

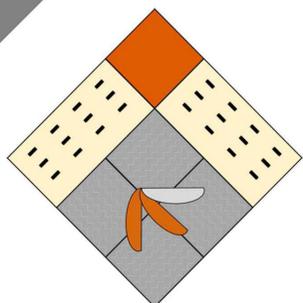


# **IV Congreso I+D+i**

Campus d'Alcoi

Creando Sinergias

12 y 13 de julio 2016





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

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

---

**LIBRO DE RESÚMENES**

---

**Escuela Politécnica Superior de Alcoy**

**Alcoy, 13 de julio de 2016**

Edita: Compobell, S.L.

ISBN: 978-84-945433-4-0

DEPÓSITO LEGAL: MU 1389-2016

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

Miguel Ángel Satorre Aznar

Rafael Cantó Colomina

María Fernanda López Pérez

## **Comité Científico**

---

Ramón Luna Molina

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

Modesto Pérez Sánchez

## **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 IV Congreso de I+D+i Campus de Alcoi celebrado en la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (13 de julio de 2016).

## ÍNDICE

---

### CONFERENCIA PLENARIA

- CP1. Buscando la fórmula para la optimización de bio-nanocompuestos coloreados con colorantes naturales mediante el diseño de experimentos.**  
*B. Micó-Vicent, E. Perales, E. Chorro, O. Gómez,  
 V. Viqueira, F.M. Martínez-Verdú, E. Gilabert.....3*

### COMUNICACIONES ORALES

- CO1. Actualidad de la arquitectura de la postguerra de Milán.**  
*J. F. Picó-Silvestre.....13*
- CO2. Optimización de parámetros en el diseño de una prótesis de hombro.**  
*J. Jordán, B. Micó-Vicent, V.J. Seguí, S. Sánchez-Caballero, R. Pla, M.J. Reig .....17*
- CO3. Efectos de la corrosión metálica en el comportamiento acústico de las cuerdas de acero de la guitarra.**  
*J. L. López., J. Bonastre, J. Gabriel Segura, J. M. Gadea, E. Juliá, F. Cases.....21*
- CO4. Modelos epidemiológicos bidimensionales.**  
*B. Cantó, C. Coll, S. Romero-Vivó, E. Sánchez.....25*
- CO5. Sobre la estabilidad de los sistemas lineales de control SISO.**  
*B. Cantó, R. Cantó, A. M. Urbano.....29*
- CO6. Estudio del proceso de envejecimiento de la superficie del polipropileno en función de las variables del tratamiento de plasma atmosférico, con atmósfera de aire y nitrógeno.**  
*A. Jordá-Vilaplana, A. Carbonell-Verdú, J.F. Balart,  
 L. Sánchez-Nácher, M.R. Monzó,.....33*
- CO7. Condiciones óptimas de curado para conseguir plastisoles de baja migración utilizando aceite de semilla de algodón epoxidado.**  
*A. Carbonell-Verdú, J.M. Ferri, N. Montanés, D. García-Sanoguera, V. Fombuena .....37*
- CO8. Desarrollo y caracterización de composites ecológicos basados en polietileno procedente de la caña de azúcar y refuerzos lignocelulósicos multifuncionales derivados de la cáscara de cacahuete.**  
*D. García-García, A. Carbonell-Verdú, M.D. Samper, N. Montanés, V. Fombuena ....41*
- CO9. Desarrollo y caracterización de composites con matrices de PBS y refuerzos de harina de cáscara de almendra con diferentes agentes compatibilizantes.**  
*P. Limiñana, M. Zornoza, A. Carbonell, O. Fenollar, R. Balart .....45*

