con una componente direccional dominante acompañada por una componente de dispersión considerablemente menor. Otra conclusión que se extrajo del experimento es que a tamaños de pigmentos pequeños, la morfología del pigmento no influye a la hora de detectar sparkle ya que no se detecta el efecto óptico debido a que el tamaño de pigmento es muy pequeño. Por lo que es mucho más influyente el tamaño del pigmento que su morfología a la hora de detectar el efecto de textura sparkle.

DoE - 2ª Fase: Parametrización

Distancia Media vs D_{50}

El objetivo de realizar la parametrización es para poder ajustar posteriormente los datos a una función logarítmica. Analizando los resultados para ambos subconjuntos, se observa una tendencia clara que a mayor tamaño de pigmento, a mayor distancia se podrá detectar el efecto sparkle. Pero para ambos conjuntos de muestras, se observa que el crecimiento no es lineal, a pequeños tamaños de pigmento, el observador no ve con claridad el efecto de textura sparkle, en cambio a mayores tamaños, en el caso del tipo Silverdollar tamaños mayores de 17 μm , y en el caso del Cornflake mayores de 24 μm , el observador es capaz de detectar el efecto de textura con claridad.

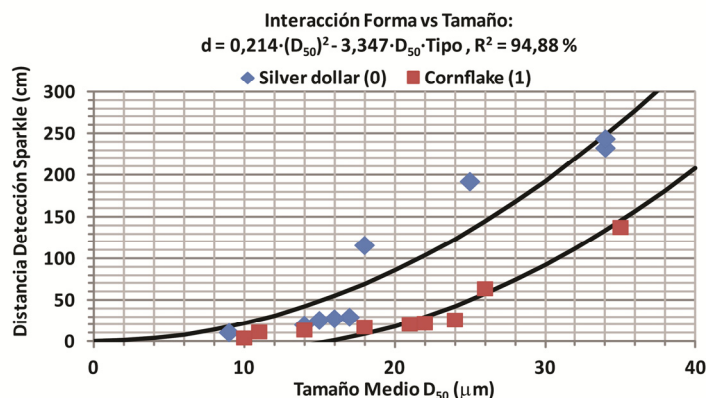


Figura 1: Distancia Media vs Tamaño de Pigmento

CONCLUSIONES

Se ha concluido que el diseño de experimentos es válido y aplicable a los experimentos psicofísicos para la evaluación visual de materiales, en este caso para la detección del sparkle. Una vez más se pone de manifiesto la dificultad de encontrar un número de muestras acorde con las expectativas del experimento, debido a los recelos de las empresas a proporcionar datos estructurales sobre las muestras. Del primer experimento psicofísico se llegó a la clara conclusión de que el tamaño de pigmento influye mucho más que la forma del mismo. En referencia a la forma del pigmento, si que se concluyó que la forma Silverdollar es más fácilmente detectable que la forma Cornflake, esto es debido a las características morfológicas y superficiales de los pigmentos. Del segundo experimento psicofísico se pudo comprobar de nuevo la influencia del tamaño de pigmento a la hora de detectar sparkle, ya que el observador no detectó el efecto de textura sparkle cuando el tamaño de pigmento es inferior a 20 μm aproximadamente para ambos tipos de pigmento.

Las propiedades reflexivas de la luz son función del tipo, tamaño y composición química de los pigmentos. Se puede llegar a percibir un débil reflejo con tamaños de partícula inferiores a 5 μm , pero el ojo humano solo percibe los reflejos causados por partículas con un tamaño aproximadamente superior a 20 μm .

AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Economía y Competitividad por la concesión del proyecto coordinado "Nuevos desarrollos en óptica visual, visión y tecnología del color" (DPI2011-30090-C02), Omar Gómez quiere agradecer también al Ministerio de Economía y Competitividad por su beca predoctoral FPI (BES-2012-053080).

REFERENCIAS

- [1] International Commission on Illumination (CIE). CIE TC1-65. A Framework for the Measurement of Visual Appearance - Technical report, Technical Committee TC1-65, (2005).
- [2] C. Eugène. "Measurement of total visual appearance": A CIE challenge of soft metrology. 12th imeko tc1 and tc7 joint symposium on man science and measurement, CIE, 2008.
- [3] ASTM Standards on Color and Appearance, 8th edition. West Conshohocken, PA: ASTM International; (2008).
- [4] Kirchner E, van den Kieboom GJ, Njo L, Super R, Gottenbos R. "Observation of visual texture of metallic and pearlescent materials". Color Res Appl;32:256–266 (2007).
- [5] R. Duricovic and W. L. Martens. "Simulation of Sparkling and Depth Effects in Paints". Association for Computing Machinery, 19:193-198, (2003).
- [6] S. Ershov, K. Kolchin, and K. Myszkowski. "Rendering Pearlescent Appearance Based on Paint-Composition Modelling". Eurographics, 20(2):1-12, (2001).
- [7] R. Besold. "Metallic Effect - Characterization, Parameter and Methods for Instrumentally Determination". Die Farbe, 37:79-85, (1990).
- [8] Ferrero, A., Campos, J., Rabal, A. M., & Pons, A. "A single analytical model for sparkle and graininess patterns in texture of effect coatings". Optics express, 21(22), 26812-26819. (2013)
- [9] American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard Terminology of Appearance, ASTM E 284-03a, (2003).

Análisis de la distribución de las tiendas de música en la Comunidad Valenciana a partir de un modelo econométrico.

A. Aura, J. Jordán⁽¹⁾

*(1) Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad
Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoy, (Alicante)
e-mail: jorjornu@eio.upv.es*

RESUMEN

Una de las preocupaciones de un músico emprendedor es dónde montar una tienda de música. En el presente estudio se analiza y modeliza la distribución de tiendas de música en las Comarcas de la Comunidad Valenciana. Finalmente se obtiene un modelo mediante la regresión múltiple que es capaz de explicar más del 90% de los datos, con el que se realizan predicciones para ver qué comarcas son las más interesantes para montar una tienda de música.

INTRODUCCIÓN

El sector de música es un sector muy amplio, este tratado se centrará en la Comunidad Valenciana. Una forma para poder cuantificarla es a través de los datos oficiales de los diferentes organismos encargados, Federación de Sociedades Musicales de la Comunidad Valenciana, etc.

En cifras porcentuales nuestra comunidad tiene un 50% del total de músicos en toda España, esto significa que en cultura, la música tiene un peso importante, es uno de los motores principales en la cultura. La crisis económica no ha afectado en las escuelas, puesto que las subvenciones vienen de la Generalitat Valenciana, por lo tanto, tienen ayudas a partir de 4 vías:

1. Ayuda a la adquisición de instrumentos musicales.
2. Ayuda para la construcción y remodelación de infraestructuras.
3. Ayuda para escuelas de música.
4. Ayuda para escuelas de educandos.

El posicionamiento de una tienda de música, en este caso, es muy difícil puesto que depende de muchas variables como la población, la geografía, la renta per cápita, etc.

El objetivo de este trabajo es explicar el posicionamiento de las tiendas de música de la Comunitat a partir de los grupos de interés o variables que afectan de una forma directa al posicionamiento con el fin de encontrar una oportunidad de negocio, planteando un modelo econométrico válido que lo explica. Se parte de dos premisas importantes:

- Cada músico compra artículos musicales en su comarca.
- Solamente se contemplará como “músicos” aquellos que estén federados.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las herramientas utilizadas para este estudio, se dividen en diferentes apartados dependiendo del número de variables, son las siguientes:

A. Análisis univariante

En este análisis se estudia cada variable por separado utilizando los estadísticos siguientes: La media aritmética, la mediana, la moda (que en algunos casos no hay), varianza, desviación estándar o típica, los cuartiles, los valores mínimo y máximo. Algunos de estos valores son representados en un gráfico de Caja y Bigotes.

B. Análisis bivariante

En este análisis entran en juego dos variables donde se estudia la relación entre ambas a partir de un gráfico XY. Este análisis, también estudia aquellos puntos que se desvían considerablemente del resto y pueden ser candidatos a eliminar del modelo; en ese caso el R^2 aumenta en la mayoría de variables. Por otro lado, también se estudia la multicolinealidad, es decir, la relación entre las variables explicativas.

C. Análisis multivariante

Se emplea la regresión lineal múltiple con el software Statgraphics Centurion, y se verifica el cumplimiento de todas las hipótesis de esta técnica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se propone el modelo teórico y se realizará la validación de las hipótesis.

$$\text{Tiendas de Música} = \beta_0 + \beta_1 \cdot \text{Bandas} + \beta_2 \cdot \text{Dulzaineros y Tabaleteros} + \beta_3 \cdot \text{Orquestas} + \beta_4 \cdot \text{Pulso y Púa} - \beta_5 \cdot \text{Superficie} + U$$

En primer lugar se estima el modelo y se comprueba la significatividad de las variables y el modelo, donde se detecta que existen variables no significativas. Esto se comprueba ya que su Pvalor es mayor que el α teórico, es decir, 0.05.

A continuación, se analizan los gráficos de residuos frente a cada variable, frente a Y predicho, y frente al número de fila para detectar problemas de falta de linealidad, de heterocedasticidad y/o de autocorrelación. En ninguno de esos gráficos se observa que pueda haber algún problema de los anteriormente nombrados, simplemente se detecta la presencia de un punto anómalo (Camp de Morvedre) que se comporta de una forma muy distinta al resto de Comarcas.

El estudio de la normalidad de residuos se comprueba gráficamente (histograma y recta de Henry) y mediante contraste de hipótesis que los residuos no se comportan siguiendo una distribución normal, siendo los causantes 2 o 3 Comarcas. Esto se trata de solucionar posteriormente mediante la eliminación de dichas Comarcas.

La heterocedasticidad se analiza con una nueva regresión múltiple de los residuos frente a las variables explicativas y se comparan los Pvalores con el valor teórico de α .

Puesto que no hay ningún Pvalor por debajo de α , no hay ninguna variable que genere problema de heterocedasticidad.

Otro problema que se ha analizado es la autocorrelación. Para detectarlo, se utilizan los gráficos de FAS y FAP y el gráfico de Durbin-Watson. Todos estos demuestran que el modelo no tiene problemas de autocorrelación.

En el estudio de los puntos influyentes y residuos atípicos, en primer lugar se analizan los puntos influyentes a priori y a posteriori detectando así las comarcas que más influyen en la estimación del modelo. En segundo lugar, los residuos atípicos, donde si estos superan el valor de $|3|$ se eliminan del modelo. Las comarcas candidatas a eliminar son: Camp de Morvedre, Bajo Vinalopó y la Vall d'Albaida.

Una vez eliminados todos los residuos atípicos del modelo se vuelve a realizar el test de la normalidad donde finalmente se comprueba que los residuos ya siguen una distribución normal; el histograma tiene forma de campana de Gauss, la mayoría de los puntos del gráfico probabilístico están alrededor de la recta de Henry, y sobretodo, en el test de hipótesis el Pvalor ya supera el valor teórico de α .

En cuanto a la significación del modelo y variables, hay variables que no son significativas, por tanto, se aplica una "Selección hacia delante", se introducen las variables por orden de importancia, eliminando aquellas que no son significativas. Seguidamente, se elimina la constante, ya que tampoco es significativa. El modelo final quedaría así:

$$\text{Tiendas de Música} - \overline{\text{Tiendas de Música}} = 0.25052 * (\text{Bandas} - \overline{\text{Bandas}}) + 6.29306 * (\text{Orquestas} - \overline{\text{Orquestas}}) - 0.00361136 * (\text{Superficie} - \overline{\text{Superficie}})$$

Con un coeficiente de determinación de 90.61%, hay una gran correlación entre los datos y el modelo.

Una vez elaborado el modelo definitivo se hace una predicción, comparando las tiendas de música actuales con las calculadas en el modelo, y determinando qué zonas serían una buena oportunidad de negocio. En la Figura 1 se representa de forma gráfica un mapa con esta predicción. Cuanto más intenso es el verde más interesante sería montar una tienda de música, ya que esas comarcas tienen menos tiendas de las que teóricamente deberían tener. Las comarcas en rojo son las que tiene más tiendas de las que teóricamente deberían existir y por tanto no parece lógico tenerlas en cuenta para montar una tienda. Según los cálculos realizados las comarcas más interesantes para montar una tienda son: Alto Vinalopó, Plana Baja, Alcoià, Ribera Alta y El Comptat.

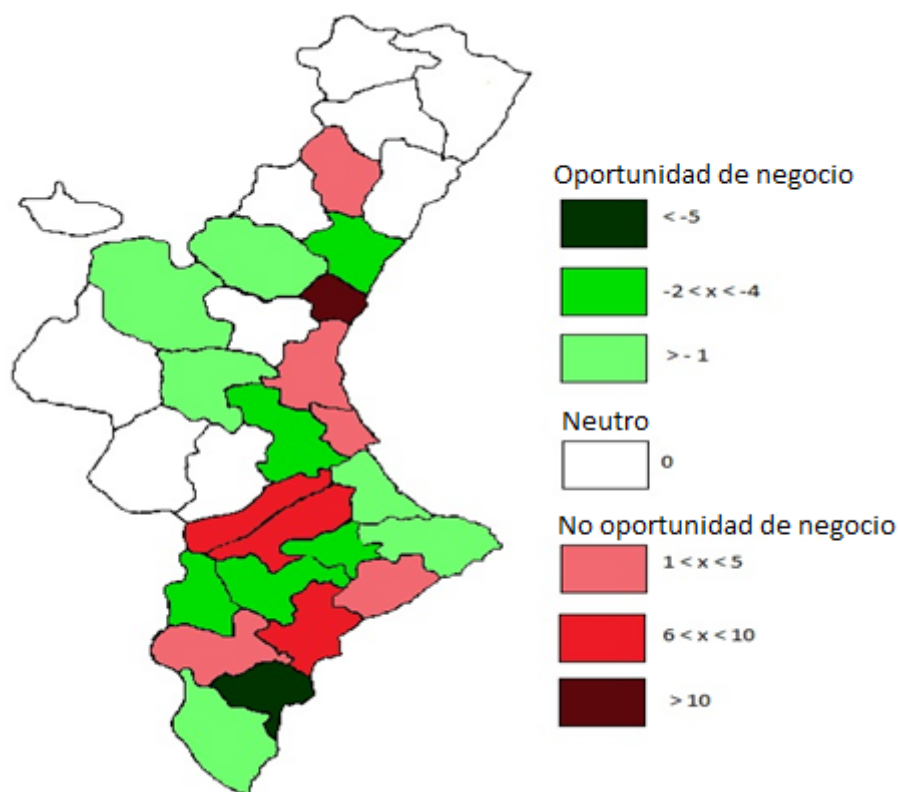


Figura 1. Predicción de oportunidad de negocio de las tiendas de música.

CONCLUSIONES

En conclusión, el modelo conseguido es válido y se ajusta un 90.61% a los datos con tres variables explicativas “Bandas” y “Orquestas” que se relacionan de una forma directa con el número de tiendas, y la “Superficie” que actúa de forma indirecta. Por otra parte, las comarcas con mayor oportunidad de negocio, según el modelo estimado, serían: Alto Vinalopó, Plana Baja, Alcoià, Ribera Alta y El Comptat.

FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

Como línea futura, proponer un nuevo modelo con diferentes estructuras que tengan variables con valores distintos a 0. Como se ha dicho anteriormente, se han detectado las zonas donde habría una mayor oportunidad de negocio, pero habría que tener en cuenta variables externas como la financiación, estrategias, renta per cápita.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Federación de Sociedades Musicales de la Comunidad Valenciana, y en especial al Gerente Pablo Torrella por su hospitalidad en sus oficinas, y toda la información concedida.

Evaluación de restos de polímeros biodegradables en los residuos generados de envases de polipropileno.

D. Bertomeu, A. Carbonell-Verdu, M.D. Samper, J. López-Martínez
*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV),
Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy (Alicante)
e-mail: jlopezm@mcm.upv.es*

RESUMEN

El polipropileno (PP) es uno de los polímeros más utilizados en el envasado de alimentos, además de su uso en otras aplicaciones, genera una gran cantidad de residuos de PP. Estos residuos son comúnmente reciclados debido a la necesidad de reducir el impacto ambiental. La introducción de polímeros biodegradables en la industria alimentaria puede afectar de forma negativa a las propiedades del PP reciclado. Mezclas de PP y polímeros biodegradables fueron evaluadas midiendo las propiedades térmicas, como temperatura de reblandecimiento VICAT e índice de fluidez (MFI).

INTRODUCCIÓN

El polipropileno (PP) es uno de los polímeros más producidos y consumidos del mundo. Debido a sus buenas propiedades de procesado, es utilizado en muchas aplicaciones pero hay que destacar su elevado uso en el sector del envase y embalaje [1]. Como resultado, se generan grandes cantidades de residuo de este plástico y la industria del reciclado las absorbe. Además, polímeros biodegradables, como el ácido poliláctico (PLA) [2, 3] y almidón termoplástico (TPS) [4], se utilizan cada vez más en el envasado, sobretodo en el envasado de comida. Aunque los productos realizados con plásticos biodegradables pueden ser reciclados después de su uso por métodos tradicionales de reciclado, estos podrían actuar como impurezas y por tanto de forma negativa en las propiedades de los materiales reciclados [5, 6].

En este trabajo, mezclas de polipropileno y polímeros biodegradables fueron analizadas simulando PP reciclado contaminado con pequeñas cantidades de polímeros biodegradables. Dos polímeros biodegradable, PLA y TPS, fueron utilizados a diferentes concentraciones. Las propiedades térmicas fueron evaluadas con tres concentraciones diferentes de materiales biodegradables mediante el ensayo de reblandecimientos VICAT e índice de fluidez (MFI). La desintegración bajo condiciones de compostaje fue analizada mediante análisis termogravimétrico (TGA).

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales y preparación de las muestras

El PP reciclado fue suministrado por Acteco S.A. (Ibi, España), el PLA 4032D fue proporcionado por NatureWorks LLC (USA) y el TPS por Novamont (Novara, Italia).

El mezclado del PP con los polímeros biodegradables fueron realizados con una extrusora de doble husillo (Dupra S.L., Castalla, España) a 50 rpm y una temperatura

entre 180-200 °C. El mezclado fue preparado variando el contenido de polímero biodegradable desde 0 a 15 % (0, 5, 10 y 15 %).

Caracterización termomecánica

Las propiedades térmicas fueron evaluadas mediante temperatura VICAT e índice de fluidez. La desintegración bajo condiciones de compostaje se realizó enterrando las muestras en un reactor de compostaje con compost maduro siguiendo la norma UNE-EN ISO 20200. Las muestras fueron recuperadas a los 8, 21 y 30 días, después de cada extracción se estudió el grado de desintegración mediante análisis termogravimétrico (TGA) usando el equipo TGA/SDTA851 Mettler Toledo calentando las muestras desde 30 hasta 600 °C a 10 °C/min en atmósfera de aire.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dependiendo de la estructura química de los polímeros, estos pueden ser más o menos miscibles entre ellos. La incompatibilidad puede generar laminación o pérdida de propiedades en el material. La afinidad relativa entre dos polímeros puede ser estimada usando el parámetro de solubilidad (δ). Para considerar que los componentes de una mezcla son compatibles, el parámetro de solubilidad debe ser similar. δ debe ser calculado teniendo en cuenta la contribución que cada grupo tiene en la estructura global de la molécula (1).

$$\delta = \frac{\rho \sum_j F_j}{M_n} \quad (1)$$

Donde ρ es la densidad del polímero, M_n es la masa molar de la unidad repetitiva y $\sum_j F_j$ es la suma de las contribuciones de todos los grupos.

Tabla 2. Constantes de atracción molar de Small para algunos grupos funcionales.

Group	F [*] (cal ^{1/2} c.c. ^{1/2})	Group	F [*] (cal ^{1/2} c.c. ^{1/2})
-CH ₃	214	-OH	83
-CH ₂ -	133	-O-	70
-CH<	28	-H (variable)	80-100
>C<	-93	>C=O	275

Tabla 3. Valores del parámetro de solubilidad calculado a partir de las constantes presentes en la Tabla 1.

Polímero	Estructura	$\delta_{(cal)}$ (MPa ^{1/2})
PP		16,4
PLA		19,1 – 20,1
TPS		8,4

Los resultados del cálculo de δ pueden verse en la Tabla 2, δ fue calculado de acuerdo con el método de Small, usando la ecuación (1) y los valores de F^* de la Tabla 1. Podemos observar que δ del PP es de $16,4 \text{ MPa}^{1/2}$ y el PLA es el polímero biodegradable que tiene la δ más cercana, aunque no lo suficiente para considerar estos dos materiales miscibles entre ellos.

Los resultados de índice de fluidez y temperatura VICAT se pueden observar en la Tabla 3. El MFI aumenta conforme aumenta el contenido de polímeros biodegradable en las mezclas. Se puede apreciar que el PLA es el polímero biodegradable que más aumenta el MFI del PP. Sin embargo, el incremento del contenido de polímeros biodegradables causa una disminución en la temperatura VICAT del PP, más acusado en las mezclas que contienen TPS.

Tabla 3. Variación del índice MFI y temperatura VICAT de PP con diferentes porcentajes de polímeros biodegradables.

Muestra	MFI (g/10 min)	VICAT (°C)
PP	11.8 ± 1.0	79.2
PP-5%PLA	17.0 ± 0.4	73.9
PP-10%PLA	41.3 ± 1.3	71.1
PP-15%PLA	51.2 ± 3.0	67.4
PP-5%TPS	12.5 ± 0.2	66.0
PP-10%TPS	12.9 ± 0.4	62.8
PP-15%TPS	14.1 ± 0.6	59.8

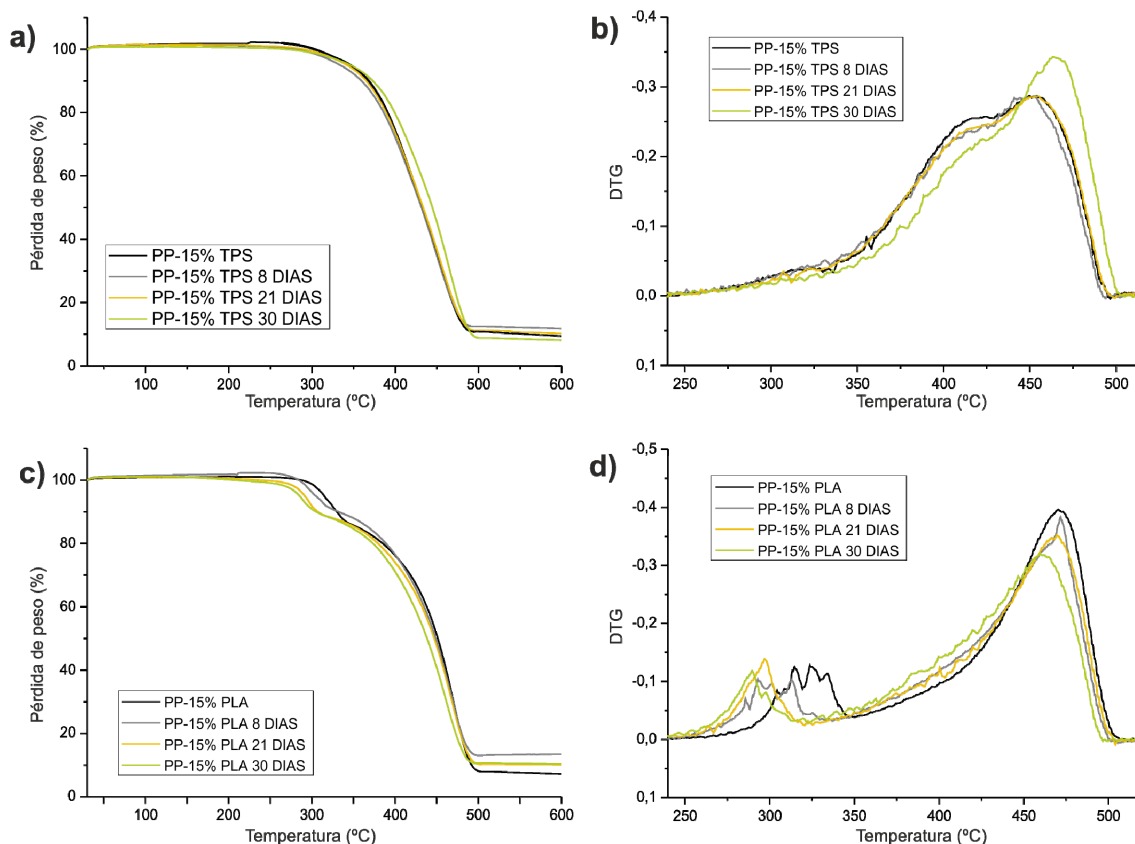


Figura 1. Gráficos TGA de las mezclas después de 8, 21 y 30 días expuestas a condiciones de compostaje ($58 \text{ }^\circ\text{C}$), (a) Curvas TGA de las mezclas PP-TPS, (b) curvas DTG de las mezclas PP-TPS, (c) Curvas TGA de las mezclas PP-PLA y (d) curvas DTG de las mezclas PP-PLA.

Los resultados del TGA (Fig. 1) muestran que el inicio de la degradación, considerado el inicio de la degradación cuando se ha perdido un 5 % de pérdida de masa ($T_{5\%}$), se desplazó a temperaturas más bajas con el aumento del tiempo de compostaje como consecuencia de la desintegración del TPS o el PLA.

CONCLUSIONES

La presencia de bajos porcentajes de polímeros biodegradables en el reciclado del PP causa pérdidas significativas en la estabilidad térmica. Esta modificación es una clara indicación de la inmiscibilidad entre los componentes, tal y como se predijo mediante el cálculo del parámetro de solubilidad.

REFERENCIAS

- [1] Maier, C. and T. Calafut, Polypropylene. The definitive user's guide and databook. First edition ed. (1998)
- [2] Armentano, I., et al., Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. *Express Polymer Letters*, 9:7, 583-596 (2015).
- [3] Arrieta, M.P., et al., Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging. *Journal of Polymers and the Environment*, 22:4, 460-470 (2014).
- [4] Russo, M.A.L., et al., The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends: Potential biodegradable food packaging materials. *Bioresource Technology*, 100:5, 1705-1710 (2009).
- [5] Navarro, R., et al., The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate. *Journal of Materials Processing Technology*, 195:1-3, 110-116 (2008).
- [6] Sanchez-Jimenez, P.E., et al., Quantitative Characterization of Multicomponent Polymers by Sample-Controlled Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 82:21, 8875-8880 (2010).

Evaluación de la degradación en los residuos generados en la síntesis de polipropileno.

J. Hernández-Fernández⁽¹⁾, D. Garcia-Garcia⁽¹⁾, M.P. Arrieta⁽²⁾, J López-Martínez⁽¹⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV),
Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy (Alicante)
e-mail: jlopezm@mcm.upv.es

(2) Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros -CSIC
Calle Juan de La Cierva, N°3, 28006, Madrid

RESUMEN

El polipropileno (PP) es uno de los polímeros más utilizados por su precio económico, excelente resistencia química, buenas propiedades mecánicas y versatilidad. Fabricado a partir del propileno, en el proceso de fabricación se pueden generar una serie de residuos, propios del sistema de síntesis. Estos residuos presentan una doble problemática, ya que en un caso son residuos que contienen sustancias consideradas como tóxicas y peligrosas, y por otra parte pueden ser precursoras de sustancias volátiles capaces de generar procesos de ignición, con el consiguiente riesgo de incendio. En el presente trabajo se ha realizado

INTRODUCCIÓN

Dos de las principales causas de la degradación de un polímero son la temperatura y a la radiación UV. En ambos casos los efectos en el material son cambios en el comportamiento de éste, no sólo en propiedades mecánicas, sino que también provoca cambios en otras propiedades como las térmicas.

Son diversas las técnicas que proporcionan información sobre el comportamiento térmico del material, válidas para conocer fenómenos de degradación en éste. Las técnicas de análisis térmico La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una herramienta ampliamente utilizada en el estudio de materiales poliméricos, ya que aporta información significativa sobre el nivel de degradación, presencia de impurezas, determinación de mezclas, composiciones,...

El polipropileno es uno de los plásticos más versátil [1]. Aunque su consumo es superado por los diferentes tipos de Polietileno, su uso en inyección hace que la variedad de objetos fabricados en polipropileno sea la más abundante. Su uso (outdoor applications) justifica la necesidad de obtener herramientas que nos cuantifiquen el grado de degradación de las piezas expuestas a la radiación ultravioleta, con el fin de predecir

El PP es un termoplástico semicristalino y la técnica DSC es de elevada utilidad para caracterizar la degradación de este tipo de materiales, ya que con ella se observan cambios en la cristalinidad [2].

Pero además la relación del proceso de combustión proceso de combustión y la degradación en el polipropileno es fundamental. Como en la mayoría de los plásticos,

en el proceso de combustión del polipropileno podemos distinguir cinco etapas: Calentamiento, descomposición, ignición, combustión y propagación.

1- Calentamiento: La temperatura de los plásticos aumenta hasta alcanzar su temperatura de descomposición (Según el tipo de polímero, entre 180 y 500°C)

2- Descomposición: Los plásticos se descomponen en productos volátiles, de bajo peso molecular.

3- Ignición: Con O₂ (Oxígeno) y cuando la temperatura de alguna zona supera el punto de inflamabilidad de los gases producidos durante la descomposición, se tiene la formación de la llama. En el caso del polipropileno la temperatura de autoignición es de 350°C.

4- Combustión: Es la continuación en el tiempo, con velocidades crecientes, de la llama.

5- Propagación: En la medida que aumenta la temperatura de los materiales próximos a las primeras llamas, superando su temperatura de autoignición, el incendio se propaga.

En esa descomposición van a producirse reacciones radicalarias que generan elementos volátiles de producir la ignición, como es la generación de acetaldehído (Fig. 1).

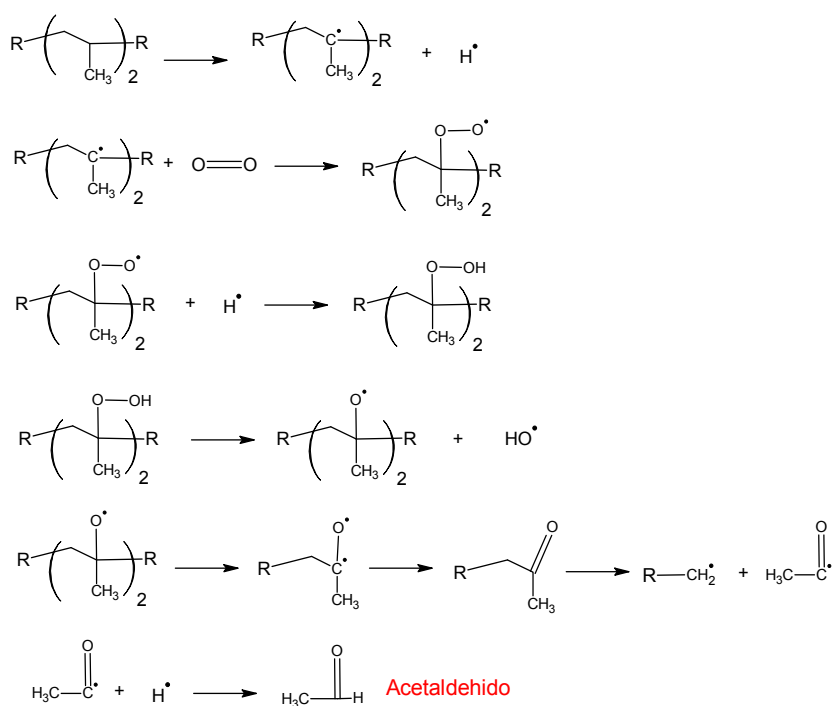


Figura 1. Mecanismo propuesto para la formación del Acetaldehído en la degradación del polipropileno.

Estudios realizados sobre diversas muestras de PP, han permitido analizar el grado de degradación sufrido por el material en función del tipo de residuo. La realización del análisis calorimétrico del material sin degradar permite obtener información sobre el comportamiento de este y posteriormente realizar una comparativa con el resto de

muestras, con el fin de detectar cambios en las distintas transiciones térmicas que presente el material [3].