<b>CO10. Mejora de las propiedades dúctiles del ácido poliláctico mediante la adición de almidón termoplástico.</b> <i>J.M. Ferri, J. Balart, D. García, M.D. Samper, O. Fenollar</i> .....	49
<b>CO11. Cinética de degradación por inmersión en agua de WPCs de ácido poliláctico y cáscara de avellana.</b> <i>J.F. Balart, P. Limiñana, N. Montanés, A. Jordá-Vilaplana, T. Boronat</i> .....	53
<b>CO12. Hibridación de dos modelos sistémicos: (MDC) Diseño Concurrente en el (HA) Hecho Artístico.</b> <i>S. Sempere-Ripoll</i> .....	57
<b>CO13. Metodologías para el Cálculo de la Porosidad en Agregados Granulares mediante Técnicas de Visión por Computador.</b> <i>P. Micó, V. Esquerdo, A. Nadal</i> .....	61
<b>CO14. Simulación de la dinámica del contenido de agua y nitrógeno en el suelo en un cultivo de coliflor.</b> <i>A. Lidón, D. Ginestar, D. Gómez de Barreda</i> .....	65
<b>CO15. Estudio acerca del perfil y rendimiento académico de los alumnos del Campus de Alcoy.</b> <i>F.R. Montava-Colomina, J. Jordán, B. Micó-Vicent</i> .....	69
<b>CO16. Algoritmos heurísticos para la secuenciación de trabajos en máquinas paralelas no relacionadas con un recurso adicional.</b> <i>F. Villa, E. Vallada, L. Fanjul</i> .....	73
<b>CO17. Problema del agua en la cuenca Katari - Bolivia.</b> <i>P.A. Alvizuri-Tintaya, O.J. Oller-Cruz,</i> <i>J.I. Torregrosa-López, V.G. Lo-Iacono-Ferreira</i> .....	77
<b>CO18. Técnicas de caracterización físico-acústica de agregados fibrosos.</b> <i>M. Zamorano-Cantó, J.G. Segura-Alcaraz, A.V. Nadal Gisbert,</i> <i>J.E. Crespo-Amorós, P. Miró-Martínez</i> .....	81
<b>CO19. Análisis de modelos matemáticos para la caracterización de materiales pulverulentos.</b> <i>A. Nadal, M. Boix, F. Parres, M. A. Peydró, A. Macías-García</i> .....	85
<b>CO20. Método Ashby para selección de material: Lama de persiana.</b> <i>E. Ramis Claver, A.V. Nadal-Gisbert, J.M. Gadea Borrel</i> .....	89
<b>CO21. Sustancias tipo húmicas como aditivo en el proceso foto-Fenton: caracterización mediante técnicas de fluorescencia, EEM-PARAFAC.</b> <i>S. García-Ballesteros, A. Amat, A.Arques, R.F. Vercher, A. Domenech</i> .....	93

<b>CO22. Análisis de sensibilidad de modelos con salidas vectoriales. Aplicaciones termohidráulicas.</b> <i>S. Carlos, D. Ginestar, S. Martorell</i> .....	97
<b>CO23. Valorización de los residuos sólidos obtenidos como subproducto en la elaboración del vino.</b> <i>J. Boronat, R.F. Vercher</i> .....	101
<b>CO24. Detección de eventos en señales de acelerometría durante la marcha.</b> <i>A. Camacho, P. Bernabeu, P. éerez, R. Llinares</i> .....	105
<b>CO25. Comunicación a través del neuromarketing: análisis de equipos de Electroencefalografía (EEG).</b> <i>D. Fenollar, D. Juárez, V. Tur-Viñes</i> .....	109
<b>CO26. Comunicación a través del neuromarketing: análisis de equipos de seguimiento ocular (Eye Tracking).</b> <i>D. Fenollar, D. Juárez, V. Tur-Viñes</i> .....	113
<b>CO27. Diseño y modelización del proceso de ósmosis directa para el aprovechamiento y reutilización de las aguas de remojo y baño de cromo en la industria de curtidos.</b> <i>J. Lora-García, A. Valor, M. Arteaga, E.S. Oporto, N.I. Pinaya</i> .....	117
<b>CO28. Evaluación de membranas de ultrafiltración de polisulfona para la eliminación de coloides en aguas residuales de la industria papelera.</b> <i>A. Valdez-Vega, D. Pereira-Peláez, Mayko Rannany S. Souza, J. Lora-García</i> .....	121
<b>CO29. Reducción de sulfatos por ósmosis inversa en aguas para consumo humano de la represa de Milluni fuente de abastecimiento en la ciudad de La Paz – Bolivia.</b> <i>Luis Hilarión Quispe Ticona, Jaime Lora García, Mayko Rannany S. Sousa</i> .....	125
<b>CO30. Estudio del efecto de la ozonización en la reducción de la producción de fangos en un reactor SBR y su influencia en el rendimiento del proceso de depuración de aguas residuales.</b> <i>M.R. Angulo Reyes, María-Fernanda López Pérez, A. Valor</i> ... ..	129
<b>CO31. Influencia de la Microestructura de Agregados Granulares Ligeros en el Comportamiento Acústico.</b> <i>R. Maderuelo-Sanz, A. Nadal-Gisbert, J.E. Crespo-Amorós, J.M. Barrigón-Morillas, F. Parres-García, E. Juliá-Sanchis, L.M. Pérez-Pérez</i> .....	133
<b>CO32. Variaciones de resistencia en laminados biodegradables.</b> <i>J. Fontoba Ferrándiz, J. E. Crespo, F. Parres García, A.V. Nadal Gisbert</i> .....	137