MÉTODOS EXPERIMENTALES

El análisis calorimétrico se ha llevado a cabo utilizando un equipo DSC30 Mettler Toledo. Las muestras tenían un peso entre 8-9 mg. El perfil de temperaturas tenía el siguiente esquema $30^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ y $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, flow rate 50 ml min^{-1}).

Como pirolizador se ha utilizado Pyroprobe® 1000 by CDS Analytical, Inc, interconectado con un GC/MS (6890N Agilent Technologies, equipado con detector selectivo de masas 5973N) (Agilent Technologies España S.L., Madrid, Spain).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La curva calorimétrica del PP sin degradación muestra la presencia de dos reacciones durante el calentamiento del material, en primer lugar un pico endotérmico puntiagudo que corresponde a la fusión de las zonas cristalinas. Dicha reacción aporta información del punto de fusión y del grado de cristalinidad, representados por el máximo del pico, 167.0°C , y por el área de dicho pico, 75.0 J g^{-1} respectivamente. Por otro lado, la segunda reacción que tiene lugar en el material, a una temperatura más alta, es consecuencia del inicio de la degradación del material, 223°C . Esta segunda reacción, es localizada justo donde se produce un cambio de pendiente en la curva calorimétrica consecuencia del inicio de un proceso exotérmico durante el calentamiento de la muestra.

Se ha degradado muestras de polipropileno a diferentes niveles. La representación gráfica de las curvas calorimétricas de todas las muestras degradadas de forma conjunta permite observar cambios en el comportamiento del material, tanto de la zona correspondiente a la cristalinidad del material como de la zona de la degradación final de este. (Figura).

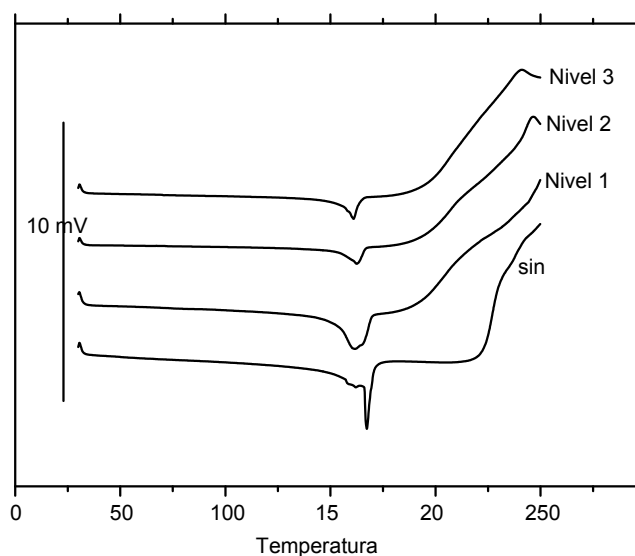


Figura 2. Curvas calorimétricas de polipropileno a niveles de degradación.

El análisis de las distintas zonas por separado permite obtener información más detallada sobre el comportamiento del material en función del nivel de degradación. Una mayor degradación de las muestras provoca un aumento del área que engloba el pico endotérmico, de tal forma que se produce un incremento en la cristalinidad de las muestras.

Tabla 1. Valores de la entalpía de fusión del PP con distintos niveles de degradación.

Nivel de degradación	Entalpía de fusión (J g ⁻¹)
0	70,7
1	71,9
2	72,6
3	77,2

La rotura de cadenas consecuencia de la degradación provoca la formación de cadenas poliméricas de menor longitud, siendo más pequeñas conforme aumenta el tiempo de exposición [4].

CONCLUSIONES

El hecho que las cadenas que forman el polímero sean más cortas facilita su movilidad y su ordenamiento, de modo que presentan una mayor cristalinidad, quedando reflejado en el estudio calorimétrico con un incremento de la entalpía de fusión de las muestras. Por otro lado, también se producen variaciones en la temperatura de inicio de la degradación, la exposición de las muestras a la radiación UV provoca un descenso de dicha temperatura, o dicho de otra manera, adelanta la degradación. La exposición solar provoca la aparición de radicales libres de alta reactividad que aceleran o adelantan la degradación.

REFERENCIAS

- [1] Maier, C. and T. Calafut, Polypropylene. The definitive user's guide and databook. First edition ed. (1998).
- [2] Navarro, R., et al., The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate. *Journal of Materials Processing Technology*, 195:1-3, 110-116 (2008).
- [3] Sanchez-Jimenez, P.E., et al., Quantitative Characterization of Multicomponent Polymers by Sample-Controlled Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 82:21, 8875-8880 (2010).
- [4] Jimenez, A.; Lopez, J.; Vilaplana, J.; et al. Thermal degradation of plastisols. Effect of some additives on the evolution of gaseous products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* Volume: 40,201-215 (1997).

Desarrollo de simulaciones biomecánicas mediante el software OPENSIM

S. Sánchez Caballero⁽¹⁾, B.A. Oliver⁽¹⁾, M.I. Escarabajal, D. Fenollar⁽¹⁾, J. Oltra, J.A. DeMena, F. Muñoz Martí, E. Fuster.

(1) Instituto de Diseño y Fabricación (IDF),
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: sasanca@dimmm.upv.es

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es el mostrar un método de simulación biomecánica basada en la captura del movimiento en vídeo, su posterior análisis de trayectorias con el programa Kinovea y finalmente su modelización y reproducción biomecánica empleando el programa OpenSim. Este método ha sido empleado para modelizar numéricamente diferentes tipos de movimientos dentro de la asignatura de Biomecánica del Master de Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales.

INTRODUCCIÓN

El interés por conocer la biomecánica del cuerpo humano se remonta a la antigüedad. En 1681 Giovanni Alfonso Borelli publica la obra *De motu animalium* donde introduce por primera vez el concepto de iatromecánica o iatromatemática, es decir la mecánica y las matemáticas aplicadas a la medicina. En dicha obra, gracias a sus conocimientos anatómicos, hizo la descripción de los movimientos corporales, basados en los principios de la mecánica y la física.

Desde entonces, el interés por esta disciplina no ha parado de crecer. Su ámbito de aplicación abarca desde ciencia deportiva a la robótica, pasando por el desarrollo de prótesis, el diseño de equipamiento o la ergonomía.

Una de las últimas tendencias dentro de la biomecánica es la modelización numérica del movimiento objeto de estudio, con objeto de conocer las fuerzas musculares implicadas en dicho movimiento, así como las fuerzas de reacción sobre las articulaciones. A este respecto, uno de los programas más empleados actualmente es el software Opensim desarrollado por la universidad de Stanford y distribuido de forma Openware. El presente trabajo muestra las posibilidades de análisis de este programa.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Captura del movimiento mediante el programa Kinovea

El primer paso para modelizar numéricamente un movimiento, es conocer su trayectoria con respecto al tiempo. Con tal fin, uno de los métodos más utilizados hoy en día es la grabación en vídeo del movimiento ya que es un método bastante exacto y barato (los móviles y cámaras domesticas actuales alcanzan los 240 fps). La obtención de trayectorias requiere de la utilización de una o más cámaras en el caso

de movimientos que se desarrollen en el plano y de tres o más cámaras sincronizadas temporalmente, en el caso de movimientos tridimensionales. Así mismo hay que colocar una serie de marcadores, fácilmente identificables, con objeto de obtener la trayectoria de los miembros implicados en el movimiento. Usualmente estos marcadores se localizan en las articulaciones, siendo necesario utilizar entre uno y tres marcadores por articulación. La redundancia en la colocación de marcadores mejora significativamente la precisión del modelo numérico.

Una vez realizada la grabación del movimiento hay que tratar las imágenes con el fin de extraer las trayectorias de los diferentes marcadores. Con este fin existe una gran cantidad de software de análisis de vídeo, siendo el empleado para este trabajo el software Kinovea, el cual es freeware bajo licencia GPLv2. Entre las propiedades del programa, una de las más interesantes es el autoseguimiento de marcadores entre fotogramas, lo cual facilita en gran medida el trabajo de tratamiento de datos.

La Fig. 1 muestra un ejemplo de utilización del programa en una grabación de vídeo de un salto en el plano sagital. En esta puede apreciarse la posición de los marcadores y la trayectoria seguida por estos. También puede observarse el ángulo formado en las articulaciones de la rodilla y tobillo.

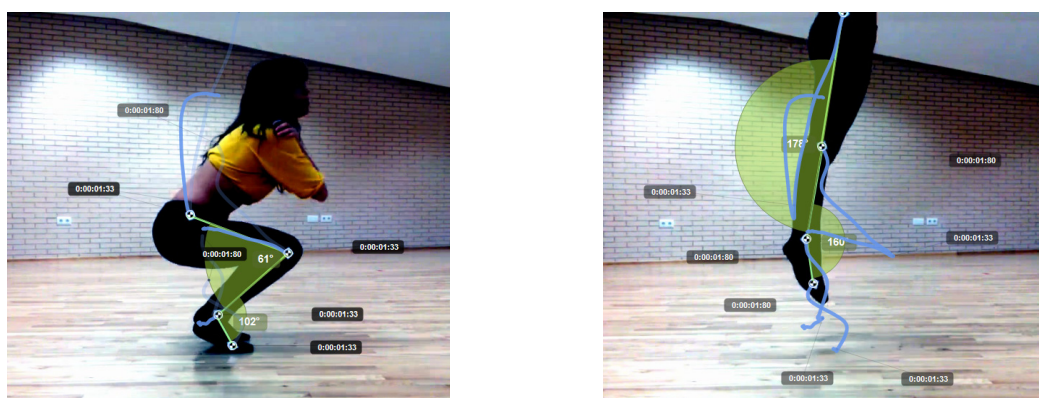


Figura 1. Posición inferior y superior de un salto grabado en el plano sagital

Desarrollo del modelo biomecánico.

Una vez se han obtenido los datos de las trayectorias de los diferentes marcadores utilizados para el análisis, se debe desarrollar un modelo numérico biomecánico que reproduzca la cinemática del movimiento objeto de análisis. El desarrollo de un modelo biomecánico próximo a la realidad es muy complejo ya que la geometría de los huesos no es simple, los músculos siguen trayectorias curvilíneas y sus puntos de inserción solo pueden describirse adecuadamente en el espacio. Así mismo, el comportamiento fisiológico de las fibras musculares es también bastante complejo, por lo que el desarrollo de un modelo biomecánico desde la nada, aunque posible requiere de un nivel de complejidad muy significativo. Con objeto de evitar este inconveniente, la universidad de Stanford desarrollo el proyecto OpenSim, el cual no es más que una adaptación de un software de simulación de mecanismos, aplicado a la biomecánica. Dado que es un proyecto abierto, hay una gran cantidad de universidades a nivel mundial trabajando en el desarrollo de modelos biomecánicos de las diferentes extremidades del cuerpo humano. Estos modelos incorporan no solo la geometría del sistema esquelético, sino también la geometría del sistema muscular, así como su comportamiento fisiológico, lo cual permite realizar simulaciones realmente complejas

Escalado del modelo biomecánico

Una vez se ha escogido el modelo biomecánico, de entre todos los desarrollados, hay que realizar el escalado del mismo ya que las dimensiones de este no se corresponden con la del individuo analizado. Este escalado se realiza bien manualmente, o bien automáticamente mediante la comparativa de las distancias entre marcadores.

Cinemática inversa

Seguidamente el modelo biomecánico debe ajustarse cinemáticamente al movimiento que se desea imitar. Para ello se deben reproducir las diferentes posiciones de los marcadores, medidos previamente con el software Kinovea. Este ajuste se realiza ajustando, para cada instante de tiempo medido, la posición de los marcadores y extremidades capturados en forma de imagen, con la posición del modelo biomecánico. Esta operación se realiza mediante la aplicación de un método de minimización del error de posición por mínimos cuadrados ponderados. La Figura 2 muestra un ejemplo gráfico de cómo se ejecuta este proceso.

Tras el ajuste cinemático del modelo se pueden obtener parámetros tales como la posición de los marcadores y extremidades con respecto al tiempo.

$$\min_q \left[\sum_{m=1}^{\# \text{ markers}} w_m \| \mathbf{x}_m^{\text{exp}} - \mathbf{x}_m(\mathbf{q}) \|^2 + \sum_{c=1}^{\# \text{ coordinates}} \omega_c (q_c^{\text{exp}} - q_c)^2 \right]$$

Figura 2. Ajuste de la posición del modelo biomecánico. En azul la posición medida (real) y en rosa la posición del modelo biomecánico.

Dinámica inversa

El modelo biomecánico también debe adaptarse dinámicamente al movimiento real. Para ello, a partir de las aceleraciones obtenidas con la cinemática inversa y considerando la masa e inercia de los miembros implicados, se procede a calcular las fuerzas de inercia generadas en los diferentes miembros, así como las fuerzas y momentos de reacción en las articulaciones. Sin embargo, resulta imposible conocer cuáles son las fuerzas ejercidas en cada uno de los músculos implicados en el movimiento. Esto es debido al hecho de que el número de músculos implicados es superior siempre al número de músculos necesarios para realizar el movimiento, por lo que el equilibrio de fuerzas es hiperestático. Para acabar de complicar el análisis, la distribución de fuerzas entre los músculos depende de diferentes factores: ángulo de la articulación, agotamiento de la energía muscular (ATP), etc... y además la activación de estos músculos agonistas, provocan también en menor medida la activación de los músculos antagonistas al movimiento. Por lo tanto, el conocimiento

de las fuerzas ejercidas a nivel muscular requiere del conocimiento de datos adicionales. Uno de los métodos utilizados es la utilización de electrodos o electromiografía (EMG). Este método no está exento de dificultades, ya que no es posible obtener datos de músculos aislados, sino a nivel de grupo muscular. Tampoco permite obtener datos en movimiento, solo es fiable cuando las mediciones son isométricas, y finalmente, los resultados dependen del nivel de activación muscular, de forma que si el nivel de activación está por debajo del 30% los resultados no son fiables. Otro método para estimar los niveles de activación muscular, en condiciones cuasiestáticas, consiste en utilizar algún criterio de optimización como: minimizar el sumatorio de fuerzas musculares (protección de las articulaciones), minimizar el sumatorio de la tercera potencia de la tensión muscular (energía metabólica), o minimizar el sumatorio de cuadrados de la activación muscular (fatiga muscular). Desafortunadamente ninguno de estos criterios solo se han demostrado como adecuados en movimientos muy concretos.

Durante el desarrollo del presente trabajo, se realizó el desarrollo de un modelo biomecánico representando un salto, el pedaleo de la bicicleta, tres movimientos de flexión-extensión de hombro y de brazo combinados con diferentes orientaciones y recorridos.

Dinámica directa

Una vez se han obtenido, mediante alguno de los métodos descritos, los niveles de activación muscular, el siguiente paso es aplicar dichos niveles de activación sobre los músculos del modelo biomecánico y posteriormente calcular la trayectoria de los diferentes miembros implicados, bajo la acción de las cargas generadas. Si los niveles de activación son los correctos, el movimiento resultante debería coincidir con el movimiento inicial, capturado mediante una cámara. En los casos analizados, desafortunadamente ninguno de los casos realizó un movimiento ni siquiera cercano al que debería tener, por lo que se puede concluir que el método de optimización estática no es adecuado en estos casos.

CONCLUSIONES

Mediante el desarrollo del presente trabajo se han desarrollado diferentes modelos biomecánicos mediante Opensim los cuales reproducen, con un reducido margen de error, el movimiento real que se desea analizar. Así mismo, se ha probado que el método de optimización estática no es adecuado para obtener los niveles de activación muscular para los casos analizados, lo cual corrobora la necesidad de continuar avanzando en el desarrollo de métodos que permitan predecir dichos niveles de activación.

COMUNICACIONES EN POSTER

Encapsulación de aceites esenciales con propiedades antimicrobianas mediante co-extrusión/gelificación

C. Dolça⁽¹⁾, M. Ferrándiz⁽¹⁾, L. Capablanca⁽²⁾, E. Franco⁽¹⁾, M. Pascual⁽¹⁾, Maria-Fernanda López-Pérez⁽³⁾

(1) Grupo de Investigación en Biotecnología (Grupo BIO)
Instituto Tecnológico Textil (AITEX),
Plaza Emilio Sala 1, Alcoi (Alicante)
e-mail: mferrandiz@aitex.es

(2) Grupo de Investigación en la Industria Textil (GIITEX)
Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: lucafra@aaa.upv.es

(3) Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM)
Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: malope1@iqn.upv.es

RESUMEN

El aprovechamiento de recursos naturales, como los aceites esenciales de plantas autóctonas, para su uso como productos antimicrobianos, pesticidas y herbicidas se convierte en un gran atractivo para el sector agrícola.

Su valor añadido se ve incrementado mediante la microencapsulación de estas sustancias, de forma que se consigue una liberación gradual y prolongada de estos aceites en el tiempo, aumentando con ello su vida útil y efectividad.

INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas son sustancias químicas que se emplean para combatir las poblaciones de algunos seres vivos como, insectos, pájaros, moluscos, nematodos, microbios, hierbas, etc. Bajo el epígrafe de plaguicidas se pueden incluir también los antimicrobianos.

Uno de los principales problemas de su uso, es que éstos pueden ser tóxicos, de hecho, algunos de ellos forman parte de los *POPs* (*Persistent Organic Pollutants*), conjunto de compuestos orgánicos artificiales muy tóxicos con tiempo de persistencia muy elevado.

Ante esta problemática, se propone el uso de productos que aprovechen los recursos naturales y que proporcionen las mismas propiedades [1].

Uno de los recursos naturales más empleados con este fin, son las plantas, ya utilizadas en la antigüedad gracias a sus múltiples propiedades antimicrobianas, herbicidas, insecticidas, etc. [1-3].

En el Mediterráneo se puede encontrar una flora muy diversa con este tipo de propiedades. Algunas de ellas son: *Rosmarinus Officinalis*, *Myrtus Communis*, *Lavandula Hybrida*, *Thymus Herba-Barona*, *Salvia Officinalis*, entre otras [4,5]. Los principios activos que proporcionan las propiedades antimicrobianas están presentes en la mayoría de los aceites esenciales de estas plantas.

La microencapsulación es una solución técnica para el uso de estos aceites esenciales como antimicrobianos. Una de las principales características de la microencapsulación, es que el material activo se encuentra protegido por una membrana, esta membrana permite una liberación controlada de dicho material, para el caso que nos ocupa, del aceite esencial.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Para la obtención de las microcápsulas, se ha utilizado como materia activa aceite esencial de romero (*Esencias Lozano, España*) y como materia encapsulante alginato de sodio de baja viscosidad 4% (p/p) (*Sigma Aldrich, España*).

En el proceso de gelificación externa, se ha utilizado como reticulante, cloruro cálcico, 0,5M.

Proceso de microencapsulación

El proceso de encapsulación se ha realizado mediante el encapsulador B-390 (Buchi, España); la formación de las microcápsulas se produce cuando un líquido fluye en estado laminar y se rompe en gotas de un mismo tamaño gracias a una vibración superpuesta. A continuación estas gotas gelifican sobre un disolución iónica, dando como resultado, la encapsulación del principio activo (Core) recubierto por un polímero (Shell) (Figura 1).



Figura 1. Equipo encapsulación B-390 Buchi y formación de la microcápsula.

Las condiciones del proceso de encapsulación han sido optimizadas previamente [6].

Las microcápsulas, una vez obtenidas, se han lavado con agua destilada al objeto de eliminar el exceso de cloruro cálcico presente en las membranas. Posteriormente parte de las microcápsulas se han secado a 60°C.

La morfología de las microcápsulas se ha estudiado mediante un microscopio óptico AM4115ZT Dino-Lite Edge (Dino-Lite Digital Microscope, Taiwan).

Análisis microbiológico

Con el fin de determinar las propiedades antimicrobianas de las microcápsulas de aceite de romero se han seleccionado las siguientes bacterias: *Escherichia Coli* y *Salmonella Enterica* y los hongos: *Penicillium Citrinum* y *Rhizopus Oryzae*. Su selección ha sido considerada teniendo en cuenta la bibliografía consultada [7].

Tanto el aceite esencial de romero y las microcápsulas (húmedas y secas) se han ensayado para determinar la actividad antibacteriana, basándose en el Standard ASTM E 2149-13. El tiempo de contacto del material con los hongos fue de 24h y el cultivo medio usado fue Sabouraud Dextosa Agar (Scharlab, España). El tiempo de contacto del material con las bacterias fue de 24h y el cultivo medio utilizado fue un plato de recuento de Agar (Scharlab, España). La temperatura de incubación fue 35 ± 2 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Morfología de las microcápsulas - Microscopía óptica

En la Figura 2 se muestran dos imágenes, correspondientes a las microcápsulas tras el proceso de lavado (húmedas) y tras el proceso de secado a 60°C (secas).

Se observa como existen diferencias significativas en cuanto al tamaño de las mismas.

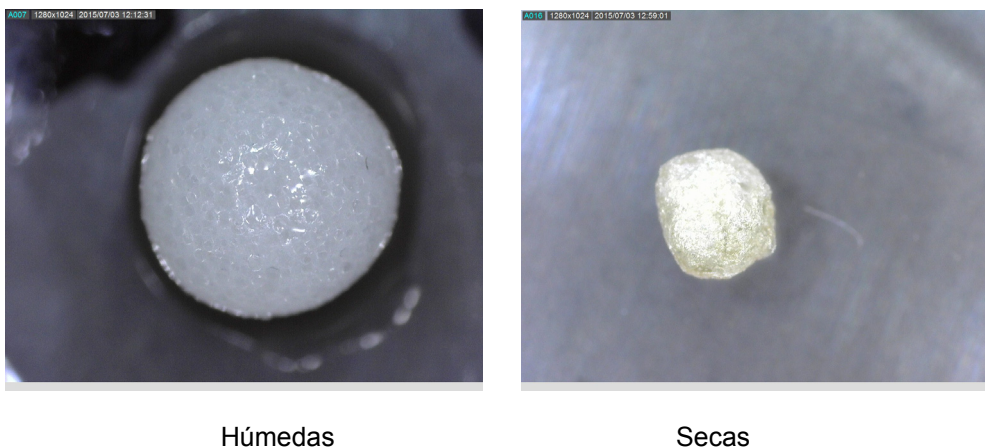


Figura 2. Morfología de las microcápsulas.

Análisis microbiológico

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos tras los análisis antimicrobianos, se realiza el ensayo al aceite esencial de romero sin encapsular, a las microcápsulas húmedas y secas. Se obtiene valores superiores al 90% de reducción y en algunos ensayos son del 99,99%.

Tabla 1. Resultados del análisis microbiológico.

Microorganismo	Origen	REDUCCIÓN (cfu/mL)		
		Aceite de Romero	Microcápsulas húmedas	Microcápsulas secas
Penicillium Citrinum	ATCC 1109	99,99	99,40	90,89
Rhizopus Oryzae	ATCC 11145	99,99	96,30	96,83
Salmonella Enterica	ATCC 14028	99,99	97,10	99,99
Escherichia Coli	ATCC 25922	99,99	91,05	99,41

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos corroboran las propiedades antimicrobianas tanto del aceite esencial como de las microcápsulas húmedas y secas. Así, la microencapsulación se convierte en una técnica atractiva para el aprovechamiento de nuestros recursos naturales, protegiéndoles frente a agentes externos y consiguiendo su liberación controlada y prolongada, aumentando con ello su vida útil.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al IVACE (Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional por la financiación del presente proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Koul O., Walia S. and. Dhaliwal G. S., *Biopesticides International*, 4(1), 63-84 (2008).
- [2] Bowers, J.H. and Locke, L.C., *Plant Disease Journal*, 84, 300–305 (2000).
- [3] Calderone, N.W. and Spivak, M., *Journal of Economic Entomology*, 88, 1211-1215 (1995).
- [4] Barros R.V., Vilela S. and Alvarenga D., *Carbohydrate Polymers*, 101, 524-532 (2014).
- [5] Varona S., Martín A., Cocero M.J., *Chemical Engineering and Processing*, 48 (6), 1121-1128 (2009).
- [6] Capablanca L.; Bonet M.; Bou E.; Ferrándiz M.; Franco E.; Dolça C., *III Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando Sinergias*, ISBN: 978-84-942655-2-5, 11 Noviembre (2014).
- [7] Gómez Y. T., González M. I., Chiroles S., *Revista electrónica de la Agencia de Medio Ambiente ISSN: 1683-8904*, 4 (7), 1-9 (2004).

Mejora de la termoconformabilidad del PHBV mediante mezclas biodegradables con poliuretano

J. González-Ausejo, E. Sánchez-Safont, J. Gámez-Pérez, L. Cabedo

*Grup de Polímers i Materials Avançats (PIMA), ESTCE - Universitat Jaume I, Avda. Vicent Sos Baynat s/n, Castelló de la Plana (Castellón)
e-mail: ausejo@uji.es*

RESUMEN

Mezclas de poli (3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) (PHBV) y poliuretano termoplástico (TPU) se obtuvieron mediante extrusión con el objetivo de mejorar la procesabilidad del PHBV. La morfología, las propiedades mecánicas y la termoconformabilidad del PHBV se han evaluado observándose un aumento en la elongación a rotura y una mejora en el termoconformado del PHBV.

INTRODUCCIÓN

El poli(hidroxitirato-co-hidroxitirato) (PHBV) ha atraído recientemente la atención de los investigadores y la industria debido a su potencial aplicación en el campo del envasado alimentario [1]. A pesar de las buenas propiedades barrera al oxígeno, inactividad química y la rápida biodegradabilidad que posee este todavía presenta algunos inconvenientes como el bajo alargamiento a la rotura y la pobre termoformabilidad (deficiente estabilidad térmica y estrecha ventana de proceso) en comparación con los polímeros convencionales. En este sentido, se han realizado diferentes estrategias con el fin de mejorar su rendimiento en aplicaciones de envasado de alimentos, como por ejemplo, adicionar nanopartículas [2] o mezclarlo con otro polímeros [3].

La mezcla de un polímero quebradizo con un elastómero ha demostrado ser un enfoque conveniente para la mejora de las propiedades mecánicas y la procesabilidad de polímeros rígidos [4]. Entre todos los elastómeros, los poliuretanos termoplásticos (TPU) presentan elevadas propiedades mecánicas, además de ser potencialmente biocompatibles y biodegradables [5].

En el presente trabajo se han realizado mezclas de PHBV con TPU mediante mezclado en estado fundido con el objetivo de mejorar la termoconformabilidad del PHBV sin repercutir sobre la biodegradabilidad del sistema final.

MATERIALES

Para este estudio se ha empleado un PHBV con un contenido del 3% molar de hidroxitirato (HV) suministrado por Tianan Biologic Material Co. (Ningbo, República Popular de China) en forma de granza (ENMATTM Y1000P). El TPU empleado es el grado Elastollan® 880^a 13N000 de BASF. Ambos materiales se utilizaron tal y como se recibieron.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las mezclas de PHBV/TPU se prepararon en una extrusora mono-husillo (Haake Rheomex 252p) con un husillo Maddock con relación L/D de 25 y L de 2.5 cm. El perfil de temperatura se fijó en 120/160/175 °C con una temperatura de boquilla de 175 °C. El tiempo de residencia estimado fue de 3 minutos con una velocidad de giro de husillo de 40 rpm.

Las mezclas de PHBV/TPU se obtuvieron con contenidos que van desde 15 al 25% en peso de TPU. Se utilizó una boquilla plana acoplada a un sistema de calandrado para obtener películas de aproximadamente 200 micras de espesor y 10 cm de ancho.

La morfología de la superficie obtenida por criofractura de las mezclas obtenidas se evaluó por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un JEOL 7001F. Las muestras se fracturaron en nitrógeno líquido y posteriormente se recubrieron por pulverización catódica con una capa delgada de Pt.

El comportamiento mecánicos a tracción se obtuvo a partir de probetas obtenidas por troquelado de los filmes en la dirección de extrusión (MD) y en la dirección transversal (TD), en una máquina universal de ensayos (Shimadzu, Japón) a una velocidad de 10 mm/min y a temperatura ambiente.

El termoconformado a vacío de las películas extruidas se realizó en una máquina HEK Maxiformer haciendo uso de un molde hembra en forma de bandeja con una relación de estirado máxima de 260%. Las láminas se calentaron a 140°C antes del termoformado, ajustando los parámetros de velocidad y presión de succión. La temperatura del molde se mantuvo constante en todos los experimentos a 35 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra las micrografías SEM de las mezclas de PHBV/TPU en la sección transversal (TD) y en la longitudinal (MD) con redirección del flujo de fundido en extrusión.

Todas las mezclas muestran una morfología de dos fases diferenciadas, identificando al TPU como la fase dispersa en la matriz de PHBV. La clara diferenciación de las fases así como la presencia de fenómeno de pull out en las muestras indica que ambas fases son inmiscibles y no completamente compatibles. La morfología que presenta el TPU es de tipo fibrilar orientada en la dirección MD (mostrados en las Figuras 1b y 1d). Estos hilos pueden actuar como puentes, traduciendo el estrés de un dominio a otro cuando son sometidos a una fuerza externa y actuando como relajadores de tensiones debido al carácter elastomérico del TPU.

Las curvas de esfuerzo-deformación del PHBV puro y las mezclas PHBV/TPU en la dirección del flujo y en la dirección transversal al flujo se muestran en la Figura 2.

Se puede apreciar que la adición de TPU cambia notoriamente el comportamiento a tracción del PHBV. Mientras que el PHBV puro muestra un comportamiento de fractura frágil, las mezclas PHBV/TPU exhiben un comportamiento de fractura dúctil, mostrando cedencia localizada en las mezclas con más de 20% en peso de TPU.

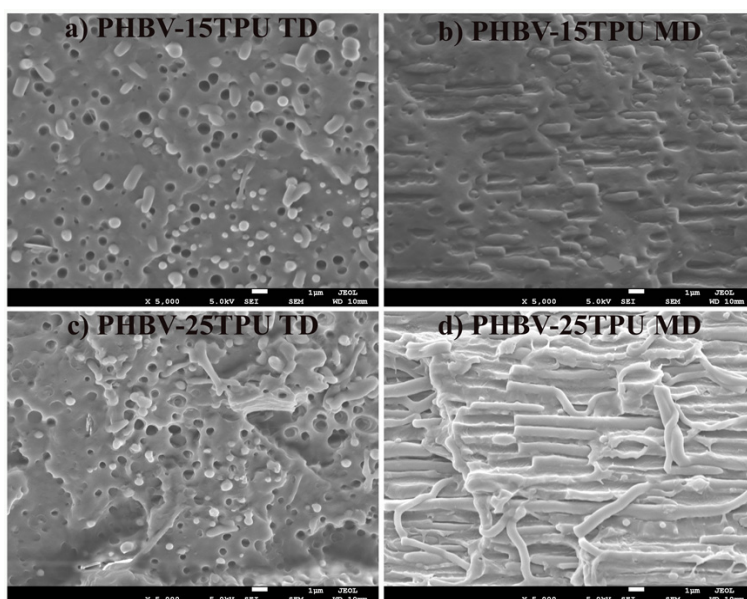


Figura 1: Micrografía SEM de las mezclas PHBV / TPU: con 15 y 25% en peso de TPU en la dirección transversal (a y c respectivamente) y dirección de la máquina, (b y d, respectivamente).

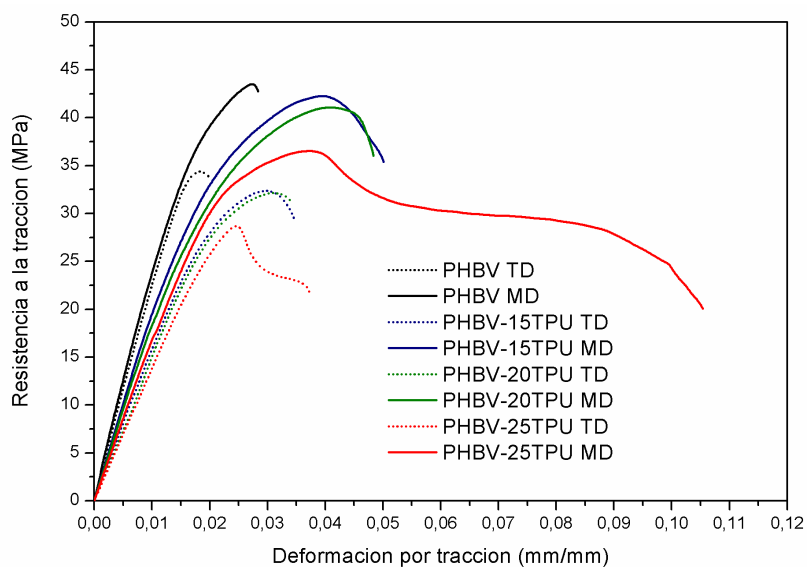


Figura 2: Curvas de esfuerzo-deformación del PHBV puro y las mezclas PHBV / TPU en MD y en TD.