<b>CO33. Estudio experimental del factor pre-exponencial de la ecuación de Polanyi-Wigner para el hielo de metanol.</b>	
<i>G. Gisbert-Pérez, R. Luna, M.Á. Satorre, M. Domingo, C. Santonja, C. Millán.....</i>	<i>141</i>
<b>CO34. Filtrado de señales procedentes de un acelerómetro para la detección automática de parámetros en marcha.</b>	
<i>P. Bernabeu Soler, A. Camacho-García, J. Miró, R. LLinares.....</i>	<i>145</i>
<b>CO35 Previsión de la demanda eléctrica en España mediante métodos múltiple estacionales de suavizado exponencial.</b>	
<i>J. Carlos García-Díaz, O.Trull.....</i>	<i>149</i>
<b>CO36. Guía para el Análisis y Mejora de la Resiliencia Empresarial.</b>	
<i>R. Sanchis, R. Poler.....</i>	<i>153</i>
<b>CO37. Evaluación mediante bioindicadores de un reactor biológico secuencial discontinuo (SBR) para depuración de contaminantes persistentes.</b>	
<i>N. Ríos, María- Fernanda López-Pérez .....</i>	<i>157</i>
<b>CO38 Diseño de una planta potabilizadora para una producción de 450 m3/día mediante Ultrafiltración, para su implementación en el Municipio de Huatajata, La Paz, Bolivia.</b>	
<i>V.C. Garvizu, J.M. Arnal, B. García-Fayos .....</i>	<i>161</i>
<b>CO39. Diseño de una planta de tratamiento de agua potable en base a coagulantes naturales en la comunidad El Choro (Bolivia).</b>	
<i>B. García Fayos, J.M. Arnal-Arnal, A. Pedregal.....</i>	<i>165</i>
<b>CO40. Estrategia para un Plan de Acción de la Gestión Integral de los recursos hídricos y ambientales en la Cuenca Alta del río Guadalquivir. Provincias Cercado y San Lorenzo del Departamento de Tarija, Bolivia.</b>	
<i>I. Copa-Almazán. E.M. Villena-Martínez, J.I. Torregrosa-López, V.G. Lo-Iacono-Ferreira .....</i>	<i>169</i>
<b>CO41. Eliminación de contaminantes en aguas residuales mediante procesos de oxidación avanzada.</b>	
<i>N. Alave, M. Espinoza, M. Velasquez, S. Zegarra, L. Santos-Juanes .....</i>	<i>173</i>
<b>CO42. Estudio del porcentaje de carga en composites de BioPE con Thymus Moroderi.</b>	
<i>N. Montanés, T. Boronat, O. Fenollar, J.M. Ferri, A. Jordá-Vilaplana.....</i>	<i>177</i>
<b>CO43. Caracterización de films ecológicos de PBS/PLA para el sector envase y embalaje.</b>	
<i>M. Zornoza-Martínez, P. Limiñana-Gregori, D. García-García, M.D. Samper, V. Fombuena .....</i>	<i>181</i>

**CO44. Mejora de los tejidos de punto mediante el control estadístico de la variación dimensional durante los procesos de tintura.**