Las mezclas de PHBV/TPU mostraron un aumento en el alargamiento a la rotura con el incremento del contenido en TPU sin someterse a una drástica reducción en la resistencia a la rotura. Se mejoró la elongación a la rotura en la dirección del flujo en el 200% y el 350% en mezclas con 20% y 25% de TPU en peso, respectivamente.

Con el fin de evaluar la relación de estirado local de la película durante el procesado se estampó una rejilla antes del termoconformado (ver Figura 3). La Figura 3 muestra que la adición de 25% en peso de TPU para el PHBV resultó en una mejor

termoconformabilidad, como se deriva de la forma final y la distribución del espesor de la bandeja.

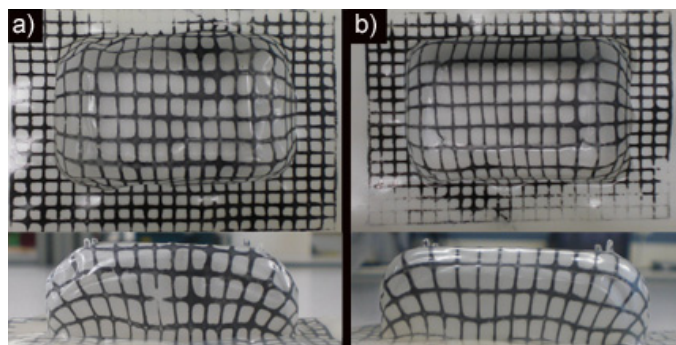


Figura 3: Muestras termoconformadas de a) PHBV puro and b) PHBV-25%TPU

CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas de mezclas de PHBV/TPU mediante extrusión mono-husillo mejorando el comportamiento frágil del PHBV y su procesabilidad por termoconformado. La morfología de las mezclas con diferentes contenidos de TPU muestra dos fases, con largos hilos de TPU en la matriz de PHBV. El comportamiento mecánico de las mezclas mostró un aumento del alargamiento a la rotura máximo de 350% para la mezcla con un 25% en peso de contenido de TPU, produciéndose una ligera disminución en la resistencia a la tracción.

AGRADECIMIENTOS

Agradecer el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto MAT2012-38947-C02-01), Generalitat Valenciana (GV/2014/123) y Pla de Promoció de la Investigació de la Universitat Jaume I (PREDOC/2012/32) para llevar a cabo esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] Bugnicourt, E. *Express Polym. Lett.* 8, 791-808 (2014).
- [2] Lagaron, J. M.; Lopez-Rubio, A. *Trends Food Sci. Technol.* 22, 611-617 (2011).
- [3] Ma, Y.; Zheng, Y.; Wei, G.; Song, W.; Hu, T.; Yang, H.; Xue, R. *J. Appl. Polym. Sci.*, 125, E620-E629 (2012).
- [4] Dogan, S. K.; Reyes, E. A.; Rastogi, S.; Ozkoc, G. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, n/a – n/a (2014).
- [5] Tatai, L.; Moore, T. G.; Adhikari, R.; Malherbe, F.; Jayasekara, R.; Griffiths, I.; Gunatillake, P. A. *Biomaterials*, 28, 5407-5417 (2007).
- [6] UNE-EN ISO 20200 Determinación del grado de desintegración de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje simuladas en un laboratorio.

Mejora de las propiedades mecánicas y compatibilidad de mezclas de PHBV/PLA con plastificantes comerciales de origen bio

J. González-Ausejo⁽¹⁾, J. Gámez-Pérez⁽¹⁾, L. Cabedo⁽¹⁾, T. Boronat⁽²⁾, D. Garcia-Garcia⁽²⁾

(1) Grup de Polimers i Materials Avançats (PIMA), ESTCE - Universitat Jaume I, Avda. Vicent Sos Baynat s/n, Castelló de la Plana (Castellón)
e-mail: ausejo@uji.es

(2) Instituto de tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoi Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)

RESUMEN

Mezclas de poli (3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) y ácido poliláctico (PLA) se prepararon con un plastificante comercial funcionalizado de origen bio. La morfología obtenida, así como las propiedades mecánicas y dinamo-mecánicas de probetas inyectadas se ha evaluado observándose una mejora en la compatibilidad del PHBV y el PLA y un aumento en la deformación a rotura en tracción.

INTRODUCCIÓN

Los biopolímeros han generado gran interés en esta década debido a la mayor conciencia de los problemas ambientales que suponen la gran cantidad de plástico desechado, en su mayoría procedente de combustibles fósiles y con tiempos de degradación muy elevados, (del orden de 100-300 años). Ello ha conducido al interés creciente en el estudio de biopolímeros biodegradables como el ácido poliláctico (PLA), o el polihidroxi-butirato-co-valerato (PHBV), con el añadido de que provienen de fuentes renovables y no de productos derivados del petróleo.

Aunque el PHBV y el PLA tienen propiedades similares a los termoplásticos convencionales [1,2] su aplicación práctica ha sido restringida por algunas desventajas frente a los plásticos de uso común, tales como mayor fragilidad, menor resistencia térmica y mecánica [3].

Los aceites de soja, especialmente los funcionalizados, ofrecen nuevas oportunidades para la plastificación y la mejora de la elasticidad de los polímeros, debido a su sostenibilidad ambiental al tratarse de un recurso renovable de origen biológico [4]. En este estudio se plantea llevar a cabo el estudio del efecto compatibilizante y plastificante de un aceite de soja epoxidado (ESBO) comercial de origen bio, sobre mezclas de PHBV/PLA.

MATERIALES

Los polímeros empleados son un PHBV con un contenido del 3% molar de hidroxi-valerato (HV), suministrado por Tianan Biologic Material Co. (Ningbo, República Popular de China) en forma de granza (ENMATTM Y1000P) y PLA comercial (grado PLA 2003) de NatureWorks® Co. LLC, USA. El aceite de soja epoxidado (ESBO) empleado proviene de la epoxidación del triglicérido de ácidos grasos de Soja, y fue

suministrado por Traquisa, (España). Todos los materiales se utilizaron tal como se recibieron.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

La proporción PHBV/PLA se fijó en 75/25% en peso y las mezclas de PHBV/PLA/ESBO se llevaron a cabo con contenidos de 2, 4, 6, 8 phr de ESBO.

El PHBV y el PLA, así como las mezclas obtenidas se secaron previamente a su procesamiento a 80 °C durante 2 h, mientras que el aceite de soja epoxidado se utilizó tal como se recibió. Las mezclas se prepararon en una extrusora de doble-husillo co-giratorio con una relación L/D de 24 y un diámetro de 2.5cm, con un perfil de temperatura de 165/170/175/180 ° C (desde la tolva a la boquilla del extrusor) a una velocidad de 40 rpm para permitir una buena mezcla. El material extruido fue granceado y posteriormente se inyectaron probetas normalizadas para los ensayos en una máquina de moldeo por inyección Meteor 270/75 (Mateu y Solé, Barcelona, España) con una temperatura de inyección de 180 °C.

Las mezclas obtenidas se caracterizaron morfológicamente por microscopía electrónica de barrido (SEM - Phenom FEI Company, Eindhoven, Netherlands) de secciones criofracturadas recubiertas con una capa delgada de oro-paladio.

Las propiedades mecánicas a tracción se midieron en una máquina universal de ensayos Ibertest ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) a una velocidad de 5 mm/min y a temperatura ambiente.

Se realizó un análisis dinamo-mecánico a torsión en un reómetro oscilatorio AR G2 (TA Instruments, New Castle, EEUU) equipada con un sistema para muestras sólidas (modo de torsión). Las muestras se calentaron de -20°C hasta 130°C con una velocidad de calentamiento de 2°C / min a una frecuencia constante de 1 Hz en el modo de flexión de tres puntos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra las micrografías SEM de las mezclas de PHBV/PLA/ESBO. Todas las mezclas muestran una morfología bifásica PHBV/PLA, es decir, el PLA se distribuye de manera uniforme en forma de esferas en la matriz del PHBV, lo que sugiere que el PHBV y el PLA presentan cierta inmiscibilidad.

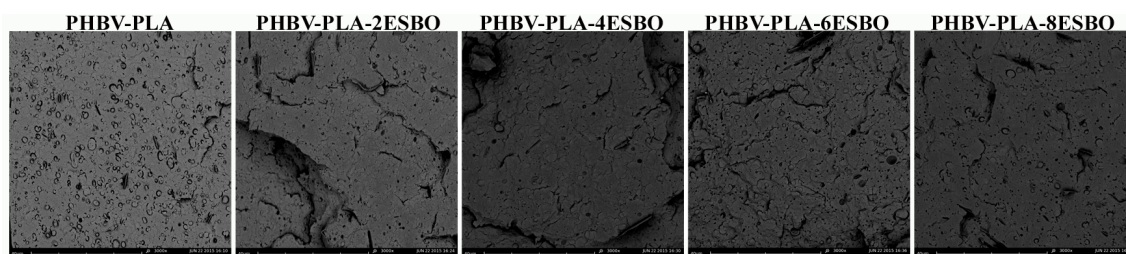


Figura 1. Imágenes de SEM de las mezclas PHBV/PLA/ESBO.

El tamaño de los dominios de PLA disminuye con la adición de ESBO, observándose una reducción mayor para adiciones de 2phr de ESBO a las mezclas PHBV/PLA. De lo

que se deduce un aumento de la miscibilidad del PLA en la matriz de PHBV para bajos contenidos en ESBO.

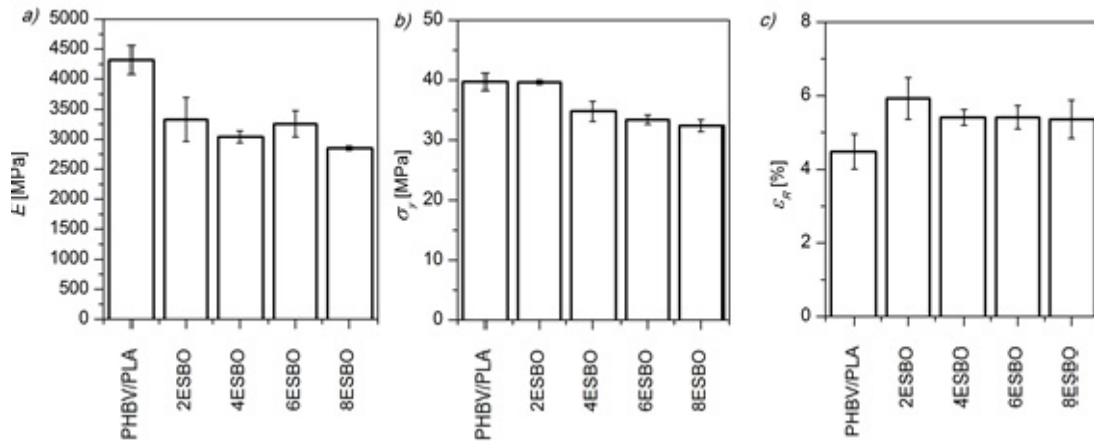


Figura 2. Módulo de Young (E), resistencia a la tracción (σ_y) y elongación a rotura (ϵ_R) de las mezclas PHBV/PLA/ESBO.

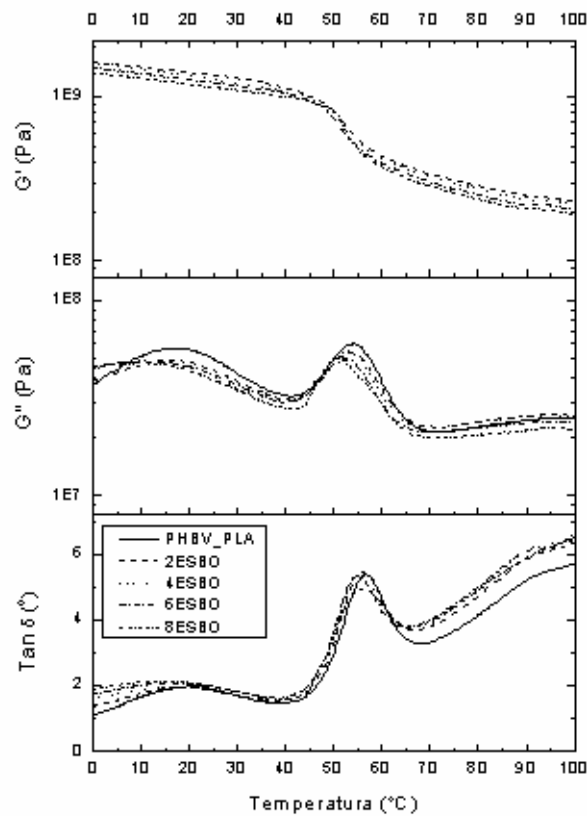


Figura 3. Curvas de DMTA de las mezclas PHBV/PLA/ESBO: a) módulo de pérdidas, b) módulo de almacenamiento y c) tangente de delta.

Los valores medios de módulo de Young, resistencia máxima a rotura y elongación a rotura extraídos a partir de las curvas de esfuerzo-deformación de las mezclas PHBV/PLA/ESBO se muestran en la Figura 2.

Se puede apreciar que las mezclas de PHBV/PLA/ESBO aumentan el alargamiento a la rotura con respecto a la muestra PHBV/PLA (Figura 2). Se mejoró la elongación a la rotura en un 32% con la adición de 2phr de ESBO. Esta mejora podría ser debido a la incorporación del plastificante en las cadenas macromoleculares del polímero durante el procesado. Lo que conduce a la debilitación del polímero y como resultado la pérdida de resistencia pero la ganancia de elasticidad [5].

La Figura 3 muestra el comportamiento dinamo-mecánico de las mezclas PHBV/PLA/ESBO. Se observa una disminución en el módulo de pérdidas (G'') con el aumento del contenido en ESBO, con respecto a la muestra PHBV/PLA (Figura 3a). Este efecto es debido al aumento de la ductilidad de las mezclas con la adición del ESBO (plastificación).

Las Figura 3.b y 3.c muestran un ligero desplazamiento de las temperaturas de transición vítrea del PHBV y del PLA a temperaturas inferiores, debido a un aumento de la compatibilidad entre el PHBV y el PLA con la adición de ESBO.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron mezclas de PHBV/PLA/ESBO mediante extrusión doble-husillo. La morfología de las mezclas con diferentes contenidos de ESBO muestra una morfología de dos fases. Sin embargo, el tamaño de los dominios de PLA disminuye con la adición de ESBO.

El comportamiento mecánico de las mezclas se mejoró en comparación con el la muestra PHBV/PLA, el alargamiento a la rotura se incrementó en 32% en la mezcla con un 2phr de ESO, produciéndose una ligera disminución en la resistencia a la tracción y el módulo de Young.

Para todo el rango de composiciones estudiado se observa un desplazamiento en las T_g del PHBV y del PLA hacia temperaturas menores así como el aumento de la ductilidad con el contenido en ESBO.

AGRADECIMIENTOS

Agradecer el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto MAT2012-38947-C02-01) y Pla de Promoció de la Investigació de la Universitat Jaume I (PREDOC / 2012/32) para llevar a cabo esta investigación

REFERENCIAS

- [1] Bucci, D. Z.; Tavares, L. B. B.; Sell, I. Polym. Test., 24, 564 (2005).
- [2] Cava, D.; Gimenez, E.; Gavara, R.; Lagaron, J. M. J. Plast. Film Sheeting, 22, 265 (2006).
- [3] Lagaron, J. M.; Lopez-Rubio, A. Trends Food Sci. Technol., 22, 611 (2011).
- [4] Seydibeyoğlu, Misra, Mohanty, Int J Plast Technol, 14,1 (2010).
- [5] Xu YQ, Qu JP, J Appl Polym Sci , 112,3185 (2009).

Nuevos materiales biobasados con matriz de ácido poliláctico y refuerzo de cáscara de avellana

J. F. Balart, D. García-Sanoguera, A. Carbonell-Verdú,
L. Sánchez-Nácher, T. Boronat

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV)
Plaza Ferrandiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Alicante (Spain)
jfbalart@dimm.upv.es*

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de Wood Plastic Composites (WPC) biobasados con matriz de ácido poliláctico (PLA) y refuerzo de cáscara de avellana. Se han realizado cuatro formulaciones con distintos porcentajes en peso tanto de ácido poliláctico como de cáscara de avellana. Los diferentes compuestos han sido caracterizados mecánicamente mediante un test de impacto y otro de dureza. Las fracturas obtenidas han sido observadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis de los resultados indica una falta de interacción entre la matriz de PLA y la partícula de cáscara de avellana.

INTRODUCCIÓN

Actualmente existen multitud de sectores (automoción, construcción, jardinería, etc...) que demandan materiales compuestos de matriz polimérica que imitan la madera. La mayoría de estos compuestos, conocidos como WPCs se basan en el empleo de una matriz plástica de origen petroquímico (PE, PP, PS) con un refuerzo derivado de la industria de la madera. Este trabajo pretende dar un paso más en la fabricación de WPCs de alto contenido en materiales renovables. Para ello emplea como matriz del compuesto el ácido poliláctico (PLA) de origen bio (almidón del maíz) [1,2]. Se trata de un material con unas propiedades interesantes, pero hay que tener en cuenta que presenta una extremada fragilidad que repercute en las propiedades finales de los compuestos de los que forma parte. Como componente lignocelulósico se ha utilizado la cáscara de avellana, residuo procedente de la industria del procesado de la avellana. Hasta la fecha este residuo se emplea en la fabricación de compostaje, combustible debido a su alto poder calorífico e incluso para piensos animales. Con este trabajo se pretende dar una nueva utilidad a este residuo y junto con la matriz de ácido poliláctico de origen bio conseguir una solución de alto rendimiento ambiental que pueda substituir a la madera en multitud de aplicaciones [3].

El trabajo se ha centrado en la preparación de varias formulaciones con diferentes proporciones tanto de matriz de ácido poliláctico como de refuerzo de cáscara de avellana. Estas formulaciones han sido caracterizadas mecánicamente [4] para analizar la influencia de la cáscara de avellana. Las fracturas han sido analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

El ácido poliláctico empleado en el trabajo ha sido suministrado por la empresa NatureWorks LLC (Minnesota, Estados Unidos) y se trata del PLA Ingeo 6201D. El refuerzo procede de la cáscara de la avellana común o *Corylus*.

Procesado de materiales

Para la preparación de los compuestos, la cáscara de avellana ha sido triturada en una primera etapa mediante una trituradora de pellets hasta conseguir unas dimensiones entre 1 y 2 milímetros. Posteriormente estos pellets han sido tratados con un molino centrífugo a 10 rpm para obtener una harina de una granulometría inferior a los 300 μm . Tanto la harina de cáscara de avellana como la granza de ácido poliláctico fueron deshidratadas a 60°C durante 12 horas. Los compuestos fueron extruidos y a continuación inyectados para obtener probetas normalizadas sobre las que llevar a cabo los ensayos correspondientes.

En la Tabla 1 se muestran los diferentes compuestos preparados con sus respectivas formulaciones.

Tabla 1. Compuestos y formulaciones en % en peso

Compuestos	% PLA	% cáscara de avellana
PLA	100	0
90PLA-10CV*	90	10
80PLA-20CV*	80	20
70PLA-30CV*	70	30
60PLA-40CV*	60	40

(*) CV: cáscara de avellana

Caracterización mecánica y morfología de la fractura

Para proceder a la caracterización mecánica de los compuestos se han utilizado equipos y normativa específicos. Para los ensayos de impacto se ha utilizado un péndulo Charpy suministrado por la empresa Metrotec (San Sebastián, España) y la Norma internacional ISO 179. Para los ensayos de dureza se empleó un durómetro 673-D de la firma JBA - Instruments J. Bot S.A (Barcelona, España) junto con la norma UNE-EN ISO 868. Las fracturas fueron caracterizadas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo Phenom de FEI Company (Eindhoven, Holanda).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades mecánicas

La Figura 1 representa los valores de la resistencia al impacto tanto para el PLA puro como para los compuestos con cáscara de avellana. Los valores obtenidos muestran un importante descenso con el aumento del contenido de refuerzo lignocelulósico de cáscara de avellana. Para el PLA puro se obtiene un valor de 16,5 KJ m^{-2} disminuyendo casi hasta la mitad para el compuesto con un 40% en peso de cáscara de avellana.

Este descenso es debido a la mala interacción existente entre la matriz de PLA y la carga lignocelulósica de cáscara de avellana. Este fenómeno se observa claramente en el análisis con microscopía electrónica posterior.

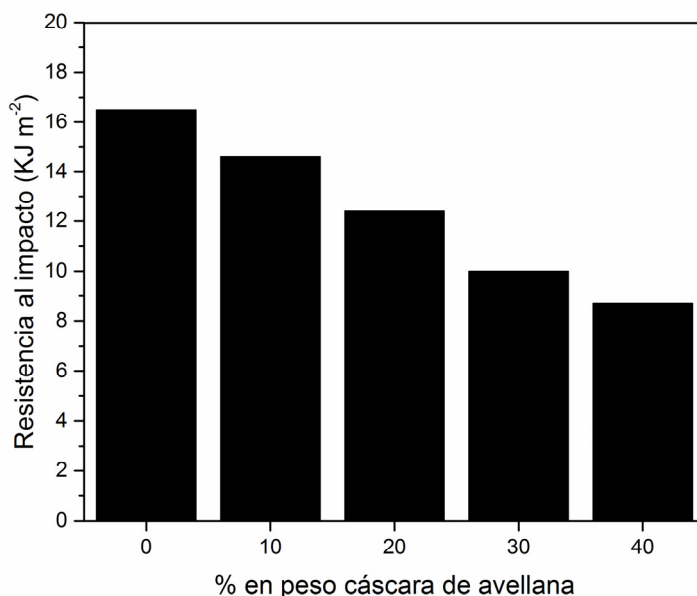


Figura 1. Resultados de los valores de la resistencia al impacto en función del contenido de cáscara de avellana introducido.

La dureza tiene el comportamiento contrario al de la resistencia al impacto tal y como se observa en la Tabla 2. EL valor de la dureza aumenta con el contenido de cáscara de avellana introducido. Con la adición de mayor cantidad de carga lignocelulósica se obtienen compuestos más rígidos y duros.

Tabla 2. Valores de dureza para los diferentes compuestos

% en peso cáscara de avellana	Dureza Shore D	Desviación estándar
0	70,2	0,5
10	74	1,2
20	75,6	0,5
30	76,6	0,5
40	78,4	0,9

Morfología de la fractura

La superficie de fractura de las probetas sometidas a impacto, han sido analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 2 muestra la micrografía de la superficie de fractura de una muestra con el 30% en peso de cáscara de avellana a 1000 aumentos. En ella se observa una fase continua o matriz de PLA y una fase dispersa de pequeñas partículas correspondientes a la harina de cáscara de avellana. Estas partículas lignocelulósicas no se encuentran perfectamente adheridas a la matriz, lo que conlleva una mala interacción entre ambas. Esta mala interacción facilita el crecimiento de microgrietas por acumulación de tensiones durante el ensayo de impacto. Al aumentar el contenido de cáscara de avellana este fenómeno se produce con mayor intensidad.



Figura 2. Micrografía de la fractura de una muestra con el 30 % en peso de cáscara de avellana a 1000 aumentos.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican la idoneidad de utilización de la cáscara de avellana como carga en los WPCs de matriz biobasada de ácido poliláctico. La rigidez de los compuestos aumenta con la cantidad de cáscara de avellana introducida. Esta carga lignocelulósica no mejora la resistencia al impacto, ya de por sí baja, del ácido poliláctico. Esto se debe a la mala interacción entre la matriz y la carga lignocelulósica, que se traduce en la inexistencia de interfase, como se observa en las micrografías de fractura, impidiendo la transferencia de esfuerzos entre la matriz y la carga.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue apoyada por el Ministerio de Economía y Competitividad - MINECO, Ref: MAT2014-59242-C2-1-R. Los autores también agradecen a la "Conselleria d'Educació, Cultura i Esport" - Generalitat Valenciana, Ref: GV / 2014/008 el apoyo financiero.

REFERENCIAS

- [1] Mukherjee, T. and N. Kao, *Journal of Polymers and the Environment*, 19:3, 714-725 (2011).
- [2] Pilla, S., et al., *Polymer Engineering and Science*, 48:3, 578-587 (2008).
- [3] Shih, Y.-F. and C.-C. Huang, *Journal of Polymer Research*, 18:6, 2335-2340 (2011).
- [4] Petchwattana, N. and S. Covavisaruch, *Journal of Bionic Engineering*, 11:4, 630-637 (2014).

Influencia de la utilización de aire o nitrógeno como atmósfera en el tratamiento de plasma atmosférico sobre las propiedades adhesivas del polipropileno

M. R. Monzó, D. García-Sanoguera, A. Carbonell-Verdú, D. Fenollar, L. Sánchez-Nácher

(1) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV)

Plaza Ferrandiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Alicante (Spain)

Email: mrmonzo@mcm.upv.es

RESUMEN

El tratamiento de plasma atmosférico para la modificación superficial de materiales poliméricos es una tecnología ecoeficiente muy utilizada en sectores tecnológicos. Una de sus principales aplicaciones es en el campo de las uniones adhesivas de materiales poliméricos. En este trabajo se ha elegido el polipropileno por ser uno de los termoplásticos más utilizados en sectores como automoción, construcción, equipamiento, etc... pero presenta una intrínsecamente baja energía superficial que dificulta los procesos de uniones adhesivas. Los mecanismos de actuación del plasma atmosférico mejoran el comportamiento hidrofílico de la superficie de polipropileno (PP) sin modificar las propiedades generales del polímero. Este trabajo pretende analizar la influencia del tipo de atmósferas, aire y nitrógeno, durante la aplicación del plasma atmosférico respecto a la adhesión en uniones polipropileno/polipropileno (PP/PP).

INTRODUCCIÓN

La utilización de polímeros en la actualidad está ampliamente extendida en todos los sectores industriales, automoción, alimentación, juguetes, etc. Debido a que tiene grandes ventajas con respecto a otros materiales como puede ser, bajo coste, baja densidad, facilidad en los procesos de transformación, etc. Sin embargo tiene limitaciones para algunas aplicaciones debido a su baja energía superficial y carecer de grupos polares en su superficie causando propiedades de adhesión muy bajas que no son deseables para algunas aplicaciones.

Ante esta problemática se crea la necesidad de modificar la superficie de los polímeros para mejorar su adhesión, para ello se han venido utilizando técnicas como tratamientos químicos, tratamientos mecánicos, entre otros. Todos estos tratamientos superficiales atacan la superficie del polímero de forma bastante agresiva, además tienen problemas de formación de residuos de los productos químicos utilizados que suelen ser tóxicos y dañinos para el medio ambiente, y por lo general el efecto superficial deseado es bajo. [1-6]

El tratamiento superficial con tecnología de plasma atmosférico proporciona un método versátil, uniforme, reproductivo y ecoeficiente al no generar residuos, además sólo modifica pequeñas capas superficiales de polímero sin afectar las propiedades generales del material. El tratamiento con plasma atmosférico es un proceso en auge en la actualidad ya que es un tratamiento automatizable, de efectos uniformes, versátiles y ecológicos que modifica las propiedades superficiales sin cambiar las propiedades intrínsecas del material y activando la superficie de forma que aumenta la mojabilidad y como consecuencia facilita la adhesión.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Material

El material utilizado como sustrato comercial es Polipropileno, PP, ISPEN® PB 180 G2M de REPSOL YPF. El adhesivo utilizado es un poliuretano industrial, PU-801 Gris de KEFREN, S.A. (Alicante, Spain).

Técnicas experimentales

El equipo utilizado para el tratamiento de plasma atmosférico es el modelo “Plasma Jet RD1004”, cuyo proveedor es “Plasmatrete GmbH” (Alemania). Se han realizado 80 muestras distintas, a distancias distintas entre la tobera generadora del plasma y la superficie de polipropileno de 6, 10, 14 y 20 mm, con velocidades de paso del sustrato bajo la tobera para un rango entre [100, 1000 mm/s] con incrementos de 100 mm/s. Todas estas cuarenta condiciones de tratamiento de plasma atmosférico se realizan utilizando atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno.

La cuantificación de la respuesta mecánica de las uniones adhesivas PP/PP con poliuretano se lleva a cabo mediante dos ensayos específicos normalizados: ensayo de pelado en “T” UNE-EN 1895 y ensayo de cizalla en bloque UNE-EN ISO 13445. Para la realización de los mismos se utiliza una máquina de ensayos universal electromecánica Elib 50 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España). El microscopio electrónico de barrido utilizado en el presente estudio ha sido suministrado por FEI, modelo PHENOM de la compañía FEI Company, (Eindhoven, Holanda), con un voltaje de aceleración de 5 KV. Las superficies de las muestras a analizar son recubiertas previamente con una fina capa de Oro/Paladio con un espesor del orden de nanómetros.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de las resistencias de las uniones adhesivas de PP/PP con adhesivo de poliuretano, sobre las superficies de PP tratadas con plasma atmosférico con diferentes condiciones de procesado se observan en las figuras 1 y 2.

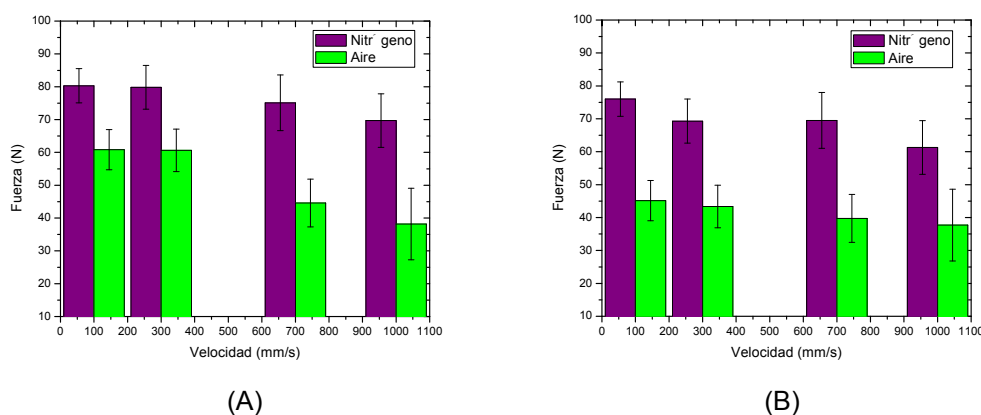


Figura 1. Variación de la fuerza de pelado en “T” de las uniones adhesivas PP/PP tratadas con plasma atmosférico. A) distancia 6 mm con atmósfera de aire y de nitrógeno. B) distancia 10 mm con atmósfera de aire y de nitrógeno.

Las máximas fuerzas obtenidas en el ensayo de pelado en “T” ponen de manifiesto la mayor resistencia de la unión adhesiva PP/PP con tratamiento de plasma atmosférico

con atmósfera de nitrógeno. Los resultados obtenidos indican que la fuerza de adhesión por pelado es óptima en condiciones de 6 mm de distancia sustrato/boquilla y [100-300] mm/s de velocidad de pasada, en atmósfera de nitrógeno, con valores alrededor de 80 N.