*J. Llinares Berenguer, P. Miró i Martínez, P. Díaz García.....185*

**CO45. Caracterización mecánica de materiales compuestos basados en residuos de pinocha procesados mediante termocompresión.**

*A. Mengual, D. Juárez, R. Balart .....189*

**CO46. Procedimientos de preparación de probetas metalográficas, para materiales inoxidables ferríticos.**

*J. Paralera, J.E. Crespo, A.V. Nadal Gisbert, F. Parres García.....193*

**CO47. Modelo de predicción de la rugosidad superficial en el mecanizado de un material compuesto con fibra de basalto.**

*M. D. Navarro, M. D. Meseguer, A.I. Sánchez .....197*

## COMUNICACIONES EN POSTER

- P1. Tratamiento electroquímico de aguas residuales textiles en condiciones reales. Tricromia Procion HEXL.**  
*F. Orts, A.I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases .....203*
- P2. Encapsulación de Ácido L-Ascórbico mediante Fluid Bed. Pruebas Preliminares.**  
*M. Ferrándiz, L. Capablanca, E. Franco, E. Mira, S. Moldovan.....207*
- P3. Tintura con colorantes naturales sobre distintos sustratos.**  
*E. Franco, L. Capablanca, M. Ferrándiz, E. Mira, S. Moldovan.....211*
- P4. espectroscopia Raman: aislantes topológicos.**  
*S. Gallego, R. Vilaplana, A. Nadal .....215*
- P5. Demostración de aplicabilidad de nuevos colorantes naturales procedentes de algas para la sustitución de colorantes sintéticos utilizados actualmente en la industria textil.**  
*E. Mira, S. Moldovan, M. Ferrándiz, L. Capablanca, E. Franco, J.L. Gómez, Pinchetti, T. Rodríguez, H. Abreu, A. Rego, P. Caro, B. Palomo .....219*
- P6. Influencia de la temperatura en el factor pre-exponencial en el caso de la desorción del hielo de etano.**  
*G. Gisbert-Pérez, R. Luna, M.Á. Satorre, M. Domingo, C. Santonja, C. Millán.....223*
- P7. Técnicas de caracterización física y acústica de agregados granulares.**  
*T. V. Esquerdo Lloret, A. V. Nadal Gisbert, C. Puchades González .....227*
- P8. Degradación de las escamas de la lana. Influencia del tiempo de tratamiento con tioglicolato de potasio.**  
*Tamara Ruiz-Calleja, Marilés Bonet-Aracil, Eva Bou-Belda, Pablo Díaz-García.....231*
- P9. Evaluación de la liberación de PCM's durante el lavado de artículos de algodón.**  
*D. Dirlik Uysal, Eva Bou-Belda, P. Monllor, I. Montava.....235*
- P10. Influencia de la finura de los hilos de sutura en la acción de la perspiración.**  
*M. Bonet-Aracil, E. Bou-Belda, R. Martinez-Muntó, J. Gisbert-Payá, P. Díaz.....239*
- P11. Nuevo sistema “eco” para el tratamiento de corrosión de tejidos de algodón con permanganato de potasio.**  
*B. Hinojosa, I. Montava, E. Bou-Belda, P. Díaz-García.....243*
- P12. Influencia de bajos porcentajes de polímeros biodegradables en el reciclado de PET.**  
*D. Bertomeu, P. Cordobés, M.D. Samper, A.A. Ortiz, J. López-Martínez.....247*

<b>P13. Mejora de las propiedades mecánicas del ARBOFORM® con el empleo de aceite vegetal.</b>	
<i>F. Dominici, M.D. Samper, A. Carbonell-Verdú, J. López-Martínez</i> .....	251
<b>P14. Evaluación de Rendimiento para la Implementación de un Sistema de Visión por Computador en Tiempo Real.</b>	
<i>M. Gilabert, P. Micó, J. Masiá</i> .....	255
<b>P15. Análisis de la viabilidad de la exportación de turrón a Francia.</b>	
<i>A. Giménez-Morera, J. Capó Vicedo, L. Bernabeu Colomina</i> .....	259
<b>P16. Diagnóstico ambiental. Impactos. Medidas correctoras del Desdoblamiento de una carretera.</b>	
<i>M. S. Genís</i> .....	263
<b>P17. Comparación de métodos para la determinación de espesores de películas delgadas.</b>	
<i>M. Domingo, R. Luna, M.Á. Satorre, C. Santonja, C. Millán, G. Gisbert-Pérez</i> .....	267
<b>P18. La ecuación de Lorentz-Lorenz aplicada a la determinación de la polarizabilidad: El caso del CO<sub>2</sub>.</b>	
<i>M. Domingo, R. Luna, M.Á. Satorre, C. Santonja, C. Millán, G. Gisbert-Pérez</i> .....	271
<b>P19. Efecto de la distribución aleatoria de partículas de grafito como carga en un polímero con memoria de forma.</b>	
<i>F.J. Tormo, J. Masiá, O. Fenollar, B. Micó-Vicent</i> .....	275
<b>P20. Caracterización térmica de resinas epoxi (ELO) curadas con MNA y MLO.</b>	
<i>M.D. Samper, J.M. Ferri, M. Zornoza, D. García-García, D. García-Sanoguera</i> .....	279
<b>P21. Constantes Biocinéticas para el tratamiento biológico de contaminantes emergentes en aguas residuales.</b>	
<i>De la Torre Urey Lorena Alejandra, Gutierrez Rocha Paola Andrea, Maria-Fernanda López-Pérez</i> .....	283
<b>P22. Modelado matemático y estudio experimental del comportamiento de una columna de adsorción mediante carbón activado granular, para la eliminación de tartrazina presente en una corriente de agua.</b>	
<i>M.E. Abastoflor, T. Balderrama, S.C. Cardona</i> .....	287
<b>P23. Aceite de linaza y derivados de colofonia como aditivos naturales del PVC.</b>	
<i>M.P. Arrieta, M.D. Samper-Madrigal, M. Jiménez-López, J.López-Martínez</i> .....	291
<b>P24. Algoritmo heurístico para la planificación operativa del transporte de aprovisionamiento mediante camión completo.</b>	
<i>Manuel Díaz-Madroñero y Pedro J. Ramiro</i> .....	298



---

---

**CONFERENCIA PLENARIA**

---

---



## **Buscando la fórmula para la optimización de bio-nanocompuestos coloreados con colorantes naturales mediante el diseño de experimentos**

**B. Micó-Vicent<sup>(1,2)</sup>, E. Perales<sup>(2)</sup>, E. Chorro<sup>(2)</sup>, O. Gómez<sup>(2)</sup>, V. Viqueira<sup>(2)</sup>, F.M. Matínez-Verdú<sup>(2)</sup>, E. Gilabert<sup>(2)</sup>.**

*(1) Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad (DEIOAC). Plaza de Ferrándiz y Carbonell s/n. Alcoi (Alicante)*

*e-mail: barmivi@eio.upv.es*

*(2) Grupo de Visión y Color (GVC). Departamento de Óptica Farmacología y Anatomía, Universidad de Alicante. Ctra/San Vicent del Raspeig s/n. San Vicent del Raspeig (Alicante)*

### **RESUMEN**

Para buscar la optimización en el proceso de síntesis de pigmentos híbridos nanoestructurados, pensando en obtener el mejor rendimiento en su aplicación, se implementa el diseño estadístico de experimentos. Se buscan obtener nanopigmentos óptimos procedentes de tres colorantes naturales (clorofila,  $\beta$ -caroteno y betanina), para mejorar las propiedades de una bioresina epoxi. Se combinaron los experimentos L8 y L9 de Taguchi. Con éstos se determinarán la influencia del pH (natural o ácido), la carga de la nanoarcilla (catiónica o aniónica), la presencia o ausencia de tres tipos de modificadores (tensoactivo, silano y mordiente), así como el momento idóneo de su incorporación, antes o después del intercambio del colorante. En todos los casos se observa un evidente refuerzo de las propiedades térmicas y ópticas de la bioresina coloreada, asegurando la estabilidad de los colorantes naturales frente a la radiación UV-Vis. Después de realizar un balance de las propiedades, se llega a la determinación de que, para esta aplicación debe emplearse hidrotalcita (calcinada o no), en pH ácido (3-4), modificada previamente con tensoactivo y mordiente, y posteriormente con el agente de acoplamiento tipo silano.