Las máximas resistencias obtenidas en el ensayo de cizalla ponen de manifiesto la mayor resistencia de la unión adhesiva PP/PP con tratamiento de plasma atmosférico con atmósfera de nitrógeno. De la misma forma, la mejora de la resistencia de adhesión por cizalla es óptima en condiciones de 6 mm de distancia sustrato/boquilla y [100-300] mm/s de velocidad de pasada, en atmósfera de nitrógeno, con valores alrededor de 0,77 MPa. Además, en ambos ensayos, se produce una mayor resistencia a menor distancia de aplicación del plasma atmosférico y a menor velocidad de pasada de la superficie del polipropileno bajo la tobera generadora del plasma.

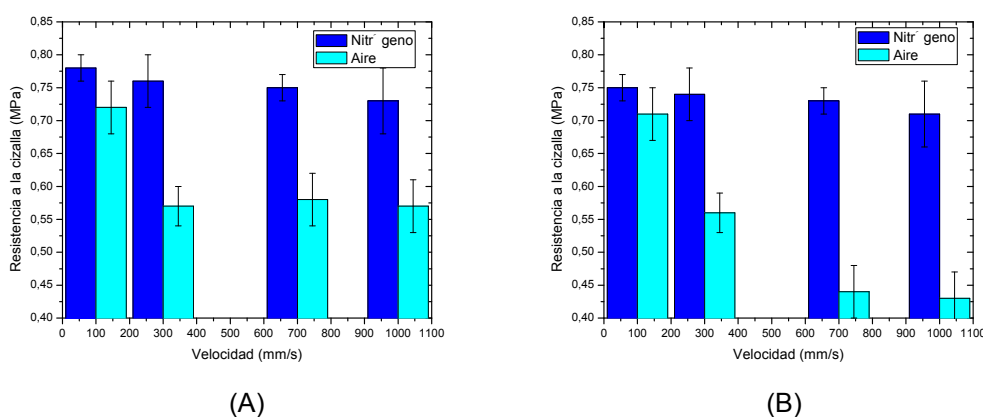


Figura 2. Variación de la resistencia a cizalla de las uniones adhesivas PP/PP tratadas con plasma atmosférico. A) distancia 6 mm con atmósfera de aire y de nitrógeno. B) distancia 10 mm con atmósfera de aire y de nitrógeno.

Al analizar las superficies de la fractura de la unión adhesiva PP/PP (figura 3) se distinguen dos tipos de morfologías características: una primera de aspecto liso, homogéneo y uniforme; y una segunda más irregular y con aspecto rugoso. Estos dos tipos de morfologías coexisten en muchas de las superficies de fractura analizadas en el presente estudio.

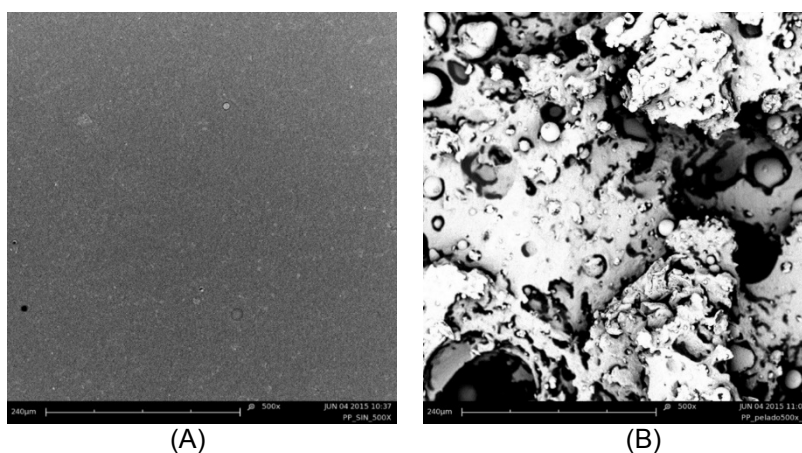


Figura 3. Micrografías de las morfologías de las superficies de fractura. A). Morfología lisa: rotura de tipo adhesivo (500X). B) Morfología rugosa: rotura de tipo cohesivo (500X).

Las morfologías lisas correspondientes a fallo de tipo adhesivo se observan en las uniones PP/PP con poliuretano de baja resistencia mecánica, 20 N en el ensayo de pelado en "T" y alrededor de 0,16 MPa en el ensayo de cizalla. La morfología rugosa correspondiente a fallo de tipo cohesivo se observan en las uniones PP/PP con poliuretano de alta resistencia mecánica de 70 N, en el ensayo de pelado en "T" y alrededor de 0,70 MPa en el ensayo de cizalla. Principalmente se corresponde a superficies de PP tratadas a 6 mm y 10 mm de distancia, y entre 100 y 300 mm/s de velocidad de pasada, para atmósfera de aire y/o nitrógeno. Y las superficies de morfología mixta se observan en las uniones PP/PP con poliuretano con resistencias mecánicas intermedias, para superficies de PP tratadas en condiciones intermedias de distancia boquilla/sustrato, y velocidades de pasada también intermedia e indistintamente en atmósfera de aire y/o nitrógeno.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la caracterización mecánica de las uniones adhesivas PP/PP, en superficies tratadas con plasma atmosférico en distintas condiciones y distintas atmósferas, ponen de manifiesto que la mejora de la fuerza de adhesión por pelado es óptima en condiciones de 6 mm de distancia sustrato/boquilla y [100-300] mm/s de velocidad de pasada, en atmósfera de nitrógeno, con valores alrededor de 80 N. Al igual que en el ensayo de pelado en "T", tras el ensayo de cizalla la resistencia de adhesión por cizalla es óptima en condiciones de 6 mm de distancia sustrato/boquilla y [100-300] mm/s de velocidad de pasada, en atmósfera de nitrógeno, con valores alrededor de 0,77 MPa. El análisis morfológico de las superficies de fractura de la unión adhesiva PP/PP indican la existencia de un tipo de morfología rugosa que corresponde a fallo de tipo cohesivo, y que aparece en las uniones PP/PP con poliuretano de alta resistencia mecánica.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue apoyada por el Ministerio de Economía y Competitividad - MINECO, Ref: MAT2014-59242-C2-1-R. Los autores también agradecen a la "Conselleria d'Educació, Cultura i Esport" - Generalitat Valenciana, Ref: GV / 2014/008 el apoyo financiero.

REFERENCIAS

- [1] Noeske M., Degenhardt, et al. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 24, 171-177. (2004).
- [2] Thurston R. M., Clay J.D. *Journal of Plastic Film & Sheeting* 23, 63-78. (2007).
- [3] Lee, K. T., Goddard J. M., *Packaging Technology and Science* 22, 139-150. (2009).
- [4] Su, C. H., Chen, T. H. *Proceedings of the 35th International MATADOR Conference*: 29-32. (2007).
- [5] Green, M. D., Guild F. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 22 81-90. (2002).
- [6] Martinez-Martinez, M. and Romero-Sanchez M. D. *European Physical Journal-Applied Physics* 34, 125-138. (2006).

Evaluación de la granulometría del GTR (Ground Tire Rubber) mediante los modelos de Rosin-Ramler y de Gates-Gaudin-Schuhmann

A. Nadal⁽¹⁾, M. Boix⁽²⁾, J.E. Crespo⁽¹⁾, A. Macías-García⁽³⁾

(1) *Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Escola Politècnica Superior d'Alcoi. Universitat Politècnica de València, Plaça Ferrandis i Carbonell, 1, 03801, Alcoi, Alicante (Spain); anadal@mcm.upv.es*

(2) *Departamento de Matemática Aplicada, Escola Politècnica Superior d'Alcoi. Universitat Politècnica de València, Plaça Ferrandis i Carbonell, 1, 03801, Alcoi, Alicante (Spain); mboix@mat.upv.es*

(3) *Departamento de Electrónica e Ingeniería Electromecánica, Universidad de Extremadura, Avda. Elvas, 06071, Badajoz (Spain); amacias@materiales.unex.es*

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio granulométrico del polvo de granulometría 0,2 mm. Se han empleado 8 tamices diferentes, y se ha realizado con dos valores de potencia en el equipo CISA RP.09: a 6 y a 10, manteniendo el tiempo en 15 minutos. Se han analizado los valores medios obtenidos en gramos retenidos en cada tamiz. Se concluye que la mayor parte de la masa tamizada se acumula en 4 tamices, aunque al eliminar los tamices que retienen menos de un 3%, la retención principal se acumula en sólo tres tamices. A continuación se realiza el estudio de distribución granulométrica del porcentaje retenido y acumulado. Se estudió la función de distribución granulométrica y se comprobó que se ajustaba al modelo de Rosin-Ramler con un valor de pendiente de 2,58 y con un valor de ordenada en el origen de 0,48.

INTRODUCCIÓN

Se realizó el estudio granulométrico del polvo de granulometría 0,2 mm. [1-3], con una columna de tamices disponibles en nuestro laboratorio, pesando la masa retenida en cada tamiz. Los tamices empleados fueron los correspondientes a las siguientes luces de malla: 0.063mm., 0.100mm., 0.125mm., 0.250mm., 0.500mm., 1mm., 1.25 mm. y 2mm. y buscando el proceso de optimización, se realizó a dos potencias en el equipo CISA RP.09, una tamizadora vertical con potencia regulable de 1 a 15 correspondiendo cada unidad de potencia a una amplitud de vibración de 0,1mm. Los tamices son de acero inoxidable de 50/200mm. Las muestras empleadas fueron de 200 gr. de peso y se realizaron 10 ensayos por cada potencia de vibrado: 6 y 10, para analizar la variación que se producía en cuanto a la retención en los diferentes tamices. Para la ejecución del ensayo se tuvieron en cuenta las recomendaciones de la Norma ASTM D 5603-96 [3]. Se mantuvo el tiempo en 15 minutos [3].

MÉTODOS EXPERIMENTALES

La Tabla 1 muestra la media de los valores obtenidos en gramos retenidos en cada tamiz. Los porcentajes retenidos en cada tamiz en función de la potencias están representados en la Tabla 2 y nos permiten concluir que la mayor parte de la masa tamizada se acumula en 4 tamices, aunque al eliminar los tamices que retienen menos de un 3%, la retención principal se acumula en solo tres tamices. Como era de esperar

al incrementar la potencia del tamizado se produce una redistribución hacia tamices de granulometría más fina. Suponiendo, en el caso de la potencia menor, un acumulado de la masa en estos tres tamices del 97,36% y en el de potencia mayor del 96,8%.

Tabla 1. Masa retenida en gramos en cada tamiz.

luz de malla (mm)	Media (g) P6 (a potencia 6)	Media (g) P10 (a potencia 10)
2	1	0,4
1,25	1,2	0,4
1	2,1	0,8
0,5	70,1	65,1
0,25	84,5	83,4
0,125	41	45,3
0,1	0,9	4,4
0,063	0,1	0,4

Tabla 2. Porcentaje (%) retenido en gramos en cada tamiz.

luz de malla (mm)	porc. retenido (%) P6	porc. retenido (%) P10
2	0,5	0,2
1,25	0,6	0,2
1	1,05	0,4
0,5	34,89	32,52
0,25	42,06	41,66
0,125	20,41	22,63
0,1	0,45	2,20
0,063	0,05	0,20

Se realizó un estudio para comprobar que la función de distribución granulométrica se ajustaba a alguno de los modelos encontrados en la bibliografía [4-6]. Se propusieron dos modelos: el de Rosin-Ramler y el Gates-Gaudin-Schuhmann. Los modelos de la función de distribución $F(d)$ para ambos modelos son los siguientes:

- Rosin-Ramler

$$F(d) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d}{l} \right)^m \right] \quad (1)$$

donde $F(d)$ es la función de distribución, d es el diámetro de la partícula, m y l son dos parámetros característicos de la distribución granulométrica a estudio.

- Gates- Gaudin-Schuhmann

$$F(d) = \left[\frac{d}{d_{\max}} \right]^m \quad (2)$$

donde $F(d)$ es la función de distribución, d es el diámetro de la partícula, d_{\max} es el diámetro máximo de la partícula en la distribución granulométrica y m es un parámetro característico de la distribución granulométrica a estudio.

Si aplicamos logaritmos dos veces a la función de distribución (1) se obtiene la expresión.

$$\text{Ln} \left[-\text{ln} (1 - F(d)) \right] = m \text{ln} d - m \text{ln} l \quad (3)$$

y representamos esta función tomando como eje de abscisas el $\ln d$, el resultado será una recta donde podremos determinar los valores tanto de m como de l .

Al aplicar logaritmos a la expresión (2) se obtiene la expresión:

$$\text{Log}F(d) = m \log d - m \log d_{\max} \tag{4}$$

y al representar esta función tomando como eje de abscisas el $\ln d$, el resultado será una recta donde podremos determinar los valores tanto de m como de l .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La representación de la función (3) aparece en la Figura 1 (A) y su línea de tendencia en la Figura 1 (B).

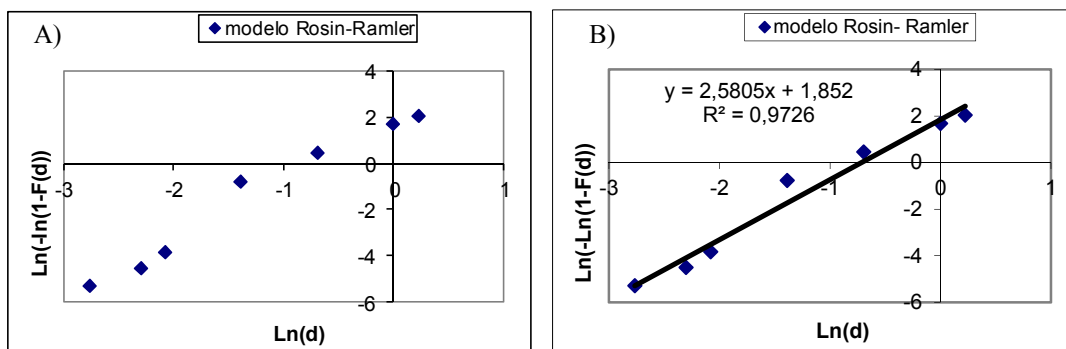


Figura 1. Modelo Rosin-Ramler. (A) Representación de la función (3), (B) Línea de tendencia.

Los valores obtenidos de m y l para el modelo Rosin-Ramler han sido $m=2,58$, $l=0,48$. La Figura 2 muestra la representación de la función de distribución según el modelo Rosin-Ramler y la función de distribución proveniente del tamizado.

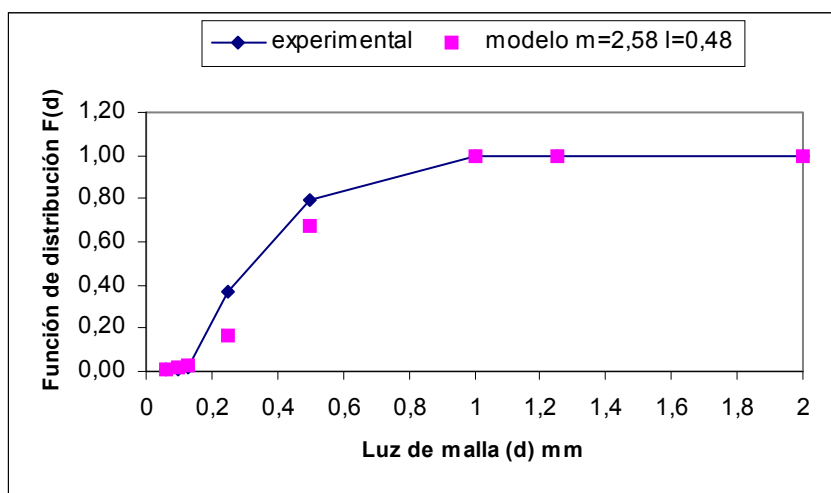


Figura 2. Función de distribución experimental y según modelo.

La representación de la función (4) correspondiente al modelo Gates-Gaudin-Schuhmann aparece en la Figura 3 (A) y (B).

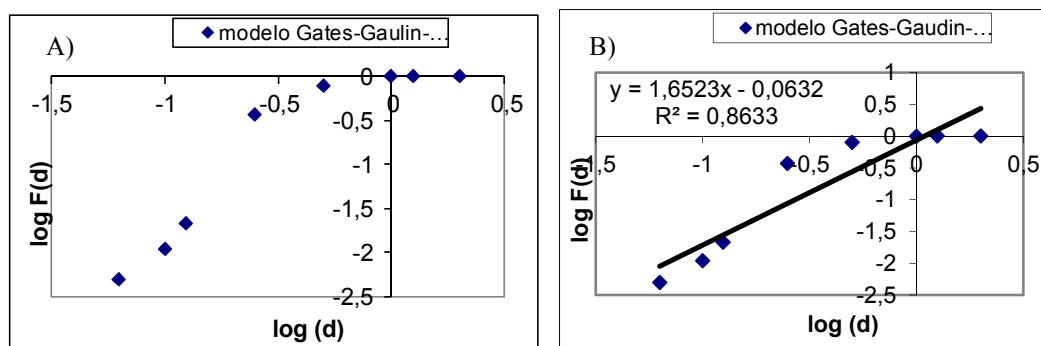


Figura 3. Modelo Gates-Gaudin-Schuhmann. (A) Representación de la función (4), (B) Línea de tendencia.

Es evidente el mayor ajuste de la distribución granulométrica al Modelo Rosin-Ramler.

CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio del tipo de grano 0,2 mm. que es el que mejores perspectivas de reutilización tiene. Se realiza en primer lugar un análisis de la composición granulométrica mediante el tamizado y posteriormente se comprueba su ajuste a un modelo determinado. Han sido aplicados dos modelos matemáticos ampliamente utilizados: el de Rosin-Ramler y el de Gates-Gaudin-Schuhmann. El modelo de Rosin-Ramler proporciona excelentes resultados cuando se aplica a la muestra aquí estudiada. Se estudió la función de distribución granulométrica y se comprobó que se ajustaba al modelo de Rosin-Ramler con un valor de pendiente de 2,58 y con un valor de ordenada en el origen de 0,48.

REFERENCIAS

- [1] Nadal A., Tesis doctoral. Editorial Universidad Politécnica de Valencia (2004).
- [2] Hubbard J.L., Powder Metallurgy., 7. ASM Handbook. ASM International, 212-232 (1993).
- [3] Norma ASTM D 5603-96. West Conshohocken, PA., American Society for Testing Materials (ASTM) (1996).
- [4] Ballester A., Verdeja L.F., Sancho J. Metalurgia Extractiva, Madrid: Editorial Síntesis, 72-78, (2000).
- [5] Perry R.H. Manual del Ingeniero Químico. Madrid: McGraw-Hill, 20-6,20-8 (2001).
- [6] Macías-García A., Cuerda-Correa E., Díaz-Díez M.A. Materials Characterization 52, 159-164 (2004).

Captura de gases tóxicos mediante hielo de CO₂.

M. Domingo, R. Luna, C. Millán, M.Á. Satorre, C. Santonja

*Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València
46022 València*

e-mail: mdomingo@fis.upv.es

RESUMEN

La molécula de monóxido de carbono, tanto en estado sólido como gaseoso, participa en la evolución química de diferentes ambientes astrofísicos. Habitualmente se ha tomado como momento de inserción en la fase gaseosa, aquel en el que se alcanzaba su temperatura de sublimación. Recientemente se ha demostrado [1], [2], [3] que esta suposición puede ser muy limitada en el caso de que se dé la presencia de hielo de agua. En el trabajo que aquí presentamos se demuestra que esto puede ser extrapolado en el caso de la presencia de hielo de CO₂.

INTRODUCCIÓN

El interés por el estudio de esta mezcla, CO₂:CO (95:5), procede del hecho de que el CO es un producto de la irradiación del CO₂. Esto hace que en situaciones en las que se encuentre el hielo de dióxido de carbono y pueda ser irradiado por cualquier tipo de fuente de irradiación, desde rayos gamma hasta fotones UV, el CO se encontrará inmerso en su estructura.

También es de interés conocer, en caso de que se encuentre en forma de mezcla en una determinada región, qué ocurriría cuando el hielo sufra aumentos de temperatura. Estos aumentos de temperatura pueden ser provocados por formación de estrellas provenientes de la fase T-Tauri o bien debidos a procesos estacionales, si nos encontramos en un sistema solar.

En el caso de la Tierra, tanto CO como CO₂ son gases que se encuentran en nuestra atmósfera y estudiar el comportamiento tanto de los gases puros como sus mezclas, así como en el futuro, su interacción con el hielo de agua, es imprescindible para poder conocer en profundidad sus ciclos. En el caso concreto de los experimentos que se presentan en este trabajo, los resultados nos muestran que el monóxido de carbono es retenido eficientemente en la estructura del dióxido de carbono amorfo, depositado a 13 K. De hecho el monóxido solo escapará de ésta cuando el hielo sufra un cambio estructural y cuando el CO₂ sublime.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Los componentes del equipo experimental son:

- Una cámara de alto vacío ($P \leq 10^{-7}$ mbar).
- Una microbalanza de cuarzo (QCMB) que hace de portamuestras (rango de temperatura de depósito: 13 - 300 K) sobre la que se depositan las moléculas.
- Un sistema de interferometría de doble láser (DLI).
- Un espectrómetro de masas (QMS).

Para un esquema detallado, así como las posibilidades del equipo experimental, se puede ver la explicación en [4].

Con el objetivo de estudiar el proceso, se ha llevado a cabo una serie de experimentos con las siguientes características:

- Presión en la cámara: 10^{-7} mbar.
- Temperatura del portamuestras: 13 K.
- Proporción estudiada: $\text{CO}_2:\text{CO} = 95:5$.
- Espesor de la muestra: $1 \mu\text{m}$
- Velocidad de calentamiento: 1 K/min.

La presión en la cámara garantiza que la cantidad de contaminantes, fundamentalmente hielo de agua, se encuentran en unas proporciones despreciables frente a la cantidad de moléculas depositadas y estudiadas. La temperatura ha sido elegida para estudiar la influencia del dióxido en el monóxido en aquellos ambientes en donde el monóxido puede provenir de la codeposición con el dióxido, así como de su irradiación. A esta temperatura el dióxido se encuentra amorfo en la fase sólida. La proporción elegida permite intrapolar suficiente volátil (monóxido de carbono) para estudiar su desorción, pero la proporción es suficientemente baja como para no influir de forma significativa en la estructura del dióxido de carbono. El espesor de la muestra nos permite caracterizarla ópticamente y además mantener la homogeneidad estructural de la misma. Para espesores de decenas de micras dicha homogeneidad no se puede mantener en ningún equipo experimental debido a gradientes de temperatura en la muestra. Finalmente la velocidad de calentamiento permite llevar a cabo el experimento en un tiempo que garantice que la cantidad de contaminantes siga siendo despreciable, pero que sea suficientemente lento para que los cambios estructurales se den a la temperatura de registro y no haya un retraso entre ambos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las gráficas de la Figura 1 presentan el perfil propio de sublimación de las sustancias puras (CO_2 y CO respectivamente) obtenido con el QMS, donde se observa su temperatura propia de sublimación, en concreto 90 K para el CO_2 y alrededor de 30 K para el CO .

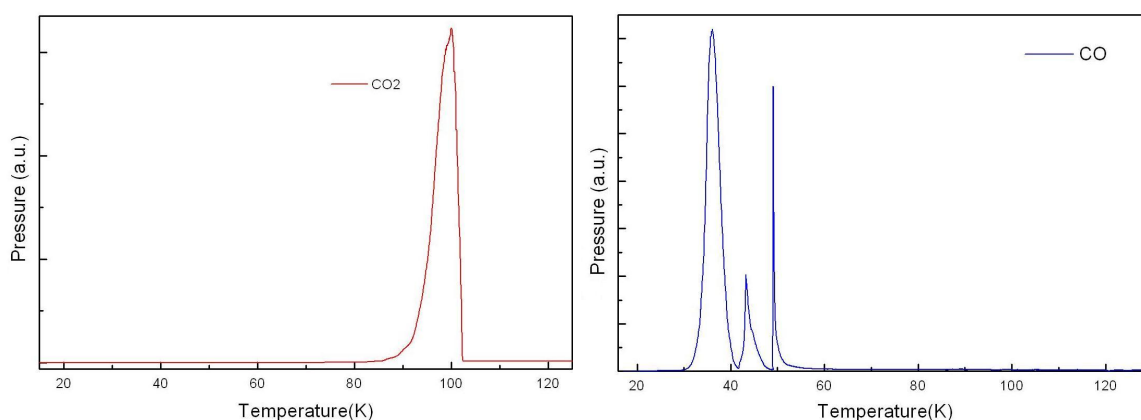


Figura 1. Curvas de desorción características de las muestras puras a 10^{-7} mbar: a la izquierda, del CO_2 , alrededor de 90 K; a la derecha, del CO , con pico centrado alrededor de 30 K.

Proceso de desorción

La emisión de moléculas desde la mezcla sólida se registra a partir de las variaciones de la frecuencia de la balanza y de la presión parcial del gas en la cámara. De la Figura 1 se observan las temperaturas de sublimación de las sustancias puras. Como temperatura de sublimación se ha tomado el punto de corte con el eje de abscisas de la tangente a la primera pendiente de sublimación.

La Figura 2 presenta los resultados experimentales del proceso de sublimación de la mezcla CO₂-CO estudiada, en una proporción 95:5.

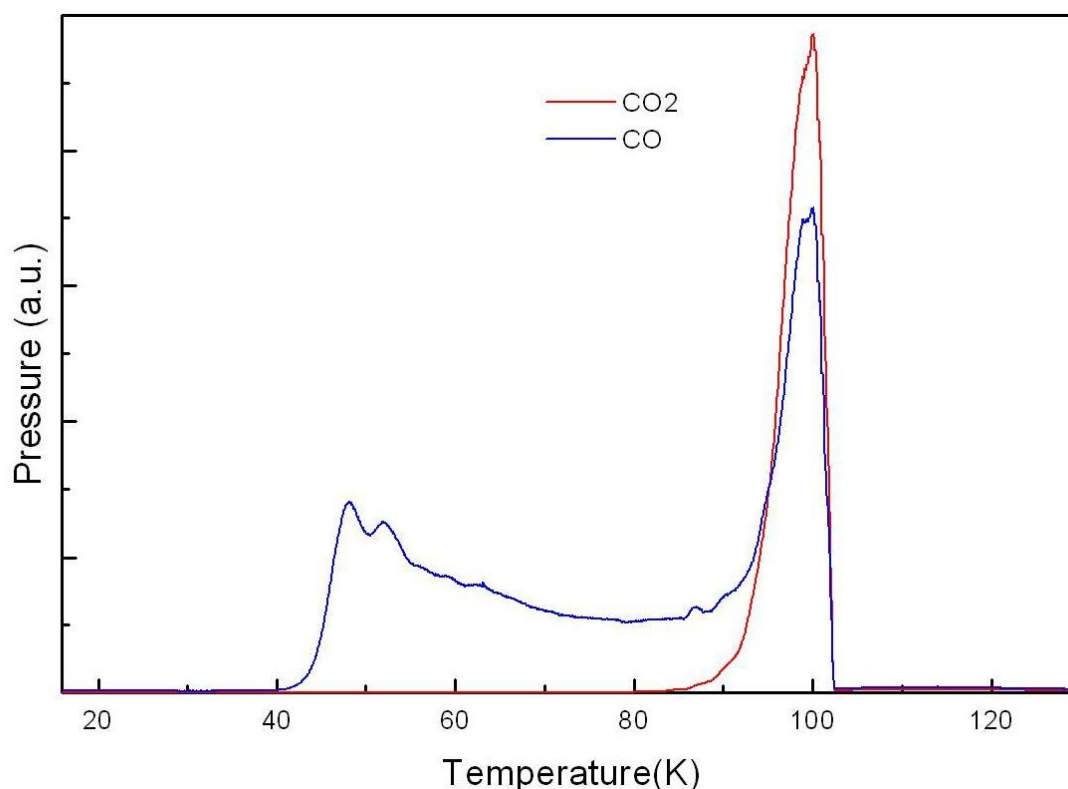


Figura 2. Curvas de desorción de la mezcla CO₂:CO en función de la temperatura.

CONCLUSIONES

Si atendemos a la Figura 2, donde se muestra el proceso de desorción durante el calentamiento de la mezcla depositada, podemos concluir los siguientes puntos:

- La temperatura de desorción del CO₂ permanece inalterada respecto al depósito puro.
- La primera emisión de CO se retarda 10 K respecto al hielo puro (observar temperaturas de inicio de sublimación en las Figuras 1 y 2).
- Esta emisión de CO está relacionada con el cambio de estructura que el hielo amorfo de CO₂ sufre alrededor de los 50 K, temperatura a la que se ha establecido el cambio a fase cristalina en experimentos aparte. Esta temperatura de cristalización depende de las condiciones en las que se

establezca. Para los experimentos de sublimación que hemos llevado a cabo se empieza a hacer patente alrededor de los 40 K y el máximo llegando a la temperatura mencionada.

- La emisión de CO decae sin detenerse, debido a la nueva situación producida después de la cristalización que establece una nueva cantidad de CO que puede ser retenido. El exceso va desorbiendo hasta volver a aumentar cuando tiene lugar la sublimación del CO₂, llegando a coincidir las temperaturas de máxima velocidad de sublimación alrededor de 100 K (temperatura de desorción del CO₂ puro, como se observa en las Figuras 1 y 2).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado en parte por el Ministerio de Educación y Ciencia (cofinanciado con fondos FEDER) FIS2013-48087-C2-2-P.

REFERENCIAS

- [1] Collings, M. MNRAS 354, p. 1133-1140 (2004)
- [2] Bar-Nun, A., et al. Icarus, 63, p. 317-332 (1985)
- [3] Laufer, D., et al. Physical Review B, 36, p. 9219-9228 (1987)
- [4] Satorre, M. Á., et al., Lecture Notes and Essays in Astrophysics II, p. 271-280 (2006)

Caracterización gráfica “depósito-adsorción” mediante microbalanza de cristal de cuarzo (QCMB)

C. Millán, M.Á. Satorre, R. Luna, M. Domingo, C. Santonja
 Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València
 46022 València
 e-mail: cmillan@fis.upv.es

RESUMEN

En el laboratorio de caracterizaciones de hielos a bajas temperaturas estamos estudiando cómo caracterizar la desaparición de nitrógeno atmosférico por depósito en superficies heladas, y adsorción por medio de otros hielos porosos con temperatura real de sublimación más alta que la temperatura de sublimación del nitrógeno. Esta comunicación abre la puerta al estudio de la porosidad por medio de la isoterma de adsorción. Así mismo, el estudio de la señal para cada punto de la isoterma, abre la posibilidad de estudiar la porosidad desde otros puntos de vista [1].

INTRODUCCIÓN

En el Sistema Solar existen diferentes objetos en los que la molécula dominante es el nitrógeno. Conocer su comportamiento frente a distintas condiciones de presión y temperatura es esencial para comprender su papel y evolución en dichos objetos. Esta abundancia del nitrógeno hace que también sea el componente fundamental de la atmósfera. La interacción entre atmósfera y superficie se puede dar por dos procesos de naturaleza muy distinta. El primero es el depósito, dado que la temperatura de algunas superficies (alrededor de 35 K para satélites del Sistema Solar externo o 10 K en el interior de las nubes moleculares densas) es suficiente para depositar el nitrógeno. Mientras que variaciones estacionales pueden hacer que la temperatura sea superior a la de sublimación, en este último caso la interacción sería por adsorción en hielos que, en esas condiciones, no sublimen.

MÉTODO EXPERIMENTAL

La QCMB está formada por un cristal de cuarzo montado sobre un sustrato frío (10 K) en el interior de la cámara de vacío.

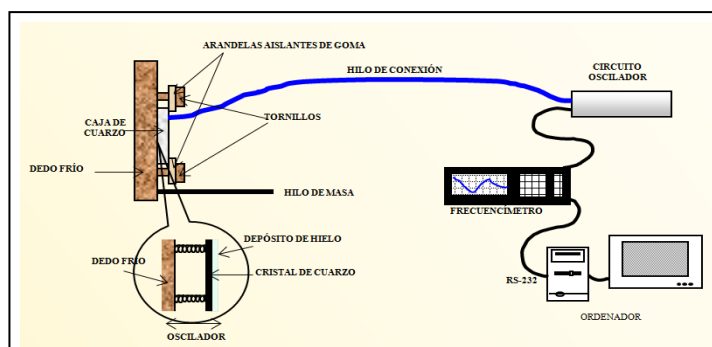


Figura 1. Componentes del sistema de la microbalanza de cristal de cuarzo

Mediante un frecuencímetro (XTM/2) [Figura 1] se puede medir la masa, al utilizar el hecho de que al depositarse hielo sobre el cuarzo ($S = 1 \text{ cm}^2$), éste disminuirá su frecuencia propia de vibración, siguiendo la llamada ecuación de Sauerbrey:

$$\Delta f = -\Delta m \cdot C$$

La temperatura de la QCMB se puede regular entre 10 y 300 K y se encuentra en una cámara de alto vacío, con una presión mínima de 10^{-8} mbar.

En estas condiciones la balanza puede detectar una variación de hasta 15,4 ng por cada Hz que varíe la señal de la microbalanza, para una determinada temperatura. En el caso de que se hagan ensayos con variación de la temperatura, la balanza debe ser calibrada para esa variación, ya que la frecuencia propia de oscilación varía linealmente con la temperatura. Para los experimentos que nos ocupan, dicha corrección es innecesaria.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Proceso de depósito vs. adsorción

Los experimentos consistirán en establecer una presión alrededor de 10^{-6} mbar y observar la evolución de la señal de la QCMB mientras se llena la cámara con el gas que se quiere depositar a una presión determinada. Esto se hará sobre dos superficies distintas a dos temperaturas diferentes. La primera superficie será la de la QCMB sin ninguna otra molécula depositada en ella y la segunda superficie tendrá un depósito de etano de 0.5 micras de espesor. En la primera superficie se establece una temperatura (15 K) por debajo de la de sublimación del nitrógeno (30 K) y en la segunda una temperatura de 35 K, por encima de la mencionada temperatura de sublimación.

Las gráficas presentadas en las Figuras 2 y 3 representan los dos experimentos anteriormente citados. El primero es un proceso fuera del equilibrio, y en el segundo se pretende alcanzarlo mediante fenómenos de difusión y adsorción. En ambos casos el eje de abscisas representa el tiempo transcurrido, expresado en minutos, mientras que el eje de ordenadas representa la variación de frecuencia que experimenta la microbalanza, por la variación de masa. Es por ello que cuando se incrementa la masa depositada, la variación es negativa, dado que se comporta como un oscilador. Cuando la masa se incrementa, disminuye la frecuencia propia del oscilador. En la Figura 2 podemos observar que la QCMB está sometida a alto vacío hasta el minuto 3. A partir de ese momento se establece una atmósfera de nitrógeno con una presión 200 veces superior. Como la superficie se encuentra por debajo de la temperatura de sublimación del nitrógeno para esa presión, se produce un depósito a velocidad invariable, ya que la atmósfera se encuentra a presión constante. Por eso se observa que todo el proceso se representa por una recta. Cuando una capa se deposita sobre la microbalanza, otra la sucede incrementando el espesor de forma constante. Tras 10 minutos de depósito, se cierra la inserción de gases y la señal de la microbalanza queda horizontal. Esto es muy importante porque, en esas condiciones de temperatura, ninguna molécula desorbe de la superficie.

El segundo tipo de proceso se puede observar en la Figura 3. El modo de inserción de gases va a seguir el mismo procedimiento, sin embargo se prepara la superficie de la balanza para que contenga una molécula de temperatura de sublimación muy superior a la de la temperatura del experimento, en este caso etano, cuya temperatura de sublimación es 82 K. Se deposita un espesor de unas 0.5 micras de etano a 35 K, que

actuará como adsorbente y se deja estabilizar el sistema. En ese instante consideraremos el tiempo cero del experimento. A partir de ese momento se procede como en el experimento de depósito. Se establece la presión base y en el minuto 1 se introduce una presión de nitrógeno 200 veces superior a dicha presión base. Esta atmósfera se mantendrá durante 3 min. El experimento no se prolonga durante 10 minutos porque como se puede observar en la Figura 3 a partir del minuto dos la señal se va estabilizando. A partir del minuto cuatro, se cierra la inserción de nitrógeno pero al contrario que en el experimento anterior, la señal de la microbalanza no queda estable, sino que pierde masa. Esto es debido a que el mecanismo de retención es diferente al anterior, las condiciones de equilibrio han cambiado y ahora predomina la velocidad de expulsión de gases. Ahora se adsorbe material y la cantidad adsorbida depende de las interacciones entre adsorbente y adsorbato y de la presión en la atmósfera establecida. Al reducirse la presión de la atmósfera parte de las moléculas adsorbidas se desorben. Sin embargo el proceso no ocurre igual de rápido que se produjo la adsorción en el minuto 1, dado que en el depósito las condiciones experimentales estaban muy apartadas del equilibrio y en el segundo caso se tendía a alcanzarlo.

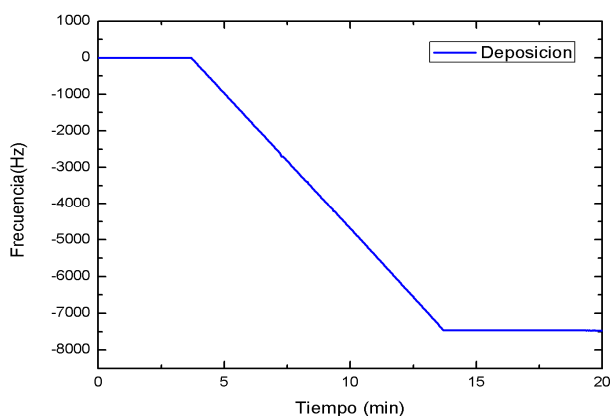


Figura 2. Depósito de N_2 sobre la superficie de la QCMB

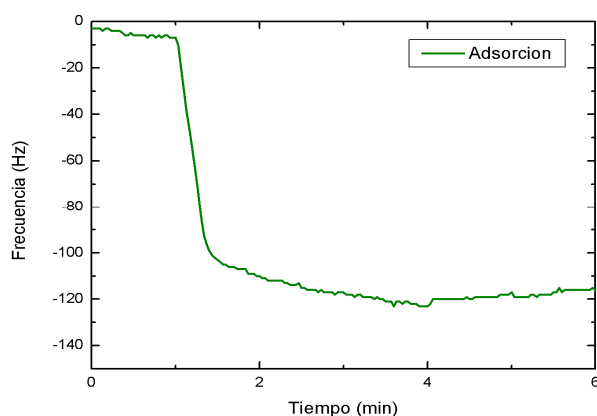


Figura 3. Adsorción de N_2 sobre una película de C_2H_6

CONCLUSIONES

La exposición de gases a superficies permite establecer un equilibrio de características diferentes según sea depósito o adsorción.

- En el caso de que la superficie se encuentre a temperatura por debajo de la temperatura de sublimación, el depósito se produce a velocidad constante, y seguirá produciéndose mientras la presión en la atmósfera sea constante y se mantenga la temperatura. Cuando se reduce drásticamente la presión (minuto 13) Figura 2, el gas se mantiene depositado en la superficie mientras no se produzca ninguna variación de temperatura.
- El proceso de adsorción es completamente diferente en cuanto a las condiciones de equilibrio. La cantidad de material que se puede adsorber, depende de la presión de la atmósfera. Si ésta se reduce, el gas es desorbido de la superficie aunque a diferente velocidad de la que se ha depositado. Si la presión de la atmósfera aumenta, también lo hará la cantidad de material adsorbido, aunque esta cantidad no varía de forma lineal.
- En cuanto a la eficiencia, la cantidad de material atrapado por la superficie depende del proceso, siendo más eficiente el proceso de depósito al de adsorción.
- Es importante recalcar que la curva expuesta en la Figura 3 se asemeja extraordinariamente al fenómeno que trasciende en muchos y diferentes ámbitos de la física y la ingeniería, conocido como relajación [2].

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado dentro de la ayuda del Plan Nacional FIS2013-48087-C2-2-P del Ministerio de Economía y Competitividad

REFERENCIAS

- [1] Wallacher, D. Phys. Rev. Lett, 92, 195704 (2004).
[2] Phillips, J.C. Rep. Prog. Phys. 59, 1133 (1996).

Diseño y fabricación de un bastidor de fibra de carbono para motocicletas de competición

B. Oliver⁽¹⁾, S. Sanchez-Caballero⁽²⁾, O. Fenollar⁽³⁾, M.A Selles⁽³⁾

*(1) Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: berolbor@epsa.upv.es*

*(2) Instituto de Diseño y Fabricación (IDF),
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)*

*(3) Instituto de Tecnología de Materiales, Departamento de Ingeniería Mecánica y de
Materiales, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)*

RESUMEN

La fibra de carbono cada día es más utilizada en vehículos de competición de alto nivel por sus propiedades físicas y mecánicas. En este trabajo se pretende diseñar y fabricar un bastidor de motocicleta para campeonatos autonómicos, extendiendo el uso de composites tecnológicos a equipos con menos recursos. Para ello se ha realizado el diseño de la motocicleta partiendo de las piezas de que se disponía para obtener las características geometrías requeridas para el conjunto y teniendo en cuenta que se pretende fabricar el bastidor en una sección única, sin posteriores uniones adhesivas. Los cálculos han sido realizados mediante el software Ansys Workbench, más concretamente con su módulo de materiales compuestos ACP. El resultado del trabajo es un bastidor un 30% más ligero que los utilizados en la categoría a igual prestaciones, lo que junto a sus geometrías conlleva un manejo más ágil y una mayor relación potencia/peso.

INTRODUCCIÓN

Materiales Compuestos son aquellos constituidos por la combinación de al menos dos o más constituyentes con diferentes propiedades que se combinan al nivel macroscópico, no siendo solubles entre sí [1]. La fibra de carbono fue desarrollada por y para la industria aeronáutica-aeroespacial a principio de los años 80 por la necesidad de contar con materiales más ligeros y resistentes [2].

Un bastidor de motocicleta consiste en una estructura que sostiene y da forma al vehículo [3], aportándole rigidez y estabilidad en diferentes condiciones, caracterizando cada tipo de motocicleta [4]. En el campeonato mundial de motociclismo, este material lleva años integrado para la fabricación de complementos auxiliares donde es posible ahorrar algo de peso sin tener grandes exigencias estructurales, pero ha sido en los últimos cinco años cuando se ha extendido su uso a partes con responsabilidad estructural como el basculante o el subchasis y llegando a verse competir algún modelo con el bastidor completo en fibra de carbono, abriendo así las puertas a nuevas investigaciones y desarrollos.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Consideraciones previas

Previamente se definieron las geometrías finales de la motocicleta, entre las que destacan factores como la distancia entre ejes, el avance o el ángulo de lanzamiento entre otros. Este apartado tiene mucha importancia puesto que de ello depende la maniobrabilidad y el comportamiento de la motocicleta [4].

A continuación se realizó un estudio sobre materiales aplicables, para el cual se utilizó el software CES que se basa en el método del profesor M. F. Ashby [5].

Diseño del chasis.

El primer paso ha sido plasmar en un croquis las geometrías deseadas para la moto y a continuación posicionar sobre este los componentes.

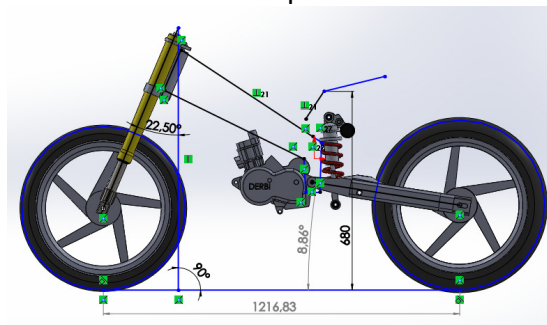


Figura 1. Posicionamiento de componentes sobre croquis de geometrías.

A continuación se generaron distintos modelos de bastidor hasta encontrar el más acorde con el tipo de motocicleta. Se tuvo en cuenta para el diseño el posterior proceso de fabricación de los moldes con las herramientas disponibles.

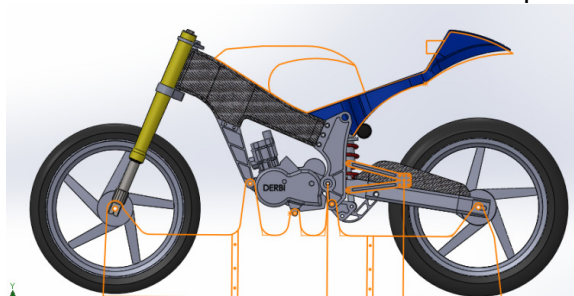


Figura 2. Diseño de la motocicleta con los componentes principales.

Definición de las hipótesis de carga.

Para llevar a cabo los análisis por el método de elementos finitos necesitamos definir unas hipótesis de carga, en este caso serán frenada máxima, paso por curva e impacto con un objeto en la calzada [6].

Como existe un gran número de variables desconocidas y no se dispone de equipo de telemetría para la toma de datos, estos se obtendrán de la tesis doctoral de *Giuseppe Polucci*, “*Dimensionamento di un telaio di motocicletta: Modello di simulazione e risultati di calcolo*” [7]

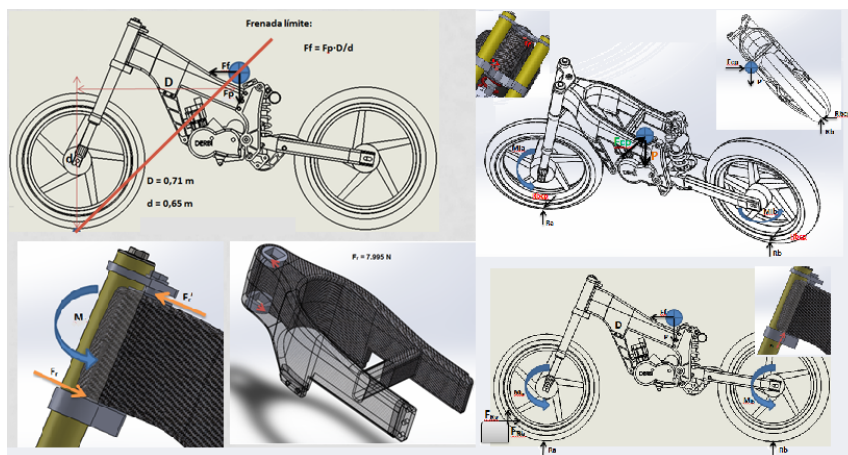


Figura 3. Resumen hipótesis de carga.

Análisis MEF

El módulo ACP (Ansys composite prepost) de Ansys workbench sirve únicamente para cálculo de materiales compuestos y presenta como principales ventajas la posibilidad de crear tejidos, modificar la orientación de las fibras, añadir o quitar capas en función de las necesidades, etc.

Una vez obtenida una primera solución con Ansys workbench comienza el trabajo con el módulo de material compuesto ACP. Para ello se importa el estudio al Pre-procesador Ansys ACP (módulo de composite) donde comenzaremos definiendo el material a utilizar (fibra de carbono cf 0700 y resina epoxi VTM264), el tipo de tejido, (sarga), el número de capas y la orientación del laminado (90, 45, -45, 0). Finalmente se importará este estudio al Post-procesador Ansys ACP (módulo de composite) para definir los criterios de cálculo y obtener los resultados.

De los resultados obtenidos cabe destacar los de la primera hipótesis, la de frenada máxima por ser la más repetitiva en uso y presentar los valores más críticos con una deformación máxima de 0,499 mm, un coeficiente de seguridad con un valor de 4,2 y una tensión máxima de 62 MPa

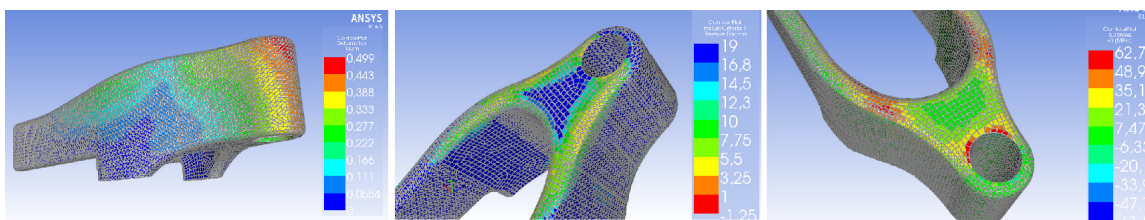


Figura 4. Resumen hipótesis de cálculo.

Proceso de fabricación

Se empieza fabricando los moldes. Para ello se mecanizan los dos tochos en un router CNC. Una vez aplicado el desmoldeante se realiza el laminado de la primera capa, la cara vista. Se realizan compresiones con bolsas de vacío después de la aplicación de cada capa. Por el tipo de molde, no es necesario realizar el curado en un autoclave puesto que la presión que aportaremos será positiva y podrá ser de una magnitud

similar (2-6 bar) con bejiga inflable. A continuación se cierra el molde, se aplica la presión y se realiza el curado, en este caso 5 horas a 80° respetando las rampas de calentamiento/enfriamiento. Finalmente se aplica una capa de barniz con protección UV para evitar que se degrade por exposición a la luz solar.



Figura 5. Bastidor terminado.

CONCLUSIONES

El resultado del trabajo ha sido un bastidor un 30% más ligero que la media de los utilizados en la categoría a igual prestaciones, lo que junto a sus geometrías conllevará un manejo más ágil y una mayor relación potencia/peso.

De esta forma quedan cumplidas las expectativas fijadas al comenzar el proyecto en cuanto a reducción de peso y proceso de fabricación en sección única, logrando los objetivos fijados con éxito a falta de realizar las comparaciones en pista.

REFERENCIAS

- [1] Javier García de la Figal, Pedro A. Rodríguez Ramos. El cálculo de los materiales compuestos por elementos finitos. Mexico, ISPJAE.(2003).
- [2] A. Monsalve, B. Díaz, L. Venegas. Propuesta de una reparación sobre placas de fibra de carbono sometidas a impacto balístico. (2007).
- [3] Arias paz mecánica de motos 32ª edición. Editoriales dossat-2000, ISBN: 9788489656475 (2004).
- [4] Tony Foale. Motocicletas, comportamiento dinámico y diseño de chasis. ISBN 849332860X, 9788493328603 (2003).
- [5] Antonio V. Nadal Gisbert. Apuntes de ingeniería de materiales ``Diseño y caracterización de materiales metálicos y sus compuestos``. (2012).
- [6] Patxi Vergara. Modelado analisis y simulación de un chasis de motocicleta.(2013).
- [7] Giuseppe Polucci. *Dimensionamento di un telaio di motocicletta: Modello di simulazione e risultati di calcolo* Università degli studi di Roma la Sapienza, (2005).

Influencia del agente de entrecruzamiento utilizado para el tratamiento de tejidos de algodón

E. Bou-Belda, M. Bonet-Aracil, P. Monllor, I. Montava

*Departamento de Ingeniería Textil y Papelera
Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universidad Politécnica de Valencia
Plaza Ferrandiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoy (Alicante)
e-mail: maboar@txp.upv.es*

RESUMEN

Los agentes de entrecruzamiento se emplean para el tratamiento de tejidos compuestos de fibras celulósicas con el objeto de paliar el arrugado y encogimiento que sufren durante su uso. En el presente trabajo se estudia la posibilidad de utilizar dos tipos de agentes de entrecruzamiento de distinta naturaleza, un ácido policarboxílico y una resina dimetilolhidroxietilenurea modificada, como agentes de ligante entre el tejido celulósico y partículas de pequeño tamaño. Esto es posible si el tejido presenta grupos carboxilo libres, objeto de estudio en este trabajo por el método azul de metileno.

INTRODUCCIÓN

Las fibras celulósicas se caracterizan por presentar entre otras propiedades buen comportamiento al uso generando confort. Sin embargo, durante el uso y el mantenimiento, tienen el inconveniente de no presentar estabilidad dimensional y tener poca capacidad de recuperación a la arruga [1]. Estas propiedades no son deseadas por el usuario final, pudiéndose paliar con la aplicación de agentes de entrecruzamiento [2-3]. Hasta el momento, el producto más extendido es la dimetildihidroxietilenurea (DMDHEU) cuyo principal inconveniente radica en la liberación de formaldehído, producto que ha creado discordia al ser considerado en algunos foros como un agente potencialmente cancerígeno [4].

Actualmente se estudia el desarrollo de productos que permitan obtener los mismos resultados pero que sean más respetuosos medioambientalmente y desde el punto de vista de la salud humana mediante compuestos libres de formaldehído [4, 5]. Los ácidos policarboxílicos están adquiriendo gran importancia en este ámbito, obteniendo buenos resultados y permitiendo dotar al tejido de otras propiedades además del tratamiento fácil cuidado [6-8].

En el presente trabajo se estudian los grupos carboxílicos libres presentes en un tejido de algodón tratado con dos agentes de entrecruzamiento, una resina dimetilolhidroxietilenurea modificada (con bajo contenido de formaldehído) y un ácido policarboxílico. El estudio de la presencia de grupos carboxilo libres radica en la posibilidad de ligar otras partículas al tejido sin la necesidad de utilizar resinas y pudiendo de este modo obtener un tejido con doble valor añadido en un único tratamiento.

FASE EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizan como agentes de entrecruzamiento el ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (BTCA) y Fixapret CL, suministrados por Aldrich Aldrich Chemical Co. y BASF Corporation, respectivamente. Como catalizadores de la reacción de reticulación, se utiliza hipofosfito sódico suministrado por Sigma Aldrich y cloruro de magnesio ($MgCl_2$), suministrado por BASF Corporation.

El sustrato empleado ha sido un tejido blanqueado de algodón 100% de 210 g/m² y estructura Jacquard-raso. Con una densidad de 35 hilos/cm en dirección urdimbre y 20 hilos/cm en dirección trama.

Tratamiento del tejido

La aplicación de los baños de los agentes de entrecruzamiento y productos auxiliares sobre los sustratos textiles se ha realizado mediante impregnación empleando un foulard horizontal de 40 cm (2608 TEPA) a la presión de 1,5 Kg/cm y a una velocidad de 2 m/min. Posteriormente al tratamiento se precisa del secado a 85°C para eliminar humedad y posteriormente se realiza el curado a 160 °C durante 2 minutos.

En la tabla 1 se muestra el procedimiento de entrecruzamiento llevado a cabo en cada uno de los tratamientos utilizando agentes de reticulación de distinta naturaleza.

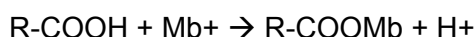
Tabla 1. Procedimiento y formulación para cada uno de los tratamientos

Agentes de entrecruzamiento	Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico Fixapret CL
Catalizador	Hipofosfito sódico (NaH_2PO_2) Cloruro de magnesio ($MgCl_2$)
Concentración agente (g/L)	80,60,40,20
Concentración catalizador (g/L)	40,30,20,10 (NaH_2PO_2) 16,12,8,4 ($MgCl_2$)

Hay que tener en cuenta que para el tratamiento del tejido de algodón con BTCA, se utilizó NaH_2PO_2 como catalizador, en cambio se empleó $MgCl_2$ para el tratamiento con Fixapret CL.

Método azul de metileno

Para la determinación de los grupos carboxilo libres presentes en el tejido de algodón tratado, se ha utilizado el método azul de metileno descrito por Davidson, basado en un intercambio de iones esquematizado en la siguiente reacción:



Donde Mb^+ es el catión de azul de metileno.

Esta reacción depende de la concentración de azul de metileno, del pH y de otros cationes eventualmente presentes en la solución que pueden entrar en competición con los cationes de azul de metileno. El pH final es necesario para obtener una neutralización completa de los grupos hidroxilo, así como para evitar las interacciones debidas a posibles grupos carbonilo, debe estar alrededor de 8. Es pues indispensable utilizar una solución tampón, lo que inevitablemente comporta la presencia de cationes suplementarios que pueden entrar en competición, como se ha comentado, con los del azul de metileno. No obstante, la afinidad de los cationes del colorante por los carboxilos celulósicos es mayor que la de muchos otros cationes (por ejemplo el sodio). En todo caso el efecto puede ser evitado realizando un lavado previo del tejido con ácido clorhídrico.

Para obtener el resultado de la absorbancia de todas las muestras, tanto las problema como las patrón, se ha utilizado un espectrofotómetro modelo Genesys 10 UV de la casa Thermo Scientific. El cálculo del contenido de grupos carboxilo expresado en milimoles por 100 g de tejido, se realiza mediante la siguiente ecuación (1):

$$\text{Grupos carboxilo} = \frac{(c - c') \cdot 0,05 \cdot 100}{p} \quad (1)$$

Donde c es la concentración inicial de azul de metileno y c' después de la reacción, 0,05 son los litros de solución de azul de metileno añadidos, p peso de la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han analizado 8 muestras de algodón tratado con distintas formulaciones, en las cuales se han utilizado 2 tipos de agente de entrecruzamiento con sus respectivos catalizadores y distintas concentraciones en cada uno de ellos, tal y como se indica en la tabla 1.

En la figura 1 se muestra la evolución de los grupos carboxilo libres presente en el tejido, según la concentración de agente utilizado.

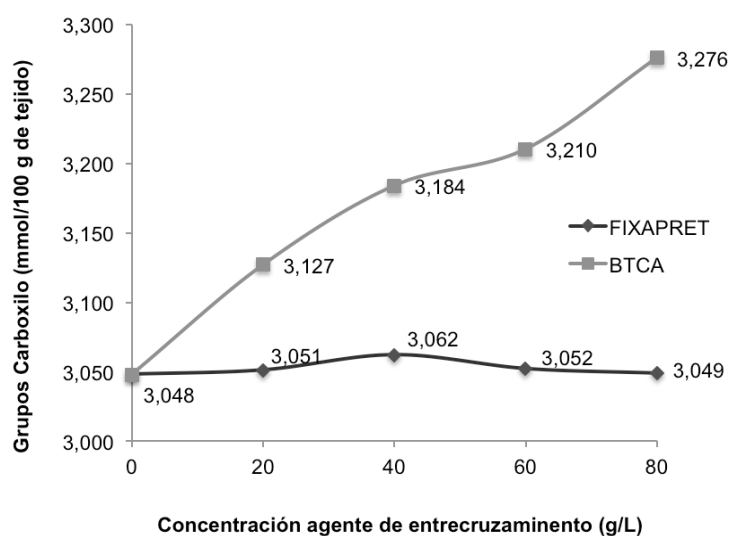


Figura 1. Grupos carboxilo (mmol/100 g de tejido) según agente de entrecruzamiento y formulación utilizada.

A simple vista se observa que a mayor concentración del agente de entrecruzamiento BTCA, es mayor la cantidad de grupos carboxilo libres presentes en el tejido. Por lo contrario, los resultados obtenidos de los tejidos tratados con Fixapret y su correspondiente catalizador, no muestran un incremento de grupos carboxilo libres sobre el tejido, no habiendo diferencia entre el resultado del tejido sin tratar, 3,048 mmol/100 g de tejido, y el tejido tratado con Fixapret utilizando la mayor concentración de agente, obteniendo prácticamente el mismo resultado, 3,049. Este resultado no varía significativamente al modificar la concentración de Fixapret.

CONCLUSIONES

En este trabajo se han estudiado dos agentes de entrecruzamiento de distinta naturaleza, ácido policarboxílico (BTCA) y una resina n-metilólica con bajo contenido en ácido formaldehído (Fixapret, CL), para el tratamiento de un tejido de algodón. Los tejidos tratados con distintas formulaciones, en las cuales se varía la concentración del agente de entrecruzamiento y el catalizador, fueron ensayados por el método azul de metileno con el que se obtiene la cantidad de grupos carboxilo libres que presenta el tejido. Los resultados mostraron que los tejidos tratados con Fixapret CL y $MgCl_2$ no presentan grupos carboxilo libres mostrando solo los grupos propios de la celulosa, ya que el resultado no varía después del tratamiento con este agente. En cambio, en el caso del tejido tratado con BTCA si que presenta una relación totalmente proporcional entre la concentración de agente utilizada y la cantidad de grupos carboxilo libres presentes en el tejido. Con lo que el tratamiento con BTCA permitiría aportar un doble valor añadido al tejido de algodón, al poder utilizar los grupos carboxilos libres como medio de enlace entre micro y nano partículas y el tejido, permitiendo funcionalizar el tejido según la naturaleza de la partícula.

REFERENCIAS

- [1] Hapter, R.J., Durable Press Cotton Goods. Merrow Monographs, ed. J.G. Cook. New Orleans (1971).
- [2] Dehabadi, V.A., H.-J. Buschmann, J.S. Gutmann, Durable press finishing of cotton fabrics: An overview. *Textile research journal*, 83(18), 1974-1995 (2013).
- [3] Andrews, B., J.M. Simoneaux, and R.J. Harper, Formaldehyde release and cellulose crosslinking with N-methylol agents: A delicate balance. *Die Angewandte makromolekulare Chemie*, 115(1), 115-129 (1983).
- [4] Ibrahim, N., et al., Eco-friendly durable press finishing of cellulose containing fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(12), 2243-2253 (2002).
- [5] Hashem, M., et al., An eco-friendly–novel approach for attaining wrinkle–free/soft-hand cotton fabric. *Carbohydrate polymers*, 78(4)690-703 (2009).
- [6] Martel, B., Weltrowski, M., Ruffin, D., & Morcellet, M. Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: study of the process parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(7), 1449-1456 (2002).
- [7] Kang, I. S., Yang, C. Q., Wei, W., & Lickfield, G. C. Mechanical strength of durable press finished cotton fabrics part I: effects of acid degradation and crosslinking of cellulose by polycarboxylic acids. *Textile Research Journal*, 68(11), 865-870 (1998).
- [8] Xu, W., & Li, Y. Cotton fabric strength loss from treatment with polycarboxylic acids for durable press performance. *Textile Research Journal*, 70(11), 957-961 (2000).

Determinación de grupos carboxilo libres sobre tejido de algodón tratado con quitosano

E. Bou, M. Bonet, P. Monllor, P. Díaz

Departamento de Ingeniería Textil y Papelera

Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universitat Politècnica de València

Plaza Ferrandiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoy (Alicante)

e-mail: maboar@txp.upv.es

RESUMEN

En el presente trabajo se compara el grado de reacción entre la celulosa de un tejido de algodón y diferentes tipos de quitosano empleando distintas concentraciones de cada uno de ellos en el tratamiento por impregnación. Para ello se sigue el método descrito por Davidson, basado en el intercambio iónico del colorante azul de metileno y los grupos carboxilo libres de la celulosa, de este modo se determina la cantidad de grupos carboxilo libres que presenta el tejido, los cuales no han reaccionado con el quitosano empleado en el tratamiento.

INTRODUCCIÓN

El quitosano es un tipo de poliaminosacárido natural, sintetizado a partir de la desacetilación completa de la quitina, por lo que se consigue un material totalmente soluble en medio ácido acuoso [1]. A continuación se presenta la reacción química de desacetilación de la quitina para obtener el quitosano.

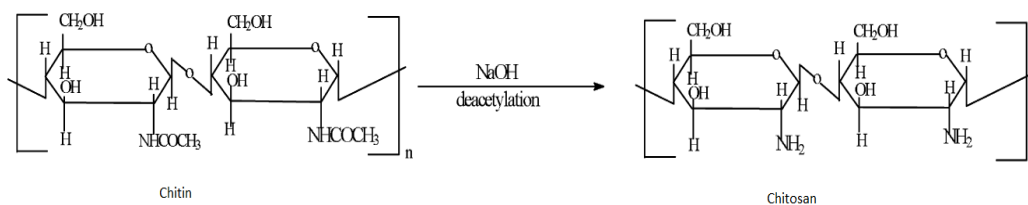


Figura 1. Desacetilación de la quitina para obtener el quitosano [1]

La presencia de grupos amino en la cadena polimérica del quitosano es la razón de porque éste se ha convertido en uno de los materiales más versátiles que se estudian desde hace ya algún tiempo. Esto se debe a la posibilidad de realizar una amplia variedad de modificaciones, tales como las reacciones de anclaje de enzimas, reacciones de injerto, obtención de películas entrecruzadas, etc., resaltando la aplicación del quitosano en el campo textil como mordiente en el proceso de tintura [2-4], acabados antibacterianos [5, 6], entre otras aplicaciones.