### **INTRODUCCIÓN**

El empleo de materiales inorgánicos para realizar la función de refuerzo en materiales poliméricos es una práctica habitual, que ha evolucionado adaptándose a las demandas del momento hasta aplicarse en biopolímeros [1, 2]. El coste es la principal limitación de la aplicación de los polímeros de origen biodegradable con respecto a los convencionales. Para compensarlo, es necesario aumentar su valor añadido, mejorando sus prestaciones, incentivando su producción, y compensando los costes mediante la ley de la oferta y la demanda. Se pueden encontrar numerosos estudios en los que se mejoran las propiedades de barrera, inflamabilidad, y de resistencia mecánica, de matrices biopoliméricas mediante la incorporación de cargas inorgánicas, como son las nanoarcillas [3, 4].

Por otro lado, las nanoarcillas se han modificado con distintos compuestos como tensoactivos, o agentes de acoplamiento tipo silano, para cambiar la polaridad de las partículas, y hacerlas compatibles con las matrices poliméricas en las que puedan ser incorporadas [5]. También se han empleado estos modificadores con el fin de conseguir abrir las estructuras de las nanoarcillas, e incorporar con éxito diferentes

tipos de moléculas de colorantes, dando lugar a los llamados nanopigmentos o pigmentos híbridos. En función de las condiciones de la modificación de las nanoarcillas, puede controlarse el color de los nanopigmentos obtenidos [6].

Sin embargo, no se encuentran trabajos en los que se aprovechen estos materiales para mejorar de forma simultánea las propiedades ópticas de las matrices poliméricas. Combinando el efecto de refuerzo de las nanoarcillas al intercalarse moléculas colorantes en su estructura, puede conseguirse una combinación de materiales, obteniendo bio-nanocompuestos con amplia gama de color, resistentes además a las condiciones de trabajo.

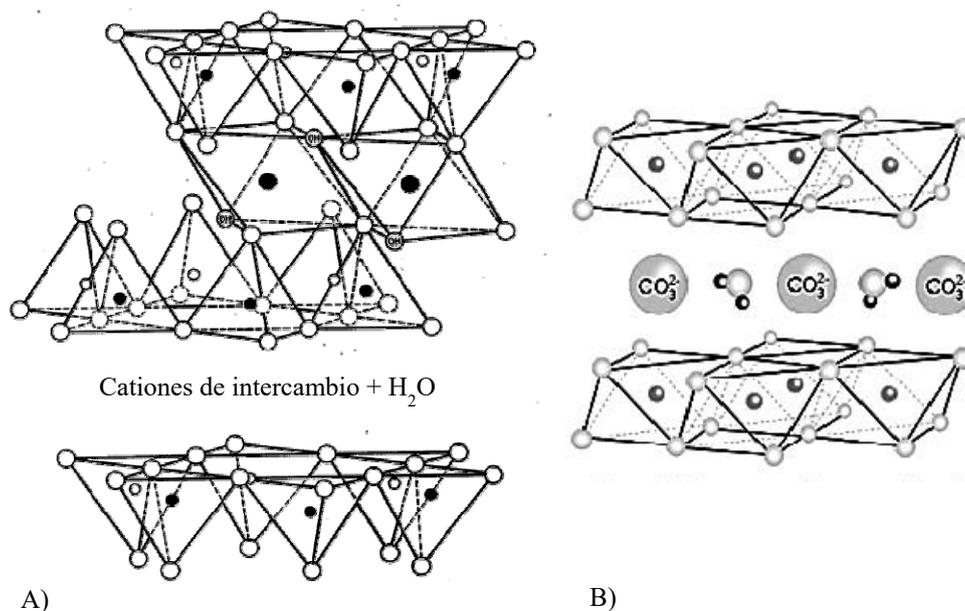
## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Materiales

En la síntesis de los nanopigmentos se emplearon dos nanoarcillas laminares, la montmorillonita (M) de Southern Clay Products, y la hidrotalcita (H) de Sigma-Aldrich. La diferencia entre ambas reside en los iones que compensan las cargas de su estructura (

**Figura 1).** Además, se empleó la hidrotalcita calcinada (HC) a 600°C durante 3h. Se emplearon tres colorantes naturales: extracto de clorofila (NG) CI.75810,  $\beta$ -caroteno (NO) CI.75130, y extracto de raíz de remolacha (NR), CI.75840, de Sensient®.