En el presente trabajo se estudia la influencia del tipo de quitosano utilizado, así como distintas concentraciones en la formulación del baño de aplicación, sobre la cantidad de grupos carboxilo libres presentes en el tejido de algodón después del tratamiento mediante el método azul de metileno. De esta manera se puede determinar la eficacia de reacción entre el algodón y los distintos quitosanos ensayados.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Para llevar a cabo el estudio se ha utilizado un tejido de algodón 100%, blanqueado industrialmente, de 210 g/m² de gramaje y estructura de sarga.

El tratamiento se ha realizado empleando tres tipos de quitosano, de bajo (XL) y medio peso molecular (XM) y un quitosano obtenido únicamente a partir de la cáscara de gambas (XS), todos ellos suministrados por Aldrich. Para la preparación del quitosano ha sido necesario el uso de ácido acético glacial (98% de riqueza) suministrado por Akralab.

Tratamiento tejido de algodón

Se prepararon 2 baños de aplicación utilizando distinta concentración para cada uno de los quitosanos estudiados, 5 y 15 g/L. Para disolver el quitosano fue necesaria una disolución en medio ácido, por lo que se añadieron 6 ml de ácido acético. El tratamiento de todas las muestras se realizó por impregnación utilizando un fulard vertical, obteniendo un pick-up de entre 75-80%. Posteriormente al tratamiento, el tejido fue secado a 80°C y curado a 140°C durante 3 minutos en una estufa de aire forzado.

Determinación de grupos carboxilo libres

Para la determinación de los grupos carboxilo libres presentes en los distintos tejidos de algodón, tratados y sin tratar, se ha seguido el método descrito por Davidson [ref], empleando como indicador el colorante azul de metileno (figura 2).

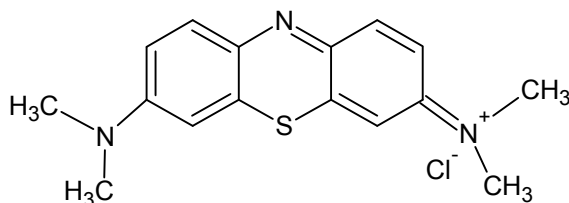


Figure 2. Estructura química del azul de metileno

Este método se basa en el intercambio iónico entre el catión del azul de metileno y los grupos carboxilo libres de algodón. A partir de este resultado se determina el grado de reacción que se ha producido entre el algodón y el quitosano, ya que al obtener una menor cantidad de grupos carboxilo libres resultante del ensayo, significa que el quitosano ha reaccionado con los grupos carboxilo propios de la celulosa por lo que hay una menor cantidad de grupos carboxilo libres capaces de reaccionar con el catión del colorante azul de metileno. En la figura 3 se muestra la reacción de la celulosa (I), ésta misma después de ser blanqueada (II) y tras el tratamiento con el quitosano (III) [6].

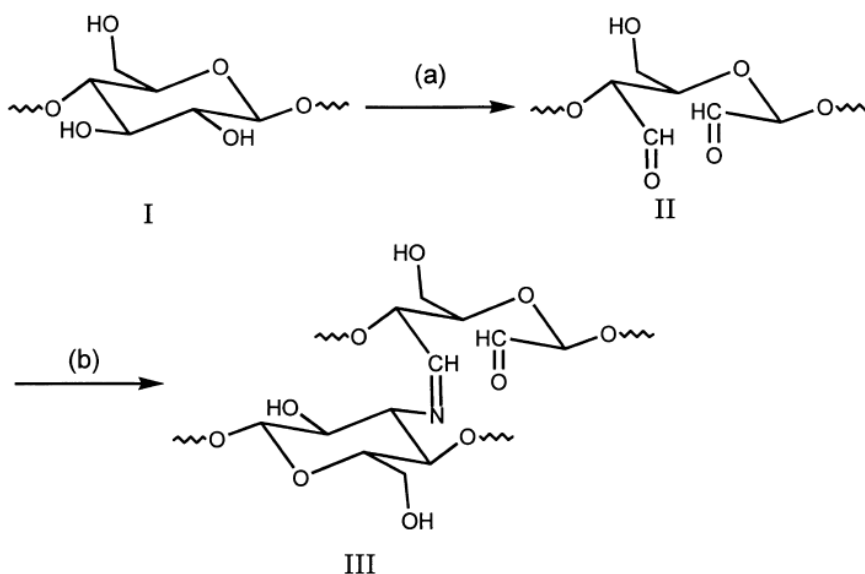


Figura 3. Reacción química del proceso de blanqueado de la celulosa y el tratamiento de ésta con el quitosano [6].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 4 se muestra la gráfica de los resultados obtenidos, quedando representados los grupos carboxilo libres del tejido sin tratar y de todos los tejidos de algodón tratados utilizando distintas formulaciones. De este modo se puede estudiar la eficacia del tratamiento al comparar los resultados de cada uno de las muestras tratadas respecto la muestra sin tratar.

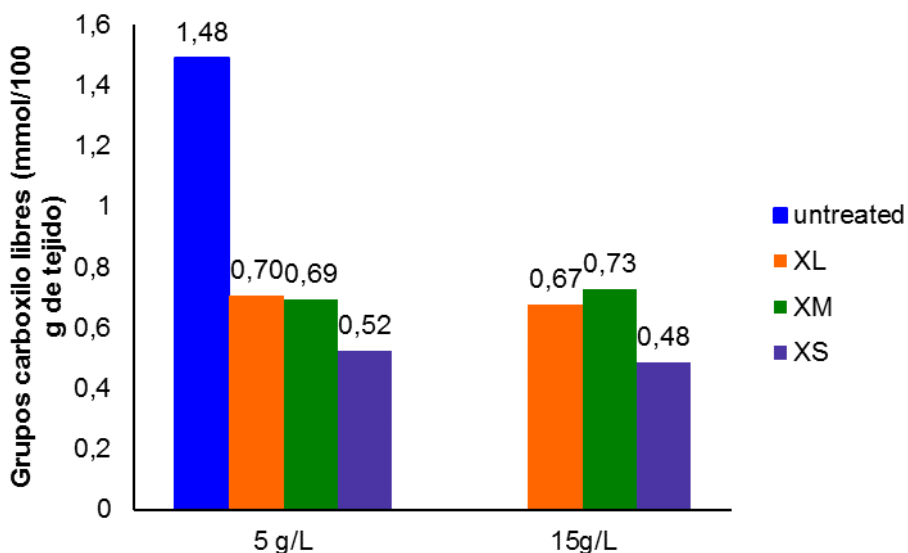


Figura 4. Representación gráfica de los grupos carboxilo libres del tejido sin tratar y tratado con distintos quitosanos empleando 5 y 15 g/L en el baño de aplicación.

A simple vista se observa que el tejido que mayor cantidad de grupos carboxilo libres presenta es el tejido de algodón sin tratar. Este resultado disminuye significativamente al tratar el sustrato textil con quitosano, independientemente de la formulación utilizada. Al centrar la atención en el tipo de quitosano empleado, se observa que es el quitosano XS el que menor cantidad de grupos carboxilo libres obtiene, mostrando los tejidos tratados con los quitosanos XL y XM resultados similares. De estos resultados se corrobora la reacción de la celulosa del algodón con cada uno de los quitosanos empleados, siendo el quitosano XS el que presenta mayor grado de reacción consigue. Por lo contrario, si se comparan los resultados de las muestras tratadas a distintas concentraciones en cada uno de los quitosanos ensayados no se obtienen diferencias significativas, con lo que al emplear una mayor concentración de quitosano no se obtiene una mayor eficacia del tratamiento, ya que no se logra un mayor grado de reacción entre la celulosa y el quitosano.

CONCLUSIONES

Con este estudio se obtiene un método por el que valorar el grado de reacción en los grupos amino del quitosano y los grupos carboxilo propios de la celulosa oxidada producto del blanqueamiento del tejido de algodón. En cuanto los resultados obtenidos se verifica que en todos los tratamientos con quitosano se obtiene un menor número de grupos carboxilo libres, al comparar con los grupos que posee el algodón sin tratar, ya que es el quitosano el que ha reaccionado con estos grupos, quedando por lo tanto un menor número de grupos carboxilo capaces con reaccionar con el catión del colorante azul de metileno. De los resultados extraídos de este ensayo se concluye que es el quitosano XS, obtenido a partir de las cáscaras de las gambas, el que consigue un mayor grado de reacción con la celulosa del tejido de algodón. Por otro lado, no se observan diferencias significativas al emplear una mayor o menor concentración de quitosano, con lo que no hay una relación entre la cantidad de quitosano empleado con la cantidad de quitosano fijado al tejido.

REFERENCIAS

- [1] Ravi Kumar, M. N. V. *Reactive and Functional Polymers*, 46:1, 1-27 (2000).
- [2] Liping, G., & Weiguo, C. *Silk Monthly*, 1, 009 (1999).
- [3] Kampeerappun, P., Phattarittigul, T., Jitrong, S., & Kullachod, D. *Chiang Mai J. Sci*, 38, 95-104 (2010).
- [4] Li, F., Liu, L. *Journal of Textile Research*, 8, 016 (2011).
- [5] Zhang, Z., Chen, L., Ji, J., Huang, Y., & Chen, D. *Textile Research Journal*, 73:12, 1103-1106 (2003).
- [6] Liu, X. D., Nishi, N., Tokura, S., & Sakairi, N.. *Carbohydrate Polymers*, 44:3, 233-238 (2001).

Modificación superficial de la fibra de alpaca

E. Bou-Belda, I. Montava, M. Bonet, P. Díaz

*Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: evbobel@upv.es*

RESUMEN

La fibra de alpaca, al igual que la lana, presenta escamas en su superficie siendo éstas la principal causante del fieltro y el encogimiento que se produce cuando un artículo textil compuesto por éstas fibras se somete a agitación, lo que dificulta su uso y mantenimiento. Para obtener prendas de lana inencogibles existen diversos acabados centrados en tratar dichas escamas, por el contrario éste tipo de tratamientos se basan en productos no respetuosos con el medio ambiente. En el presente trabajo se comparan dos tratamientos inencogibles para la fibra de alpaca, empleando productos de distinta naturaleza.

INTRODUCCIÓN

La fibra de alpaca es una fibra inusualmente tenaz, lo que conlleva a ser una de las fibras naturales mejor valoradas en el mercado textil. Como inconveniente, al igual que la lana, presenta escamas en la superficie de la fibra lo que produce cierta dificultad en su mantenimiento, como es el fieltro y encogimiento de la prenda si se la somete a agitación y humedad. Este comportamiento hace que este tipo de prendas no sean lavables a máquina y precisen de tratamientos de acabado para conseguir un fácil cuidado que evite el fieltro y por tanto el encogimiento.

Como se ha comentado anteriormente el fieltro de este tipo de fibras es debido en mayor medida a las escamas que posee la fibra en su superficie. El fieltro se define como el enmarañamiento progresivo de una masa de fibras al ser sometidas a agitación en presencia de agua, lo que provoca una disminución del área del tejido (encogimiento) aumento del grosor, de la densidad superficial (masa por unidad de área) y de la rigidez. En la figura 1 se muestra una fotografía de la fibra de lana donde se pueden ver las escamas que presenta en su superficie. Hay que tener en cuenta que dependiendo de la calidad de la alpaca y las condiciones en las que vive la oveja o la alpaca, las escamas son más o menos salientes sobre la superficie de la fibra.

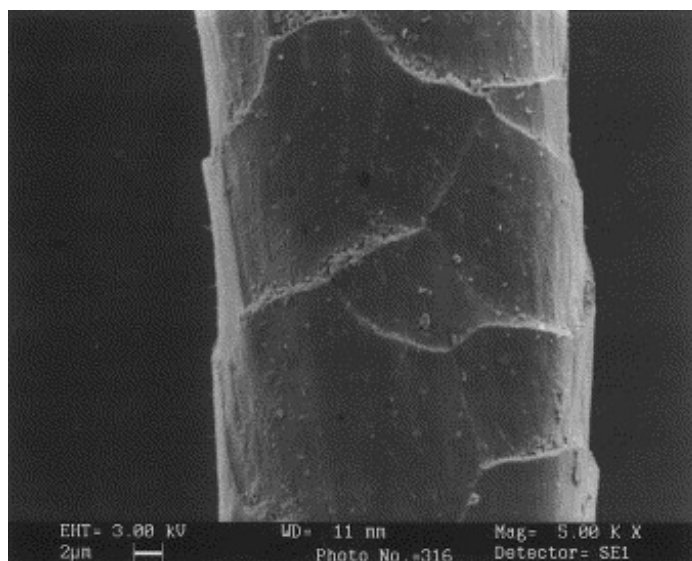


Figura 1. Imagen SEM de un fibra de lana [1].

Desde los años 90, donde se empezó a incrementar el uso de las lavadoras y secadoras, han sido muchos los estudios realizados para conseguir una prenda de lana inencogible, en las que su objeto es tratar la lana para eliminar o tapar las escamas.

Primeramente se llevó a cabo un tratamiento basado en dos etapas. La primera etapa implicaba un pre-tratamiento oxidativo utilizando una cloración o ácido permosulfúrico. Posteriormente la materia era recubierta por un polímero, de este modo se conseguía degradar y tapar las escamas logrando un tratamiento inencogible.

A partir de este momento se han desarrollado sistemas a la continua que han mejorado el proceso, pero actualmente las preocupaciones respecto a este tipo de acabado radican en la búsqueda de alternativas a los pretratamientos de cloración y a los polímeros de resistencia al encogimiento que contienen cloro.

Dado que la alpaca presenta el mismo problema que la lana, el presente estudio se centra en la comparación de dos tratamientos inencogibles utilizando dos compuestos de distinta naturaleza, un proceso oxidativo mediante la cloración y un tratamiento con un producto comercial libre de cloro, el Lavapern. La valoración de cada tratamiento se realiza visualizando y caracterizando la fibra tratada utilizando el microscopio electrónico de barrido.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Los dos tratamientos se llevaron a cabo sobre un hilo de alpaca de dos cabos, en cada uno de los tratamientos se utilizó el Lanaperm VPO suministrado por Arcrhoma y para el tratamiento oxidativo se utilizó un humectante no iónico, acetato sódico, ácido acético y Basolan DC como agente oxidativo basado en un compuesto de cloro de la casa comercial Basf.

Tratamiento inencogible

Ambos tratamientos se han realizado mediante agotamiento. En la tabla 1 queda descrito la formulación y procedimiento seguido en cada uno de los tratamientos realizados utilizando como materia 2 g de hilo de alpaca.

Tabla 1. Tratamientos realizados.

	Tratamiento basado en cloro	Tratamiento libre de cloro
Productos y cantidad	Humectante: 1%spf Acetato sódico 1 g/L Ácido acético: 0,5 g/L Basolan DC: 5 %spf	Lavaperm VPO: 5 %spf
R/b	1:40	1:20
pH	3,5	4,5
Temperatura	25°C	25°C
Tiempo	60 min	30 min

Caracterización de la fibra de alpaca

Para valorar la eficacia de cada uno de los tratamientos realizados, las muestras se caracterizan con el microscopio electrónico de barrido PHENOM (FEI Company). Las muestras fueron recubiertas previamente al análisis mediante el Sputter Coater EMITECH mod. SC7620 (Quorum Technologies Ltd.).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM antes y después de cada uno de los tratamientos, utilizando un agente basado en cloro y otro libre de este compuesto.

En la figura 2a) se observan las escamas que presenta la fibra de alpaca en su superficie, las cuales van a ser sometidas a los dos tratamientos realizados. En la figura 2b) se presenta la imagen de la fibra una vez ha sido tratada utilizando un proceso oxidativo con un agente clorado. Al observar la superficie de estas fibras, se verifica que con este tipo de tratamiento se degradan las escamas eliminándose por completo consiguiendo un acabado de fácil cuidado para la alpaca.

Por el contrario al realizar el tratamiento con un agente libre de cloro, Lavaperm VPO, no se consiguen eliminar las escamas si no que parece que éstas son recubiertas por un polímero. De este último tratamiento se precisa un mayor número de ensayos con los cuales valorar el encogimiento de la materia textil para comprobar su eficacia como tratamiento inencogible para la fibra de alpaca.

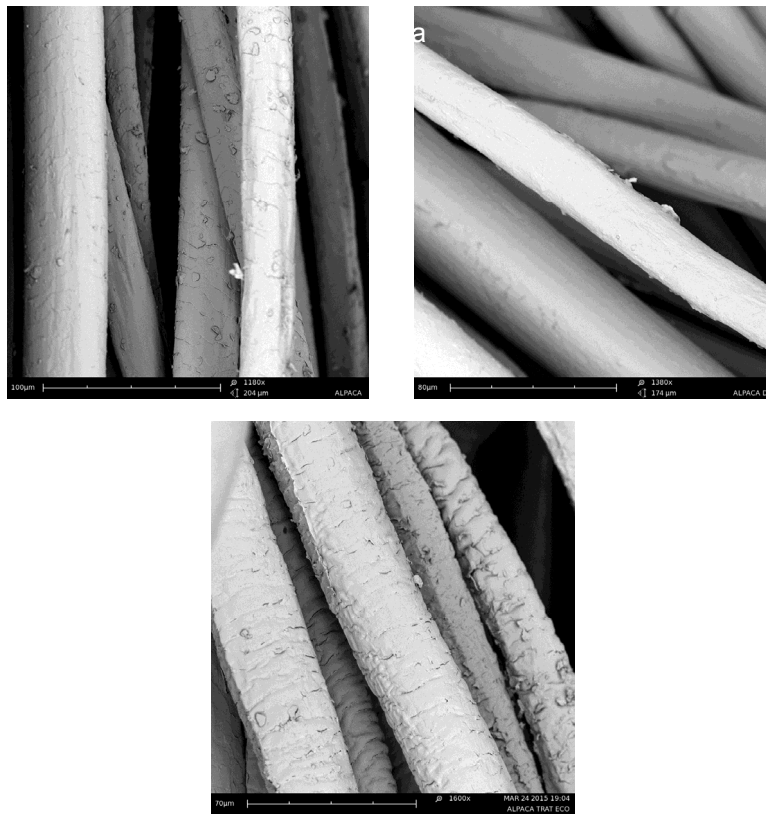


Figura 2. Imágenes SEM. a) Alpaca sin tratar, b) Alpaca tratada con un agente clorado y c) Alpaca tratada con un agente libre de cloro.

CONCLUSIONES

Mediante el presente estudio y con la ayuda del microscopio electrónico de barrido podemos verificar que con ambos tratamientos la alpaca sufre una modificación de su estructura superficial. El tratamiento clorado consigue eliminar las escamas superficiales de la fibra, mientras que en el tratamiento libre de cloro se observa una modificación de las mismas.

Ambos tratamientos presuponen una mejora en el comportamiento al fieltro, pero se precisa de la consecución de ensayos específicos que corroboren la consecución de un acabado fácil cuidado.

REFERENCIAS

- [1] Kan, C. W., Chan, K., Yuen, C. W. M., & Miao, M. H. Journal of Materials Processing Technology, 83:1, 180-184 (1998).
- [2] Canal, C. Estudio de las propiedades superficiales y del post-suavizado de tejidos de lana y poliamida 6 tratados con plasma. Tesis doctoral UPC (2007).

Influencia del proceso de descrudado en la modificación del color de fibras de posidonia

A. Moreno, E. Bou, P. Díaz, I. Montava, P. Monllor

Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València

Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)

e-mail: maboar@txp.upv.es

RESUMEN

Son diversos los trabajos centrados en posibles aplicaciones de residuos de algas Posidonia en diversos campos. El objeto de este trabajo es el tratamiento de dichas algas con el fin de mejorar el color y eliminar las posibles impurezas que puedan impedir el posterior tratamiento para el desarrollo de nuevos materiales o artículos. Para ello se realizan y comparan distintas formulaciones utilizando diferentes concentraciones de NaOH. La valoración del tratamiento se realiza determinando la diferencia de color de las muestras antes y después de descruar con el uso del espectrofotómetro de reflexión.

INTRODUCCIÓN

La Posidonia Oceánica, también llamadas bolas de Neptuno, es un alga que se encuentra en el Mar Mediterráneo formando extensas praderas generalmente entre la superficie y los 30-40 m de profundidad dependiendo de la transparencia de las aguas [1, 2]. Estas praderas están consideradas como gran protectoras del medio acuático, sin embargo cuando llegan a plena línea de playa, se convierten en un residuo el cual tiene que ser eliminado para mantener las playas limpias para los usuarios, lo que conlleva un gran gasto y esfuerzo para las empresas o administraciones encargadas.

Consecuentemente a este hecho, la Posidonia ha sido objeto de estudio en varios estudios cuyo objeto es la reutilización de este material para diversas aplicaciones en distintos ámbitos [2,3,4], como es el desarrollo de materiales biodegradables [3, 4] obteniendo buenos resultados. Sin embargo su uso queda limitado, estéticamente hablando, por el tono marrón que presentan estas algas.

El objeto de este estudio es mejorar el aspecto de estas fibras mediante el proceso utilizado convencionalmente en la industria textil, el descruado. Este tratamiento se precisa en las fibras naturales para la eliminación de impurezas no deseadas las cuales puedan dificultar el procesamiento de las mismas. En el presente trabajo se comparan los resultados del espectrofotómetro, en términos de reflectancia y diferencia de color, de dos tratamientos de descruado empleando distintas concentraciones de NaOH, 4 y 8 ml/L. De esta forma se valora la posibilidad de mejorar el aspecto de la alga con el fin de que sea más atractiva para su uso en distintas aplicaciones.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Para realizar el estudio se ha utilizado alga de Posidonia desmenuzada con las manos, con la finalidad de obtener una fibra algo más larga que cuando se trituran las bolas de Posidonia, para un mejor manejo de esta en los tratamientos a realizar.

Para llevar a cabo el proceso de descrudado de la fibra de Posidonia es necesario utilizar los siguientes materiales y reactivos químicos:

- Agua destilada
- Alga, fibra de Posidonia
- Hidróxido Sódico (NaOH), 40° Be (360 g/kg 500g/l) Sodium Hydroxide pellets PA-ACS-ISO, M.=40,00; suministrado por Panreac Quimica SA.
- Leophen ® RA, humectante rápido, suministrado por BASF, The Chemical Company.
- Kieralon ® CD, UN 3265, tensioactivo, suministrado por BASF, The Chemical Company.

Tratamiento de descrudado

Se han llevado a cabo dos procesos de descrudado sobre las fibras de Posidonia, en la tabla 1 se describe la formulación y el procedimiento seguido en cada uno de los tratamientos cuya diferencia radica en la concentración de NaOH utilizada, los cuales diferenciamos con la referencia A y B, 8 y 4 g/L respectivamente. Ambos tratamientos se han realizado sobre 100 g de alga.

Tabla 2. Formulación y procedimiento del descrudado

	Descrudado A	Descrudado B
Relación de baño (R/b)		1/40
NaOH (ml/L)	8	4
Humectante (ml/L)		1
Tensioactivo (ml/L)		1
Temperatura (°C)		100
Duración (min)		120

Estudio de la diferencia de color

Con el objeto de poder determinar y valorar las posibles diferencias de color ocasionadas por ambos tratamientos de descrudado, se ha utilizado un espectrofotómetro de reflexión MINOLTA CM-3600d. La geometría instrumental es d/65 10°, con exclusión del componente especular. El área de observación es de 25,4 mm de diámetro, con la energía UV incluida. Se compara el espectro de reflectancia en el UV visible y las coordenadas cromáticas (L*, a*, b*) de espacio de color CIELAB. La diferencia de color de las algas descrudadas respecto a la alga sin tratar fue obtenida de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\text{Diferencia de color } (\Delta E) = \sqrt{((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)}$$

Donde $\Delta L = L^*$ sin tinter – L^* tintada; $\Delta a^* = a^*$ sin tinter – a^* tintada; $\Delta b^* = b^*$ sin tinter – b^* tintada; “ L^* ” describe la luminosidad, “ a^* ” medida de matices rojo-verde, “ b^* ” medida de matices azul-amarillo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra una gráfica en la que se representan los espectros de reflectancia en el UV visible entre un rango de 400 a 700 nm de la alga antes y después de ambos tratamientos de descrudado utilizando 4 y 8 ml/L de NaOH.

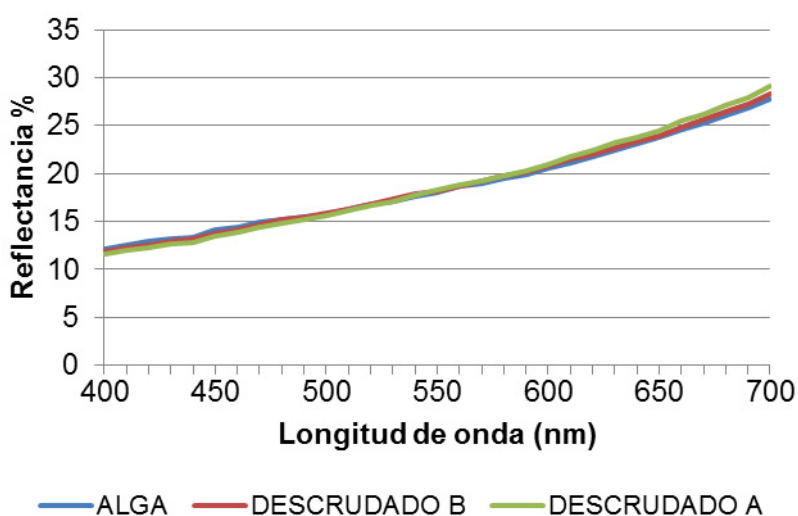


Figura 1. Espectro de reflectancia en el UV visible de las algas antes y después de ambos tratamientos de descrudado.

A simple vista no se observa una diferencia significativa tanto si se comparan ambos tratamientos al utilizar distintas concentraciones de NaOH, como si se comparan los espectros de las muestras descrudadas respecto al espectro de las algas sin descrudar.

Con el fin de obtener un valor el cual determine y cuantifique la diferencia de color entre las muestras analizadas, se calcula el valor ΔE a partir de las coordenadas cromáticas en el espacio de color CIELAB. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 2. Coordenadas cromáticas y diferencia de color de las algas ensayadas.

	L^*	a^*	b^*	ΔE
Alga sin tratar	50	4	9	
Descrudado A	50	4	11	1,66
Descrudado B	50	4	10	0,89

Tal y como se observa en el espectro de reflectancia, las muestras no presentan diferencias de color significativas, siendo las algas que han sido descrudadas

utilizando mayor concentración de NaOH la que mayor diferencia de color presenta respecto las algas sin descrudar, obteniendo un valor de 1,66.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que el descrudado no mejora significativamente el aspecto de las algas de Posidonia, obteniendo la mayor diferencia de color de 1,66 en la muestra tratada con la mayor concentración de NaOH, 8 g/L. En cambio el análisis de las muestras mediante espectrofotómetro no permite verificar la eliminación de posibles impurezas depositadas sobre las algas, por lo que se tendrá que recurrir a técnicas microscópicas.

REFERENCIAS

- [1] Lizaso, J. L. S., & Esplá, A. A. R. Estudio de la pradera de Posidonia oceanica (L.) Delile de la reserva marina de Tabarca (Alicante): fenología y producción primaria. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante (1994).
- [2] Latorre, M. Environmental impact of brine disposal on Posidonia seagrasses. Desalination, 182:1, 517-524 (2005).
- [3] Ferrero, B., Fombuena, V., Fenollar, O., Boronat, T., & Balart, R. Development of natural fiber reinforced plastics (NFRP) based on biobased polyethylene and waste fibers from Posidonia oceanica seaweed. Polymer Composites (2014)
- [4] Ferrero, B., Boronat, T., Moriana, R., Fenollar, O., & Balart, R. Green composites based on wheat gluten matrix and posidonia oceanica waste fibers as reinforcements. Polymer Composites, 34:10, 1663-1669 (2013).

Posibilidades del uso de prototipos en educación sanitaria

J. Oltra, E. Rayón, J. López-Martínez, S. Ferrándiz

*Instituto de Tecnología de Materiales, Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales,
Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: jorolmo1@gmail.es*

RESUMEN

Con impresoras tridimensionales se pueden obtener piezas con una tercera dimensión a partir del modelo en 3D del objeto que se quiere conseguir, que gracias a un software especial, se divide en capas que posteriormente se irán imprimiendo de distintas formas dependiendo de la tecnología. Se estudia la posibilidad de incorporar dicha tecnología para reproducir piezas destinadas a la educación sanitaria con el fin de facilitar la obtención de las mismas y alargar el tiempo de uso. En este caso, se buscan soluciones para el modelo que simula la inyección entre vertebras de la columna.

INTRODUCCIÓN

Para introducir el tema, cabe destacar, como la medicina ha ido sufriendo cambios a lo largo del tiempo, puesto que, tanto el modelo ideal de médico, como la tecnología, han ido variando considerablemente en dependencia de como la sociedad se ha ido estructurando en cada época. Sin embargo, su propósito no ha cambiado, sino que mantiene la esencia básica, es decir, curar y prevenir enfermedades asumiendo una actitud hacia las personas, y más concretamente, hacia su cuerpo y la valoración de su salud.

De ahí, la necesidad de lograr que los estudiantes conozcan desde el inicio de su carrera profesional en la que se van a formar, los principios y conceptos necesarios para la práctica, de modo que, salgan lo mejor preparados posibles.

Para ello, actualmente, con el fin de que los estudiantes de medicina puedan ensayar aquellos procedimientos, que tendrán que poner en práctica después con pacientes reales, se desarrollan modelos lo más parecidos posibles a la anatomía humana con el fin de que los alumnos puedan simular casos reales sin ningún tipo de riesgo y salgan preparados para una profesión tan importante como es la medicina.

EL USO DE LAS SIMULACIONES EN EDUCACIÓN MÉDICA

En los últimos años, y de forma progresiva, se ha generalizado el uso de las simulaciones en la formación de los médicos y de otros profesionales de las ciencias de la salud. Tanto es así, que se reconoce actualmente como una ayuda fundamental para asegurar el aprendizaje tanto del estudiante, como del médico, de forma que se mejore la seguridad del paciente y se evite cualquier error a la hora de la práctica.

Pues esta nueva tecnología permite repetir el entrenamiento tantas veces como sea necesario y de ese modo acortar el tiempo de aprendizaje mejorando las habilidades

del profesional, dando al alumno la posibilidad de recibir un feed-back en tiempo real de profesores y compañeros.

Estas ventajas ya se conocían en los años 60, puesto que las simulaciones ya se habían utilizados en otros campos, y fue por ello, que a finales de dicha época, un ingeniero y un físico de la Universidad de California, plantearon el desarrollo del primer maniquí médico para enseñar la reanimación cardiopulmonar con ventilación boca-boca conocido como “Sim One”, pero no se llegó a comercializar. Figura 1.

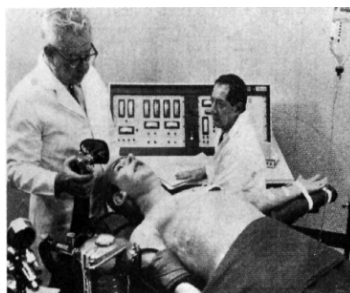


Figura 1. Sim One - Abrahamson y Denson

Y no fue hasta a mediados de los 80, con el maniquí Stanford CASE, de la mano de unos investigadores de Stanford y Florida, cuando se comercializo el primer modelo. Actualmente, se encuentran todo tipo de modelos, como son para el aprendizaje de examen físico, de procedimientos generales y de procedimientos especializados, es decir, son simuladores mecánicos, de plástico o sintéticos, para practicar habilidades clínicas como puedan ser las punciones venosas, técnicas de inyección, cateterismo urinario, etc. Figura 2.



Figura 2. Modelos de simulación

Este progreso en la enseñanza, ha conducido a surgimiento tanto de casas comerciales dedicadas a la venta de estos modelos, como a asociaciones dedicadas a este campo como pueda ser la Society in Europe for Simulation Applied to Medicine. [1]

CASO DE ESTUDIO

El caso que se va estudiar consiste en una punción intervertebral, donde el médico introduce una aguja entre dos apófisis espinosas atravesando el ligamento ínterespinoso perpendicularmente a la piel de la línea media, alcanzándose el espacio subaracnoideo como se muestra a continuación. Figura 3.