Para la modificación de las nanoarcillas se utilizaron: sulfato de dodecilo y de sodio (SDS) y bromuro de cetilpiridinio (CPB); el 3-aminopropiltrietoxisilano (SIL); y alumbre (MORD). El pH durante la síntesis se cambió a ácido [3-4] con HCl. Todos estos compuestos se adquirieron de Sigma Aldrich. Para la generación de nanobiocompuestos se escogió una resina epoxi biodegradable, GreenPoxy 55®, con el catalizador SD 505 de SICOMIN Composites.



**Figura 1.** A) Estructura general de nanoarcillas tipo Montmorillonita, B) estructura general de nanoarcillas tipo Hidrotalcita.

### Síntesis de nanopigmentos

En primer lugar, se dispersaron las nanoarcillas a 2000 rpm en agitadores mecánicos (Heidolph, modelo RZR2021) durante 24 h. La concentración de sólidos en la dispersión fue de 25 g/L, y el dispersante empleado agua y/etanol al 50%. Los tres tipos de modificadores se añadieron al 1% sobre el peso de la nanoarcilla, y estuvieron en agitación máxima durante una hora, y a 600 rpm otra hora, cambiando según el experimento, el momento de su incorporación, antes o después de añadir la disolución del colorante. La concentración de los tres colorantes en la disolución fue de  $1 \cdot 10^{-03}M$ , y fueron añadidos  $0.27 \text{ ml} \cdot 1\text{ml}^{-1}$  de dispersión de la nanoarcilla. El colorante estuvo 1 h a máxima agitación y 24 h a 600 rpm. Seguidamente se centrifugó la dispersión a 8500 rpm y 15 minutos. La pasta de nanopigmento fue secada mediante liofilización (ALPHA 1-2 LDplus) durante 24 h. Los nanopigmentos obtenidos en polvo, se añadieron mediante agitación manual a la resina líquida al 5 %, y posteriormente se añadió el agente para el curado en horno de 2 h a 90 °C.

### Diseño de experimentos

Las condiciones experimentales se establecieron mediante los diseños estadísticos de experimentos (DoE) de tipo Taguchi L8 y L9. En el primero se evaluó el efecto de la presencia (1) y ausencia (-1) del tensoactivo (TENS), mordiente (MORD) y silano (SIL), la nanoarcilla en dos niveles, H o M, y el pH natural (1) o ácido (-1). En el L9 se estudiaron 4 factores a 3 niveles cada uno. Los niveles de la nanoarcilla corresponden: 1-M, 2-H y 3-HC; y los tres modificadores se estudiaron según el momento de su incorporación; 1-Antes, 2-Después y 3-Sin.