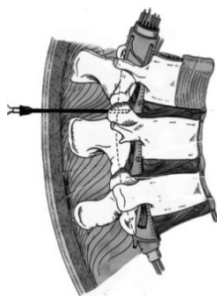


Figura 3. Punción intervertebral

Uno de los patrones que se está utilizando actualmente para la simulación dicho procedimiento, consiste en un modelo de tres vértebras sujetas por un soporte y a su vez recubierto por látex en forma de bloque. En el interior de las vértebras, el modelo posee un tubo que simularía la parte interior de las vértebras o duramadre. El objetivo es que los estudiantes de medicina puedan practicar y simular de la forma más realista posible, como se introduce la aguja a través del látex que tendría un tacto parecido a la carne, y entre las dos vértebras acceder al interior del tubo que posee en el interior.

A continuación se muestra el modelo, donde se puede ver claramente las tres vértebras en la parte superior sujetas por lo que sería una especie de soporte, y con el tubo en su interior atravesando todo el modelo. Figura 4.



Figura 4. Modelo de simulación de inyección

Para ver con mejor detalle dichas vértebras. Figura 5.



Figura 5. Modelo de simulación con más detalle

EXPERIMENTAL

El problema que se tiene en el simulador que se ha mencionado en el anterior apartado, reside en que tras la repetición de la práctica del procedimiento de la punción, tanto el látex, como el tubo que atraviesa el modelo, se ven deteriorados por el continua inserción de la aguja a través de ellos, dejando finalmente el simulador sin

utilidad y debiendo adquirir uno nuevo para poder seguir con la enseñanza. A partir del modelo, se ha elaborado una aproximación del soporte y vertebras, con sus respectivos huecos, y poder imprimirlo después, utilizando la tecnología de prototipado. Figura 6.

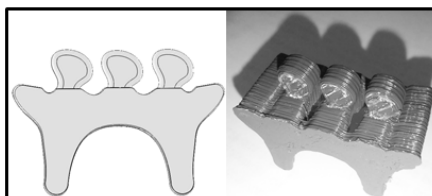


Figura 6. Modelado 3D y prototipado

Obtenida la pieza, se ha realizado una colada en dos fases, con la intención de que se pueda extraer la parte superior, manteniendo en todo momento la parte inferior de tal modo, que la reutilización de este modelo se base solamente en la colada de la parte superior cuando esta se desgaste. Figura 7.

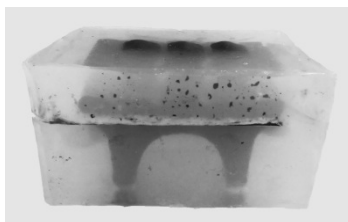


Figura 7. Modelo terminado.

OBSERVACIONES

Se ha observado que la parte superior no ofrece resistencia, y su extracción no requiere de un gran esfuerzo. En cuanto a la sustitución de tubo, tras la limpieza adecuada del orificio, tampoco supone un problema, por lo que por el momento el modelo cumple con las expectativas que se tenían de él.

Sin embargo, se requiere seguir trabajando y mejorarlo en la medida de lo posible.

REFERENCIAS

- [1] Society in Europe for Simulation Applied to Medicine, Disponible en: <http://www.sesam-web.org> (2015).
- [2] Limbs & Thin, Global Distributors, Bringing Skills Training to Life, Disponible en: <http://www.limbsandthings.com> (2015).
- [3] 3B Scientific, Disponible en: www.3bscientific.es (2015).
- [4] Medical Simulator, Innovación en Educación, Disponible en: www.medical-simulator.com (2015).
- [5] Fundación, Educación Médica, Disponible en: www.educacionmedica.net (2015).
- [6] Neuro Anatomía, Disponible en: <http://neuroanatomia.info/> (2015).

Estudio térmico de diferentes sistemas encapsulantes de aceites esenciales

M. Ferrándiz⁽¹⁾, L. Capablanca⁽²⁾, M. Bonet⁽²⁾, E. Franco⁽¹⁾, D. García⁽³⁾

(1) *Grupo de Investigación en Biotecnología (Grupo BIO)*
Instituto Tecnológico Textil (AITEX),
Plaza Emilio Sala 1, Alcoi (Alicante)
e-mail: mferrandiz@aitex.es

(2) *Grupo de Investigación en la Industria Textil (GIITEX)*
Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: lucafra@aaa.upv.es

(3) *Instituto de Tecnología de Materiales (ITM)*
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: dagarsa@dimm.upv.es

RESUMEN

El comportamiento térmico de las materias activas a encapsular y de los materiales de membrana ha de ser considerado a la hora de optimizar procesos de encapsulación y procesos posteriores de secado. El hecho de emplear temperaturas superiores a las máximas aceptadas por cada material puede provocar un deterioro de las microcápsulas o un desprendimiento prematuro de la materia activa, que para el caso de aceites esenciales se produce mayoritariamente por volatilización.

INTRODUCCIÓN

Muchas y muy variadas son las técnicas de aplicación de microcápsulas. La selección de la técnica, el material de la membrana y el principio activo a encapsular, dependerán de la aplicación final del producto, considerando su estabilidad química y física, concentración, tamaño y forma de la partícula deseada, mecanismo de liberación, propiedades químicas de las membranas, su degradabilidad, compatibilidad, etc. [1,2].

Los procesos de obtención de microcápsulas pueden clasificarse atendiendo a la naturaleza del proceso en *procesos físicos o mecánicos* como el spray-drying, extrusión, goteo (dropping), lecho fluidizado, etc; *procesos físico-químicos* como coacervación simple o compleja, atrapamiento por liposomas, gelificación iónica, etc; y en procesos químicos, polimerización interfacial, polimerización in-situ, radicalaria, inclusión molecular en ciclodextrinas, métodos sol-gel, etc. [1,3, 4] En función de cada uno de los procesos de encapsulación a utilizar será necesario optimizar una serie de variables inherentes al propio proceso de formación de las microcápsulas o a procesos posteriores como es el caso de procesos de secado, siempre considerando la naturaleza de la materia activa a encapsular y del material utilizado como membrana.

En la presente investigación, se pretende realizar un estudio térmico mediante termogravimetría a las microcápsulas obtenidas por tres procedimientos distintos de

encapsulación: secado por pulverización (spray-drying), co-extrusión/gelificación externa y polimerización interfacial, al objeto de conocer las temperaturas de trabajo en cada una de ellas. Los resultados obtenidos forman parte del proyecto AGROBIOTEX.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Encapsulación de aceites esenciales

En el presente proyecto se utilizan tres técnicas de encapsulación distintas. El aceite esencial utilizado es de salvia (Esencias Lozano, España). Como materiales de membrana se emplean goma arábica en el proceso de spray-drying; poliurea en la polimerización interfacial y alginato en la co-extrusión/gelificación. Todos ellos suministrados por Sigma Aldrich, España.

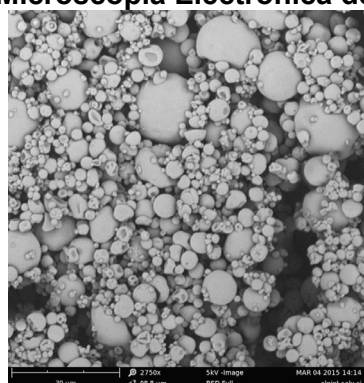
Una vez obtenidas las microcápsulas, éstas se han caracterizado por microscopía electrónica de barrido (SEM), caso de las microcápsulas obtenidas por spray-drying y polimerización interfacial, y por microscopía óptica, caso de las microcápsulas de co-extrusión/gelificación externa.

Análisis termogravimétrico (TGA)

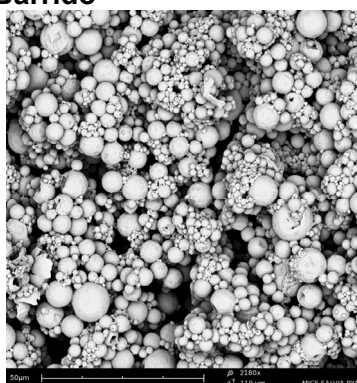
El estudio de la estabilidad térmica del material a altas temperaturas se ha llevado a cabo con una termobalanza. Los registros TGA se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de módulos de análisis térmico integrables de la serie STAR e-2000. El horno empleado en este equipo es de tipo horizontal. Los crisoles portamuestras utilizados son de óxido de aluminio de 70 μ l. El programa térmico empleado se ha situado entre 30 y 600°C a 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

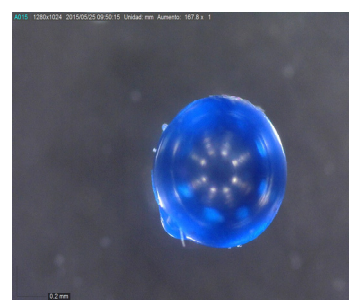
Microscopía Electrónica de Barrido



Spray-Drying



Polimerización interfacial



Co-extrusión/gelificación

Figura 1. Microcápsulas obtenidas por distintas técnicas de encapsulación

Se observan diferencias en cuanto al tamaño de las microcápsulas obtenidas en función del proceso utilizado. La técnica de spray-drying produce partículas de menores tamaños, seguido de la polimerización y de la co-extrusión/gelificación que se obtienen microcápsulas de hasta 400µm.

Todas las microcápsulas presentan formas esféricas en cuyo interior se encuentra la materia activa, aceite esencial de salvia.

Análisis termogravimétrico (TGA)

En la figura 2 se comparan los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico del aceite esencial de salvia, la membrana utilizada en casa caso y las microcápsulas obtenidas.

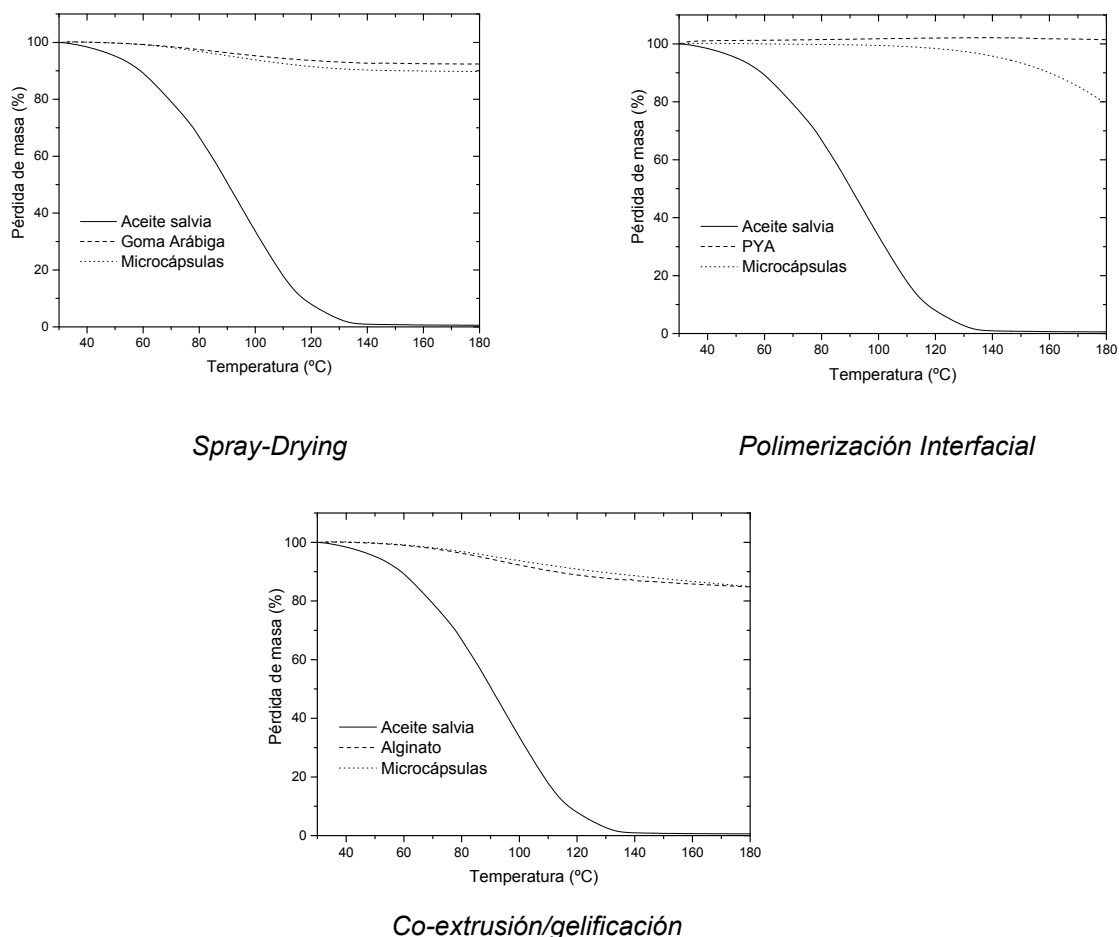


Figura 2. Análisis termogravimétrico

En las tres representaciones gráficas se observa que la degradación térmica del aceite esencial de salvia se produce a temperaturas de 130°C; por lo que se puede concluir que para el caso de la microencapsulación mediante spray-drying la temperatura de entrada utilizada, 110°C, es correcta. A esta temperatura el aceite no se ve afectado.

Para el caso de la microencapsulación mediante polimerización interfacial y co-extrusión, se emplean procesos posteriores de secado a 60°C, concluyendo de igual modo que esta temperatura no afecta a la estabilidad del aceite.

En la encapsulación mediante spray-drying, se observa tanto para las microcápsulas como para la membrana, pérdida de masa alrededor de 80-100°C, debida a la evaporación del agua exterior de las microcápsulas, humedad exterior.

En la polimerización interfacial, no se observa pérdida de masa para el caso de las microcápsulas pero si para la membrana utilizada (poliurea), a partir de 120°C, esta pérdida se debe a la evaporación del agua presente en el interior de las microcápsulas.

En la co-extrusión/gelificación externa se observa pérdida de masa tanto para la membrana, alginato, como para las microcápsulas, debida a la evaporación de agua exterior de las microcápsulas, 100°C. Estas microcápsulas también poseen agua en su interior, por lo que la pérdida de masa por evaporación de esta humedad interior se producirá a temperaturas superiores a 100°C, tal y como ocurría para el caso de las microcápsulas obtenidas por polimerización interfacial.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el estudio permiten en primer lugar conocer el comportamiento térmico tanto del aceite esencial, como de membranas y microcápsulas, para de este modo considerar las temperaturas de trabajo de cada uno de los procesos a la hora de aplicar las microcápsulas sobre sustratos textiles. Y en segundo lugar, corroborar que las temperaturas empleadas en cada uno de los procesos de encapsulación han sido las adecuadas y que tanto las microcápsulas como el aceite esencial encapsulado no se han visto afectados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al IVACE (Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional por la financiación del presente proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Boh B., Sumiga B., Microencapsulation technology and its applications in building construction materials. *RMZ- Materials and Geoenvironment*, 55 (3), 329-344 (2008).
- [2] Rodrigues S.N., Fernandes I., Martins I.M., Mata Vera G., Barreiro F., Rodrigues A.E., Microencapsulation of limonene for textile application. *Industrial & engineering chemistry research*, 47, 4142-4147 (2008).
- [3] Yáñez J., Salazar J.A., Chaires L., Jiménez J., Márquez M., Ramos E.G., Aplicaciones biotecnológicas de la microencapsulación. *Avance y Perspectiva*, 21, 313-319 (2002).
- [4] Gouin S., Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trend in Food Science & Technology*, 15 (7-8), 330-347 (2004).

Estudio de la absorción acústica de un no tejido con capas resistivas de tejido de microfibra

M.P. Segura, M. Bonet⁽¹⁾, J.G. Segura⁽²⁾, I. Montava⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Textil y Papelera

Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universidad Politécnica de Valencia

Paseo del Viaducto, 1 03801 Alcoy (Alicante)

(2) Departamento de Mecánica de los Medios Continuos y Teoría de Estructuras

Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universidad Politécnica de Valencia

Paseo del Viaducto, 1 03801 Alcoy (Alicante)

RESUMEN

Los tejidos a base de microfibras se emplean en gran cantidad de usos como prendas técnicas y deportivas, o limpieza. Por otro lado, las lanas minerales ampliamente utilizadas en construcción como elementos absorbentes de sonido están siendo reemplazadas por otros materiales como la guata de poliéster. Se ha combinado una guata de poliéster no acústica con un tejido de microfibra para conseguir un producto económico, manejable, y ligero con un alto coeficiente de absorción sonora en las frecuencias de la zona del ruido de interferencia verbal.

INTRODUCCIÓN

El uso de los espacios arquitectónicos define la necesidad de confort acústico, recogido en la legislación [1]. La necesidad de mejora de la calidad sonora necesaria para permitir la inteligibilidad del habla aconseja el acondicionamiento acústico de locales como salas de conferencias, comedores, restaurantes, etc. Para ello es necesario el empleo de materiales que permitan la reducción de los tiempos de reverberación, y por tanto de los niveles sonoros. Para medir el nivel de ruido de interferencia verbal se emplea [2] la media aritmética de los niveles de presión sonora en las bandas de octava en las frecuencias conversacionales de 500, 1.000, 2.000 y 4.000 Hz. Existen distintos tipos de materiales empleados para acondicionamiento acústico. Entre ellos, los absorbentes porosos o fibrosos, entre los que se considera la guata de poliéster [3,4].

Debido a la necesidad de protección de los materiales fibrosos, por necesidades de limpieza, de resistencia mecánica, para evitar que desprendan partículas, o por motivos estéticos, se recurre al recubrimiento de los mismos mediante velos acústicamente transparentes, paneles ligeros o láminas micro-perforadas flexibles o no, de varios materiales. Si la capa porosa no puede vibrar, la resistencia del material de recubrimiento se suma a la impedancia del absorbente poroso. Si la cubierta puede vibrar, el efecto del movimiento de su masa puede ser significativo. En estos casos, se pueden formar sistemas resonadores. Este efecto es estudiado por Chevillotte (2012) [5].

En este caso se ha empleado un tejido de microfibra para recubrir el material fibroso. Existe documentación acerca del uso de tejidos de microfibras en [6] absorción acústica, que describe la adecuación del empleo de hilados a base de filamentos muy

finos con mayor superficie de contacto con el aire que permiten una mayor disipación de energía sonora.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Como no tejido se emplea guata de poliéster Todotherm STD-21/160 de Todofil Baneta S.A. Rubí Industrial. Posee una densidad de 160 g/m² y un grosor aproximado de 15mm. Como capa resistiva se emplea un tejido de microfibra de calada con ligamento de diagonales fabricado en poliéster y poliamida 80/20.

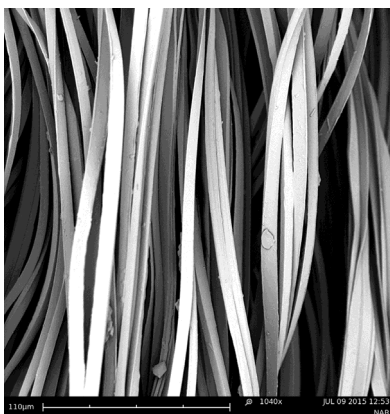


Figura 1. Vista del tejido de microfibra.

Las combinaciones ensayadas son:

- a) Una capa de no tejido.
- b) Una capa de tejido y una capa de no tejido, siendo la capa de tejido la más próxima a la fuente de sonido.
- c) Una capa de no tejido y una capa de tejido a ambos lados.

Ensayo en tubo de impedancia

Para realizar las mediciones del coeficiente de absorción de las distintas muestras se sigue el método que se describe en la Norma ISO 10534-2: Determinación del coeficiente de absorción acústica y de la impedancia acústica en tubos de impedancia, parte 2: Método de la función de transferencia. Los componentes del equipo cuyo esquema aparece en la figura 2 son:

- 1.- Muestra de material.
- 2.- Dos micrófonos G.R.A.S modelo40 AO.
- 3.- Sistema de adquisición de señal (NI-9233).
- 4.- PC.
- 5.- Fuente de sonido.

Para realizar el ensayo se coloca la muestra en uno de los extremos del tubo de impedancia, sin cámara de aire posterior. La muestra debe ajustarse bien al porta muestras sin ser comprimida indebidamente ni ajustada tan firmemente que quede abombada.

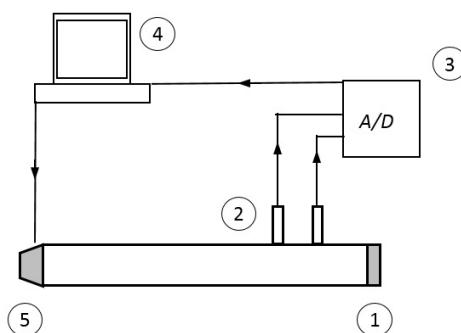


Figura 2. Esquema del equipo de medida.

Se generan ondas planas en el tubo mediante una fuente sonora y se miden las presiones en dos posiciones cercanas a la muestra. Empleando una función de Matlab diseñada a tal efecto, se determina la función de transferencia acústica compleja de las señales en los dos micrófonos, que se usa en este caso para calcular el coeficiente de absorción para incidencia normal a partir del coeficiente de reflexión.

El coeficiente de reflexión se determina mediante la siguiente ecuación:

$$r = \frac{H_{12} - H_i}{H_R - H_{12}} \cdot e^{2 \cdot j \cdot k_0 \cdot x_1}$$

Dónde:

- H_{12} es la función de transferencia compleja,
- H_R es la función de transferencia de la onda reflejada,
- k_0 es el número de onda complejo y x_1 es la distancia desde la muestra hasta la última posición del micrófono.

Y el coeficiente de absorción acústica para incidencia normal se determina con la ecuación:

$$\alpha = 1 - |r|^2$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como muestra la figura 3, la muestra de guata de 15 mm proporciona una absorción inferior a 0,4 en todas las frecuencias estudiadas. Este resultado es el esperado debido al tipo de guata (no acústica) y el pequeño grosor empleado.

Al añadir una capa de tejido de microfibras se obtiene una modificación significativa de la absorción produciéndose dos efectos:

- Por un lado aumenta el valor del coeficiente de absorción.
- Por otro lado se disminuye la frecuencia de máxima absorción.
- Además la curva ya no es plana, lo que indica que ha aumentado la selectividad de la absorción.

Al añadir una segunda capa de tejido, a pesar de que esta nueva capa se encuentra en contacto con la pared rígida, se modifica de nuevo la gráfica de absorción. En este caso:

- El valor del coeficiente de absorción máximo no varía, y la curva tiene una forma muy similar.
- Se disminuye de nuevo la frecuencia de máxima absorción.

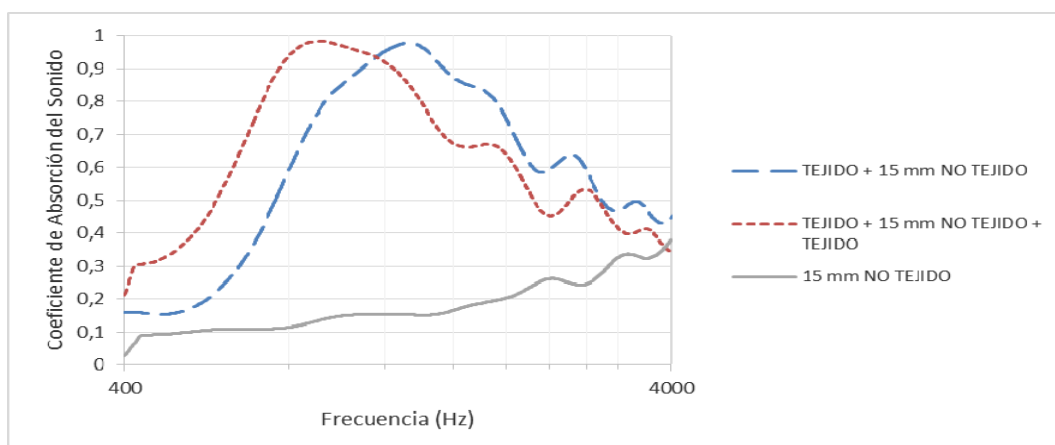


Figura 3. Coeficiente de absorción de sonido de las muestras ensayadas.

CONCLUSIONES

Al añadir una capa de tejido de microfibra se produce una modificación de la absorción del conjunto tela-guata. La causa puede ser que se forma un material compuesto tipo resonador de Helmholtz. En este tipo de resonador es de especial interés la zona del cuello que es la zona donde la velocidad es mayor y donde el efecto viscoso es más importante, y en este caso estaría formado por hilos de microfibra. Además, los hilos paralelos formarían unos poros en forma de rejilla, aumentando las pérdidas viscosas del conjunto. La selectividad en la absorción aumenta también al disminuir el tamaño de los poros de la capa resistiva. Al añadir la segunda capa se desplaza la curva hacia frecuencias algo más bajas, posiblemente por la vibración de las microfibras como “cuerdas”, ya que al estar en contacto con la pared rígida, no se espera absorción por fricción.

REFERENCIAS

- [1] Real Decreto 1371/2007, de 19 de octubre, por el que se aprueba el documento básico «DB-HR Protección frente al ruido» del Código Técnico de la Edificación y se modifica el Real Decreto 314/2006, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Código Técnico de la Edificación.
- [2] Real Decreto 286/2006, de 10 de marzo, sobre la protección de la salud y la seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición al ruido.
- [3] Narang PP. Material parameter selection in polyester fibre insulation for sound transmission and absorption. *Appl Acoust* 1995; 45: 335–358.
- [4] Garai M and Pompoli F. A simple empirical model of polyester fibre materials for acoustical applications. *Appl Acoust*; 66: 1383–1398. (2005).
- [5] Chevillotte F. Controlling sound absorption by an upstream resistive layer. *Applied Acoustics*. 73:56–60. (2012).
- [6] Y. Na et al. Sound Absorption Coefficients of Micro-fiber Fabrics. *Textile Research Journal* 77: 330-335. (2007).

Composite inteligente basado en SMA's aplicado a un brazo robótico

F.J. Tormo⁽¹⁾, J. Masiá⁽¹⁾, J.R Rufino⁽¹⁾, O. Fenollar⁽²⁾

(1) Grupo de Robótica y Mecatronica, Universitat Politècnica de València, Campus d'Alcoi

(2) Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales

Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)

e-mail: fratorg7@epsa.upv.es

RESUMEN

El presente trabajo describe el proceso de fabricación de un composite inteligente de bajo peso mediante cables de Ni-Ti embebidos, para su implementación en un brazo robótico.

INTRODUCCIÓN

Los composites inteligentes basados en SMA's a día de hoy están siendo motivo de investigación como recurso sustitutivo de los actuales y clásicos actuadores dentro del campo de la ingeniería, y por ende, en el de la robótica, como [1-12], gracias a su fácil desarrollo, cuando hablamos de composites inteligentes de matriz polimérica (resinas, PDMS, PVC, etc.), y procesado, todo esto gracias a la actual y accesible tecnología de las impresoras 3D, lo que crea un interesante y prometedor futuro a la hora de desarrollar nuevos dispositivos, estructuras robóticas, conceptos de locomoción [13-18], etc. Todo esto motivado por las deformaciones obtenidas, basadas en la contracción del núcleo, en nuestro caso una aleación níquel-titanio.

Dentro de la robótica, existe un campo, joven, que es el más interesado en estos avances, se le conoce como "soft robotics" o robótica blanda, esta rama se fundamenta mayoritariamente por evitar los actuadores clásicos (servomotores, motores de continua, etc.) para el movimientos de los robots y la utilización de materiales inteligentes para su locomoción, ya sean mediante polímeros con memoria de forma, aleaciones con memoria de forma, actuadores neumáticos, etc., el diseño de cuerpos ligeros basados en gomas que abarcan desde un cuadrúpedo a elementos de índole sanitaria ya sean prótesis, órtesis, herramientas de rehabilitación o elementos bioinspirados, por así decirlo, se intenta dejar de lado la robótica clásica, ya sea por ahorro energético debido a su ligereza o por fabricación gracias a las técnicas anteriormente comentadas.

Dados estos avances, los cuales posibilitan el desarrollo de nuevas herramientas, tecnologías y posibilidades de una mejora más que notable en la vida de ciertas personas, nacidas a partir la robótica, debemos actuar más como robotólogos que como ingenieros o científicos, analizar el origen, a quien se destina y crear la herramienta necesaria, en su justa medida.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Diseño y fabricación del composite

Como se ha comentado anteriormente, las posibilidades que nos ofrecen a la hora de desarrollar tanto un prototipo como un, en este caso, actuador o elemento funcional para robots en su total concepción, dada por las impresoras 3D, ha sido determinante para abordar este trabajo con expectativas y nuevas perspectivas.

El proceso de fabricación, más bien sencillo, ha partido del diseño en 3D del actuador (Figura 1) mediante un software CAD destinado a tal cometido para luego mediante una impresora 3D reproducir el modelo, este ha sido impreso en ABS, como alternativa al PLA utilizado en anteriores pruebas. La matriz está constituida por una resina de origen vegetal (Greenpoxy 56, de Sicomin), curada a temperatura ambiente durante 24 horas, para así obtener las propiedades mecánicas óptimas.

Tabla 1. Dimensiones del actuador

Tamaño del prototipo	163 mm x 14.50 mm x 20 mm
Tamaño de la matriz	93 mm x 18 mm x 3 mm
Espesor matriz	1 mm
Espesor núcleo	2 mm
Peso	18.8 gr
Numero de cables	1
Longitud	500 mm

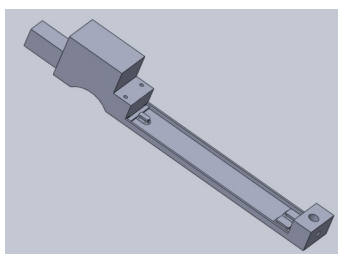


Figura 1. Diseño 3D del actuador

La distribución del cable en el interior de la matriz ha sido forzada con el objetivo de obtener una deformación orientada. El segundo objetivo de esta distribución forzada es la de proteger a la matriz del calor producido por el cable durante su deformación, siendo este suficiente como para que la integridad física de la matriz se vea afectada. Así que para que el contacto con la matriz sea el mínimo, se optó por la creación de dos pequeños alturas de 800 μm en los extremos para separar la base del cable y así también la resina poder trabajar como aislante térmico (Figura 2).

Tabla 2. Especificaciones del cable de Ni-Ti (Felixinol)

Diámetro	250 μm
Deformación	4%
Corriente recomendada	1,05 A
Resistencia	18,5 Ω/m

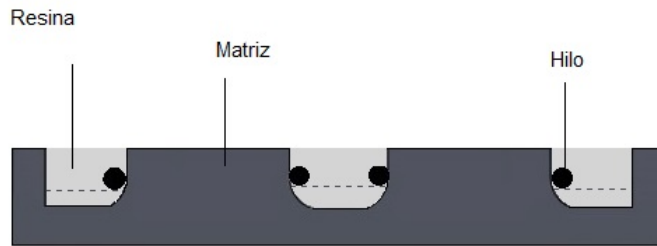


Figura 2. Estructura del composite

Metodología de activación

Para activar los SMA se requiere cambiar su temperatura interna hasta llegar al cambio de fase durante este cambio muchas de las propiedades físicas del material varían. Se intenta llevar a la fase de austenita lo antes posible para así evitar no linealidades y retardos por la histéresis.

Para este caso concreto se tiene que la mejor manera de activar el flexinol será haciendo pasar una corriente por su interior.

Para mejorar la distribución del calentamiento a causa de la resistencia del flexinol se aplicarán los pulsos generados desde la placa de prototipo Arduino Uno. Desde su salida de PWM amplificada, ya que aplicando pulsos cortos y no corriente continua se mejora la respuesta y vida del material. En esta ocasión se ha diseñado un interface con la herramienta LabView con la que podemos controlar el pulso emitido y su tiempo a On y a Off.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El resultado obtenido, con respecto a las anteriores pruebas, se ha de señalar que no se han conseguido las mismas deformaciones, debido a que la aleación Ni-Ti sufrió un bloqueo de la memoria de forma, motivada por espesor de la matriz y el material soporte (ABS, en las anteriores pruebas PLA, en las que se obtuvieron deformaciones de 30° aproximadamente). La función de aislante térmico para con el soporte funciona a la perfección, el soporte no vio su integridad física afectada, pero el dispositivo sufre de sobrecalentamiento.

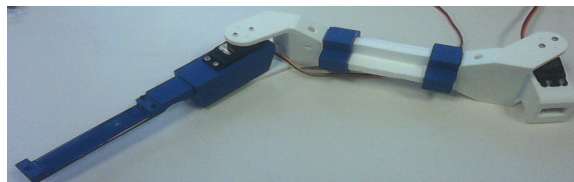


Figura 3. Estructura completa

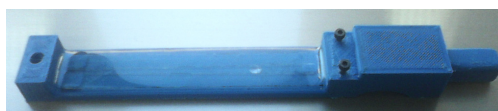


Figura 4. Actuador

CONCLUSIONES

Las resinas epoxi han dado resultados positivos en anteriores pruebas y en trabajos aquí referenciados, el obligado punto a abordar es el espesor de la matriz, ya que de este depende la función de aislante térmico y la obtención de un mecanismo de retorno que nos asegure mínimo un 90% de la recuperación total.

Con respecto a la funcionalidad dentro del campo de la robótica y en especial en el de la robótica blanda no admite discusión que los composites inteligentes tienen mucho que decir, primero por la fácil obtención de tales dispositivos, gracias a las impresoras 3D y luego al fácil acceso de las aleaciones de memoria de forma.

También ayuda el hecho de que la manipulación de este tipo de resinas no requiere de instalaciones avanzadas, con lo que se obtiene un proceso de fabricación que nos acerca a conceptos utilizados en el campo de la informática, tales como código abierto o software libre aplicados al hardware o en este caso a la robótica. Pudiendo con esto crear dispositivos a medida el mismo usuario sin pasar por terceros interesados y destinados a su uso real y necesario, fundamentando así la robotología.

REFERENCIAS

- [1] Jung B.-S., Kim M.-S., Kim Y.-M., Ahn S.-H. *Mat.-wiss. u.Werkstofftech.*, 41(5), 320 – 324 (2010).
- [2] Turner T.-L., Lach C.-L., Cano R.-J. *SPIE* 4333-60.
- [3] Wei Z.-G. et al. *Journal of Materials Processing Technology*, 69, 68-74.
- [4] Zhou G., Lloyd P. *Composites Science and Technology*, 69, 2034–2041 (2009).
- [5] Zheng Y.-J. et al. *Materials Science and Engineering A*, 390, 139–143 (2005).
- [6] Wei Z.-G., Sandström R., Miyazaki S. *Journal of Materials Science*, 33, 3743-3762 (1998).
- [7] Wei Z.-G., Sandström R., Miyazaki S. *Journal of Materials Science*, 33, 3763-3783 (1998).
- [8] Wang G., Shahinpoor M. *Smart Mater. Struct.*, 6 214–221, (1997).
- [9] Wang W. et al. *Composites Part B* 78 507e514 (2015).
- [10] Wang W., Bhandari B., Han M.-W., Ahn S.-H. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* Vol. 1, No. 2, 153-156
- [11] Wu R. et al. *Smart Mater. Struct.* 22 125007 (2013).
- [12] Kim J.-S. et al. *Journal of Mechanical Science and Technology* 27 (10) 3123~3129 (2013).
- [13] Smith C., Villanueva A., Joshi K., Tadesse Y., Priya S. *Smart Mater. Struct.*, 20, (2011).
- [14] Wang Z. et al. *Smart Mater. Struct.*, 17, 025039 (2008).
- [15] Kim H.-J. et al. *Smart Mater. Struct.*, 22, 014007 (2013).
- [16] Wang W. et al. *Bioinspir. Biomim.*, 9, 046006 (2014).
- [17] Wangi W., Leei J.-Y., Kimi J.-S., Leei K.-T., Kimi H.-S., Ahn S.-R. 13th International Conference on Control, Automation and Systems (ICCAS 2013) (2013).
- [18] Villanueva A. et al. *Bioinsp. Biomim.*, 6, 036004 (2011).

La investigación del *entrepreneurship*: análisis bibliométrico de la última década.

L. Pérez-Blanco⁽¹⁾, J. Millet-Roig⁽²⁾, P. Díaz-García⁽³⁾, P. Miró-Martínez⁽⁴⁾

(1) Instituto IDEAS Campus d'Alcoi, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: lupebla@ideas.upv.es

(2) Instituto Universitario de Aplicaciones de las Tecnologías Información y comunicaciones avanzadas, Universitat Politècnica de València
Camino de Vera, s/n, Valencia (Valencia)

(3) Dpto. de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)

(4) Dpto. de Est. e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)

RESUMEN

El emprendimiento se ha posicionado en el sistema educativo como competencia transversal en los estudios reglados, haciendo especial énfasis en el ámbito universitario, que es donde reside el talento tecnológico para la generación de *start ups*. Es interesante conocer qué papel juega el *entrepreneurship* en el ámbito de la investigación mediante una revisión bibliográfica en el tiempo, con la finalidad de observar si el énfasis que está teniendo en el ámbito educativo está promoviendo o no un nuevo campo de investigación, o si por el contrario, el *entrepreneurship* no es un concepto tan novedoso.

INTRODUCCIÓN

Conceptualización del *entrepreneurship* en el ámbito universitario.

Las universidades, como generadoras de nuevos conocimientos y desarrollos tecnológicos, se constituyen, o deben constituirse, como agentes de innovación y motor de crecimiento económico de sus entornos geográficos en cumplimiento de la denominada “tercera misión” de la universidad [1,4].

El *entrepreneurship* se ha posicionado al interior de las universidades como uno de los temas importantes, por considerar que la formación reglada no es suficiente para interactuar en el mundo actual; es necesario además, incorporar competencias transversales y ofrecer alternativas de vida para los futuros profesionales.

El emprendimiento es una gran promesa como área distinta de la investigación [2], en la que se espera la unión de otros investigadores eruditos en diferentes campos para lograr crear un cuerpo sistemático de información sobre emprendimiento y de esta forma mostrar a los escépticos que es posible la creación y posterior ensamble de un cuerpo de teoría al respecto [3].

Introducción a la bibliometría y elección de SCOPUS como fuente de análisis.

La bibliometría es una parte de la cienciometría que aplica métodos matemáticos y estadísticos a toda la literatura de carácter científico y a los autores que la producen, con el objetivo de estudiar y analizar la actividad científica. Para ello se ayuda de leyes bibliométricas, basadas en el comportamiento estadístico regular que a lo largo del tiempo han mostrado los diferentes elementos que forman parte de la Ciencia. Los instrumentos utilizados para medir los aspectos de este fenómeno social son los indicadores bibliométricos, medidas que proporcionan información sobre los resultados de la actividad científica en cualquiera de sus manifestaciones.

SCOPUS es la mayor base de datos de resúmenes hasta ahora vista en el mundo, con 20.500 publicaciones (85% de las cuales están indizadas con vocabulario controlado) procedentes de más de 5.000 editoriales internacionales. Con un acceso a más de 28 millones de resúmenes (desde 1966) y 5 años retrospectivos de referencias (llegando a alcanzar 10 años en 2005). Representa aproximadamente un 80% de las publicaciones internacionales revisadas por especialistas, permitiendo asegurar un contenido actualizado gracias a sus actualizaciones semanales.

METODOLOGÍA

Para realizar el análisis bibliométrico se toma como fuente la base de datos Scopus, con fecha 9 de junio de 2015, indicando en la ecuación de búsqueda la palabra '*entrepreneurship*', con la extracción de una serie de datos desde 1958 hasta la fecha de consulta, sobre los autores, asociaciones y países con más publicaciones sobre el tema, obteniendo un total de 18.723 resultados.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

La investigación en entrepreneurship a nivel mundial.

En la siguiente gráfica se puede observar que las investigaciones sobre este concepto experimentan un aumento desde 1980 y agudizándose de forma exponencial en los 90, lo que muestra el elevado interés por parte de los investigadores en el emprendimiento.

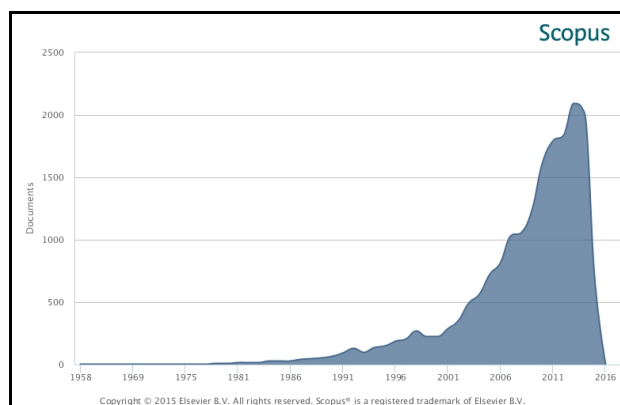


Figura 1. Evolución de las publicaciones a nivel mundial

Este estudio va a hacer alusión a la revisión de la última década, computando un total de 14.200 documentos, puesto que se evidencia que desde 2006 hasta la fecha, el número de publicaciones sobre emprendimiento se ha incrementado de forma significativa, pasando de 815 publicaciones en 2006 a 2091 en 2013 y 2020 en 2014. Señalar que en 2015 sí que disminuyó el número de publicaciones a 706.

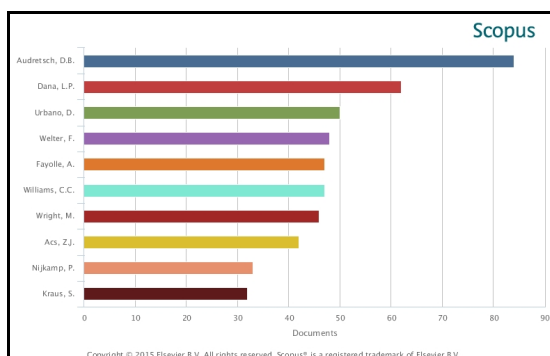


Figura 2. Publicaciones por autor

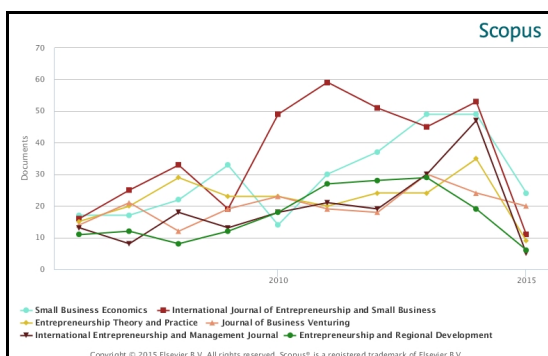


Figura 3. Evolución de las publicaciones

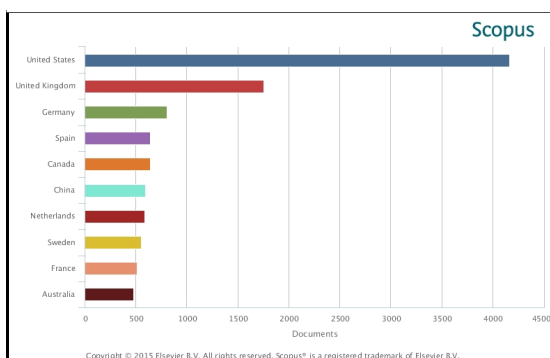


Figura 4. Número de publicaciones por países

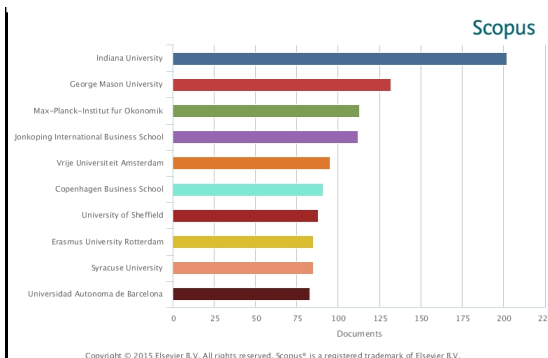


Figura 5. Entidades que más publican

El autor más destacado durante la última década, es Audretsch, D.B. con 84 publicaciones, seguido de Dana, L.P. con 62 publicaciones y Urbano, D. con 50 publicaciones.

Los 5 journals que más publicaciones tienen enfocadas al emprendimiento son:

- International Journal of Entrepreneurship and Small Business con 361 publicaciones
- Small Business Economics con 292 publicaciones,
- Entrepreneurship Theory and Practice con 222 publicaciones
- Journal of Business Venturing con 200 publicaciones
- International Entrepreneurship and Management Journal con 192 publicaciones
- Entrepreneurship and Regional Development con 170 publicaciones.

El país que más publica sobre emprendimiento es Estados Unidos, con un total de 4167 publicaciones, seguido del Reino Unido con un total de 1752 publicaciones, por lo que el idioma que predomina es el inglés. España ocupa el cuarto lugar con 645 publicaciones, por detrás de Alemania que cuenta con 806 publicaciones.

Las entidades que más publican son: Indiana University con 202 artículos, George Mason University con 132 artículos y Max-Planck-Institut fur Okonomik con 113 artículos. De entre las 10 primeras, sólo figura una universidad española, la Universidad Autónoma de Barcelona que ocupa el décimo lugar con 83 publicaciones.

El tipo de documento más utilizado en las publicaciones es el artículo en revistas indexadas con un 66,2% respecto al total (9402 artículos), seguido de las publicaciones de conferencias con un 12,6% (1788 documentos).

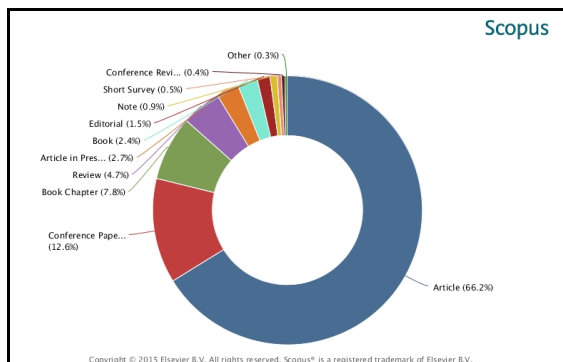


Figura 6. Tipo de publicaciones

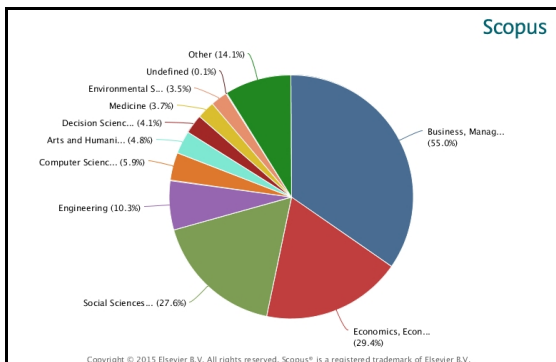


Figura 7. Áreas de publicación

Las áreas en las que más publicaciones se dan son: Negocios, Administración y Contabilidad con 7804 publicaciones, seguida del área de Economía, Econometría y Finanzas con 4171 publicaciones y Ciencias Sociales con 3915 artículos.

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que la investigación del *entrepreneurship* a nivel mundial experimenta un fuerte auge en el número de publicaciones relacionadas en la última década, destacando el idioma inglés en las mismas. El cuarto puesto que ocupa España en cuanto a número de publicaciones y el décimo lugar que ocupa una universidad española, indican que este campo de investigación está en pleno auge en nuestro país.

REFERENCIAS

- [1] Campos, E. B. (2007). La Tercera Misión de la Universidad: El reto de la Transferencia del conocimiento. *Revista madri+ d*, (41), 2.
- [2] Murphy, A. B. (1995). Economic Regionalization and Pacific Asia. *Geographical Review*, 127-140.
- [3] Shane, S., & Venkataraman, S. (2000). The promise of entrepreneurship as a field of research. *Academy of management review*, 25(1), 217-226.
- [4] COMISIÓN EUROPEA (2005b): El triángulo de la sociedad del conocimiento en Europa, Comunicación, 6 de abril, European Commission, Brussels

Control medioambiental para ciudades inteligentes mediante una red de sensores

M. Llorca, M. Gilabert, J. Masiá, J.R. Rufino

*Departamento de Informática de Sistemas y Computadores
e-mail: mllorca@upv.es*

*Universitat Politècnica de València, Campus d'Alcoi
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)*

RESUMEN

El control medioambiental, mediante la adquisición de datos con sensores, es esencial para detectar posibles problemas y poder actuar ante situaciones predecibles. Dentro del seno de la Cátedra Smart City, se pretende implantar una red de sensores en la ciudad de Alcoy, para implementar servicios de utilidad de forma pública y gratuita.

INTRODUCCIÓN

El concepto de ciudad inteligente comienza a conseguir un cierto interés, por el gran número de servicios que se pueden conseguir en beneficio de los ciudadanos. Es posible obtener datos de forma rápida, utilizando diferentes sensores. Se debe destacar la obtención de datos para la detección de gases, contaminación, posibles daños en estructuras, etc.

Los sensores se encuentran instalados en dispositivos, conectados en una red inalámbrica. Dichos dispositivos, cuentan con una autonomía de larga duración, que se consigue con paneles solares y los modos de bajo consumo. El trabajo realizado se centra en controlar diferentes sensores, para recolectar datos de interés y almacenarlos para su posterior explotación.

Al utilizar determinadas topologías en la configuración de la red, se consigue prevenir la pérdida de la información por problemas de visibilidad entre nodos y reducir la congestión en la transmisión de la información [1].

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Configuración de la red

Para la implementación de la red se ha utilizado el estándar IEEE 802.15.4, utilizando módulos XBee con antenas omnidireccionales. La comunicación se realiza en la banda de 2.4 GHz y se cuenta con doce canales de 5 MHz. Es importante controlar la potencia emitida por temas de salud en la implantación de este tipo de redes. Normalmente se toma como referencia 1mW. Conociendo dicha referencia, se pueden convertir los valores dBm en mW utilizando la siguiente fórmula:

$$mW = 10^{(\text{valor_dBm}/10)} \quad (1)$$

Topología

La topología en estrella ofrece muchas posibilidades, se pueden configurar nodos como intermediarios entre un emisor y el receptor. También es posible elegir un receptor dependiendo de la cobertura existente en cada momento, o almacenar la información en memoria para enviarla en momentos determinados. Utilizando este tipo de procedimientos se reduce la ocupación del punto de acceso, debida a las transmisiones de información [1], y si una línea de comunicación no se encuentra disponible se puede utilizar otra. Se han realizado pruebas de distancia en el edificio Ferrándiz del campus de Alcoy, tanto en el interior como en zonas externas. Con dichas pruebas se ha obtenido una distancia de unos 70 metros de cobertura, utilizando antenas omnidireccionales en zonas de exterior con visibilidad.

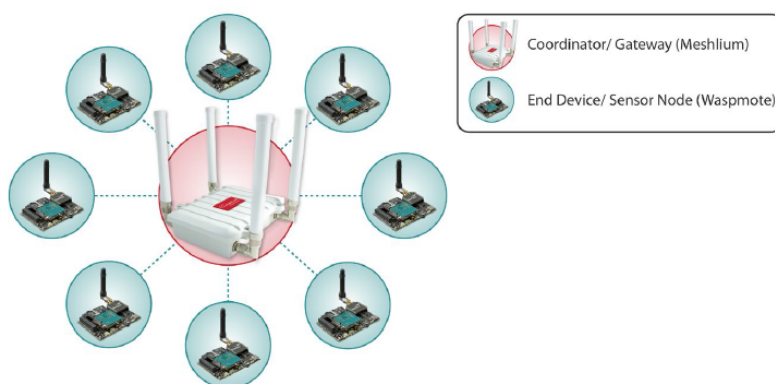


Figura 1. Topología en estrella de una red de sensores Libelium

Autonomía de los nodos

Al tratarse de dispositivos que pueden estar situados en lugares sin posibilidad de alimentación, el consumo es un factor muy importante para poder desplegar la red. Se hace uso de paneles solares para mantener la autonomía, y los modos de bajo consumo desactivan algunas partes de los dispositivos para que la batería pueda comenzar a recargarse. El bajo consumo de los nodos es uno de los factores más importantes para la sostenibilidad de una red de sensores [2].

Transmisión de información

La información que se transmite entre los nodos se envía encapsulada en el interior de paquetes o "frames". Dichos paquetes pueden ser encapsulados, para aumentar la seguridad de los datos enviados y asegurar su correcta recepción. Se utilizan claves de encriptación AES de 128 bits, para dificultar la obtención de los datos por dispositivos que no dispongan de la clave. Para mejorar el proceso de transmisión se han evaluado los canales disponibles, seleccionando el canal 0x17 por su menor saturación. Hay que tener precaución al utilizar protocolos de enrutamiento, para evitar problemas con los paquetes generados en la red IEEE 802.15.4 [3].

Toma y análisis de los datos

Se han utilizado diferentes sensores para obtener los datos de interés. Para su obtención se ha hecho uso de diferentes placas, que se encuentran disponibles para los dispositivos utilizados y se denominan Waspotes. Dependiendo de los sensores utilizados se ha mantenido un tiempo de muestreo diferente, debido al tiempo de

estabilización requerido. En la presentación de los resultados, también se han utilizado datos procedentes de la Generalitat Valenciana, concretamente de la Conselleria de Infraestructuras, Territorio y Medio Ambiente. Dichos datos aportan información adicional e interesante, sobre sensores no disponibles para los ensayos realizados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El sensor de radiación fotosintéticamente activa es interesante para controlar la eficiencia en zonas verdes o lugares con una determinada vegetación. Con dicho sensor se detecta la radiación PAR, que es la radiación acumulada por segundo y las unidades de medida son $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Para obtener datos de interés, se tiene que controlar la radiación acumulada por día (DLI) y sus unidades de medida son $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. La operación para convertir los valores de radiación PAR a valores DLI, en zonas de exterior, se puede observar en la siguiente ecuación:

$$\text{DLI} = \text{PAR} * 0.0864 \quad (2)$$

Se han realizado pruebas sometiendo al sensor a diferentes condiciones, para comprobar la radiación recibida. Los resultados se pueden observar en la siguiente figura:

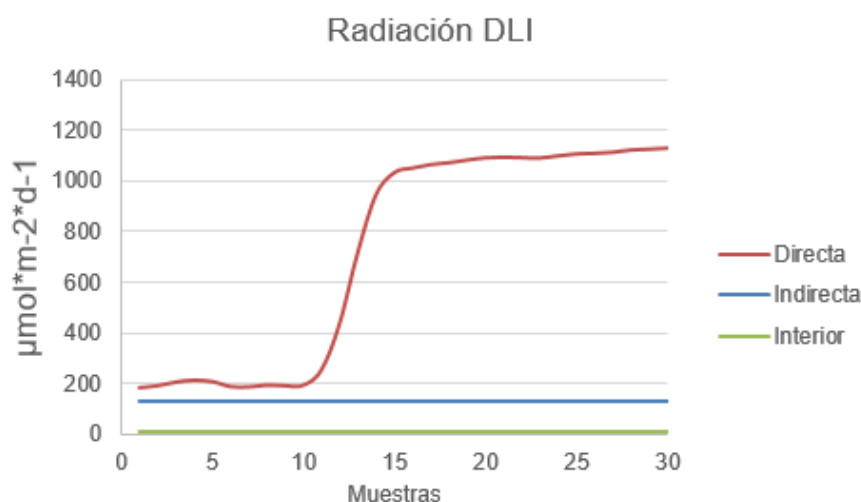


Figura 2. Radiación Diaria Integrada con diferente incidencia de luz

Los valores de radiación recibidos, en el interior del edificio, se mantienen entre 8 y 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Al situar el sensor en el exterior, impidiendo la incidencia directa de luz solar, se ha obtenido valores entre 130 y 132 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Por último, al utilizar el sensor en una situación con incidencia directa de luz solar, se refleja una acumulación mucho más visible. Dependiendo de la especie de planta seleccionada, se necesita mantener un rango de radiación DLI para conseguir resultados de calidad. Mediante filtros se consigue controlar este tipo de radiación, con el objetivo de mejorar la eficiencia al utilizar determinados cultivos o plantas.

Por otro lado, entre los datos utilizados de la Conselleria podemos destacar la obtención de los niveles de CO y de O₃ durante los últimos años. Con estos datos de carácter histórico, podemos mostrar la importancia del control de zonas habitadas

mediante sistemas automatizados. A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos:

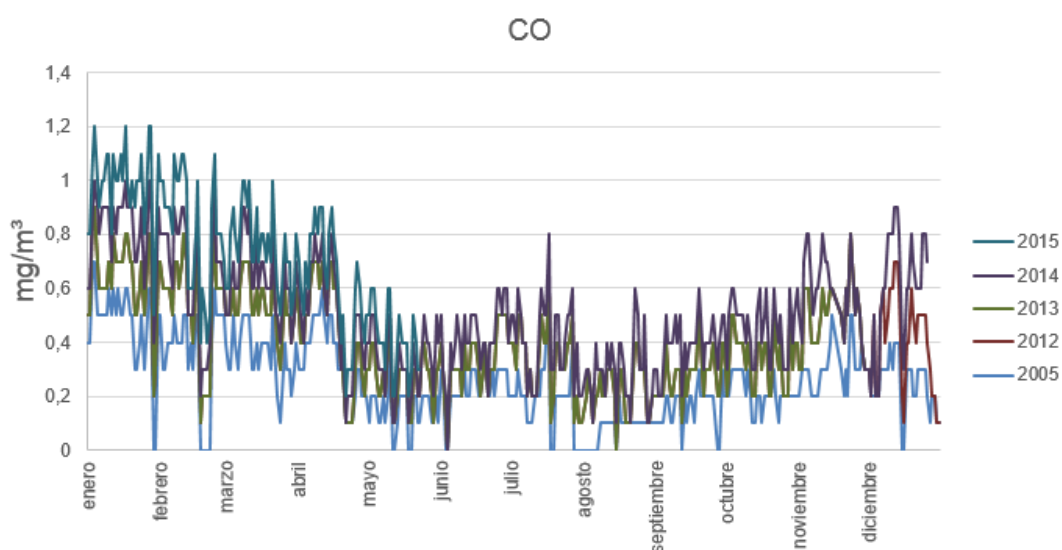


Figura 2. Valores de CO durante los últimos años, en contraste a 2005

Como se puede observar, los niveles obtenidos de CO van en aumento desde 2005. Los valores máximos, que normalmente se obtienen en los primeros meses del año, se han obtenido en 2015. Los proyectos dedicados a la adquisición de datos, mediante redes de sensores para su posterior explotación, se convierten en un indicador importante ante situaciones como la que se observa y debe tenerse en cuenta.

CONCLUSIONES

Los datos obtenidos son interesantes para la creación de servicios, destinados a los ciudadanos y/o a personas dedicadas a analizar este tipo de datos. El concepto de Smart City hace posible el control y posibilita la mejora en la eficiencia de los servicios utilizados por los ciudadanos. También ofrece la oportunidad de crear servicios nuevos, teniendo como destino la ciudadanía de forma directa y gratuita.

Se han presentado resultados sobre algunos sensores pero también se han utilizado otros muy diferentes, entre los que se pueden destacar el sensor de ruido, el anemómetro, etc. Este tipo de proyectos aumentan las posibilidades en el desarrollo de aplicaciones orientadas a servicios y fomentan la innovación.

REFERENCIAS

- [1] Akyildiz I., Melodia T., Chowdhury K., A survey on wireless multimedia sensor networks, 21-22 (2006).
- [2] Bhattacharya D., Krishnamoorthy R., Power Optimization in Wireless Sensor Networks, IJCSI, Vol. 8, Issue 5, No 2, 2-3 (2011).
- [3] Tariq E., Radouane M., Hassan B., Interoperability of LoWPANs Based on the IEEE802.15.4 Standard through IPV6, IJCSI, Vol. 8, Issue 2, 5 (2011).

LISTADO DE PARTICIPANTES

<u>Listado de autores</u>	<u>Páginas</u>
Abad, A.	37
Amat, A.M.	49
Antequera Barroso, J.A.	73
Arques, A.	49
Arrieta, M.P.	113
Aura, A.	105
Balart, J.F.	135
Balart, R.	3 13 21 25
Barrigon Morillas, J.M.	73
Bernabeu, P.	53
Bertomeu, D.	109
Boix, M.	143
Bonet-Aracil, M.	159 163 167 179 183
Boronat, T.	69 131 135
Bou-Belda, E.	159 163 167 171
Botella, A.	89
Cabedo, L.	127 131
Camacho-García, A.	53
Cantó, B.	65
Cantó, R.	61
Capablanca, L.	123 179
Carbonell-Verdú, A.	25 109 135 139
Cardona, S.C.	41
Carlos, S.	33 45
Chorro, E.	101
Coll, C.	65
Crespo Amorós, J.E.	73 77 81 143
De Mena, J.A.	117
Diaz, P.	163 167 171 191
Dolça, C.	123
Doménech, A.	49
Domingo, M.	93 147 151
Escarabajal, M.I.	117
Esquerdo, T.V.	57
Fenollar, D.	13 117 139
Fenollar, O.	21 69 155 187
Ferrandiz, M.	123 176
Ferrandiz, S.	175
Ferre-Aracil, J.	41
Ferri, J.M.	21
Fombuena, V.	21 25
Fuster, E.	117
Franco, E.	123 179

Gámez-Pérez, J.	127	131			
García-Ballesteros, S.	49				
García-García, D.	3	13	17	113	131
García-Sanoguera, D.	21	69	135	139	179
Gilabert, E.J.	97				
Gilabert, M.	195				
Ginestar, D.	29	33			
Gomez, O.	101				
González-Ausejo, J.	127	131			
Hernández-Fernandez, J.	113				
Jaramillo, C.	29				
Jordán, J.	105				
Jordá-Vilaplana, A.	3	13	17		
Lidón, A.	29				
Llinares, R.	53				
Llorca, M.	195				
Lo lacono-Ferreira, V.G.	37				
López, D.	49				
López-Martínez, J.	13	109	113	175	
López-Pérez, M.F.	37	123			
Lora-García, J.	37				
Luna, R.	93	147	151		
Macías-García, A.	143				
Maderuelo, R.	73	77			
Marqués da Silva, C.	73				
Martín Castizo, M.	73				
Martinez, E.	97				
Martínez-Verdú, F.	97	101			
Martorell, S.	33	45			
Masiá, J.	187	195			
Micó, P.	57				
Micó-Vicent, B.	97	101			
Millán, C.	93	147	151		
Millet-Roig, J.	191				
Miró J.	53				
Miró-Martínez, P.	191				
Montanés, N.	17	25	69		
Monllor, P.	159	163	171		
Montava, I.	159	167	171	183	
Monzó, M.R.	139				
Moreno-Ferrer, A.	171				
Muñoz Martí, F.	117				
Nadal Gisbert, A.V.	57	73	77	81	143
Navarro-Laboulais, J.	41				

Oliver, B.A.	117	155		
Oltra, J.	45	117	175	
Ortiz Moragón, J.	45			
Pascual, M.	123			
Parres, F.	77			
Perales, E.	101			
Pérez Blanco, L.	191			
Picó, J.F.	85			
Ramos, C.	29			
Rayón, E.	175			
Rebagliato, S.	49			
Rufino, J.R.	187	195		
Sabater, C.	49			
Saez Muñoz, M.	45			
Samper, M.D.	3	17	69	109
Sánchez, E.	65			
Sánchez de Oleo, C.	29			
Sánchez Caballero, S.	117	155		
Sánchez-Nácher, L.	3	17	25	135 139
Sánchez-Safont, E.	127			
Santonja, C.	93	147	151	
Sastre, C.	57			
Satorre, M.A.	93	147	151	
Segura Alcaraz, J.G.	81	183		
Segura Alcaraz, M.P.	183			
Sellés, M.A.	155			
Stuart, K.	89			
Torregrosa-López, J.I.	37			
Tormo, F.J.	187			
Urbano, A.M.	61			
Valor, A.	37			
Vercher, R.	49			
Viqueira, V.	101			
Zamorano Cantó, M.	81			