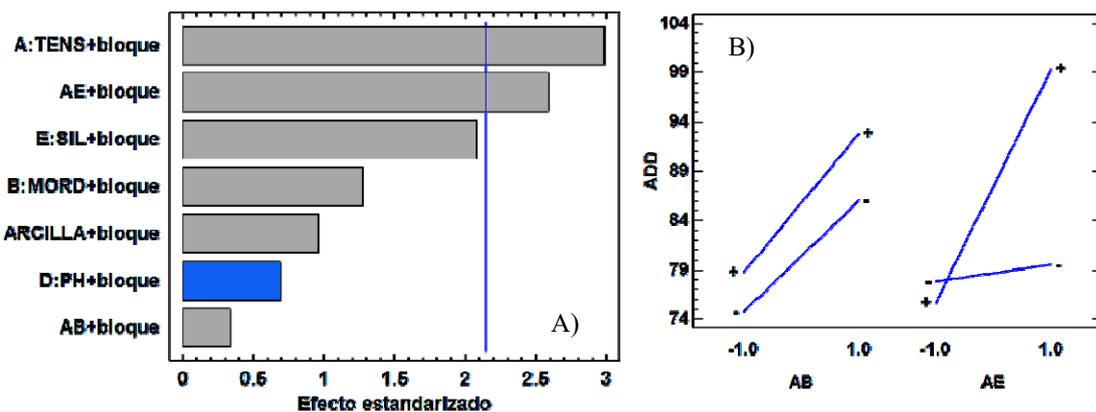
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, se analizó el rendimiento del proceso de síntesis de los nanopigmentos mediante el cálculo del porcentaje de colorante total adsorbido. Este cálculo se realizó mediante la medida de la concentración del colorante residual en los sobrenadantes separados durante el centrifugado, empleando un espectrofotómetro de transmisión Jasco V650. La **Tabla 1** muestra que hay diferencias evidentes entre las diferentes condiciones de síntesis establecidas por el experimental L8, y en función del colorante adsorbido.

**Tabla 1.** Colorante adsorbido en porcentaje, con respecto a la concentración inicial añadida, en función de las condiciones experimentales del experimento L8.

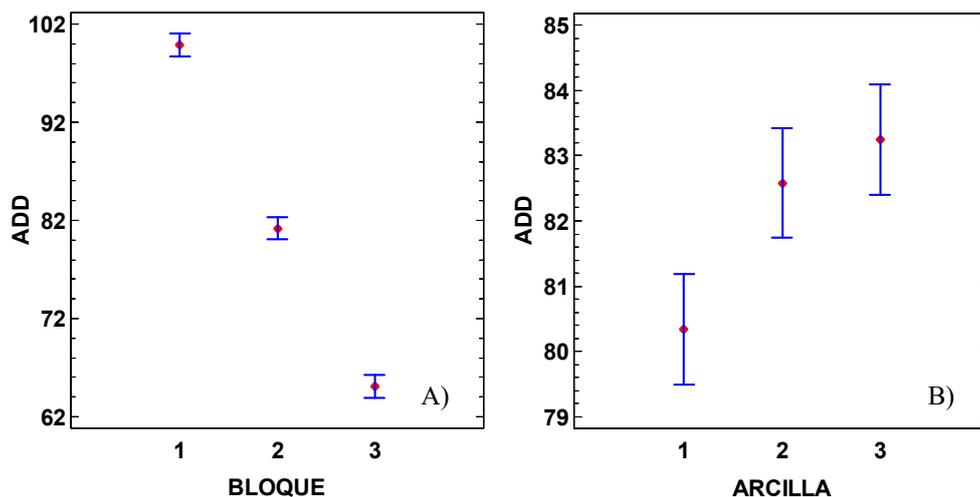
Nº	Condiciones experimentales					Adsorción Colorante (%)		
	TENS	MORD	ARCILLA	PH	SIL	NG	NO	NR
1	1	-1	-1	1	-1	66,04	71,02	88,73
2	-1	-1	1	1	1	75,66	63,39	83,64
3	1	1	-1	1	1	73,35	69,69	88,22
4	1	1	1	-1	-1	86,89	68,11	86,13
5	1	-1	1	-1	1	89,45	45,71	82,71
6	-1	-1	-1	-1	-1	100,00	99,25	98,96
7	-1	1	-1	-1	1	100,00	98,40	99,30
8	-1	1	1	1	-1	94,37	67,74	87,06

Como puede verse en el gráfico de Pareto y el de las interacciones, para conseguir adsorber la mayor cantidad de cualquiera de los tres colorantes naturales, debe estar presente en la síntesis el tensoactivo, junto con el silano. De hecho es significativa la interacción entre ambos modificadores, aunque el silano por sí sólo no es significativo (Figura 2).



**Figura 2.** A) Diagrama de Pareto del efecto de los factores experimentales del L8, y B) Diagrama del efecto de las interacciones entre los factores tensoactivo y mordiente (AB), o silano (AE), con respecto a la adsorción (ADD) de colorante (%).

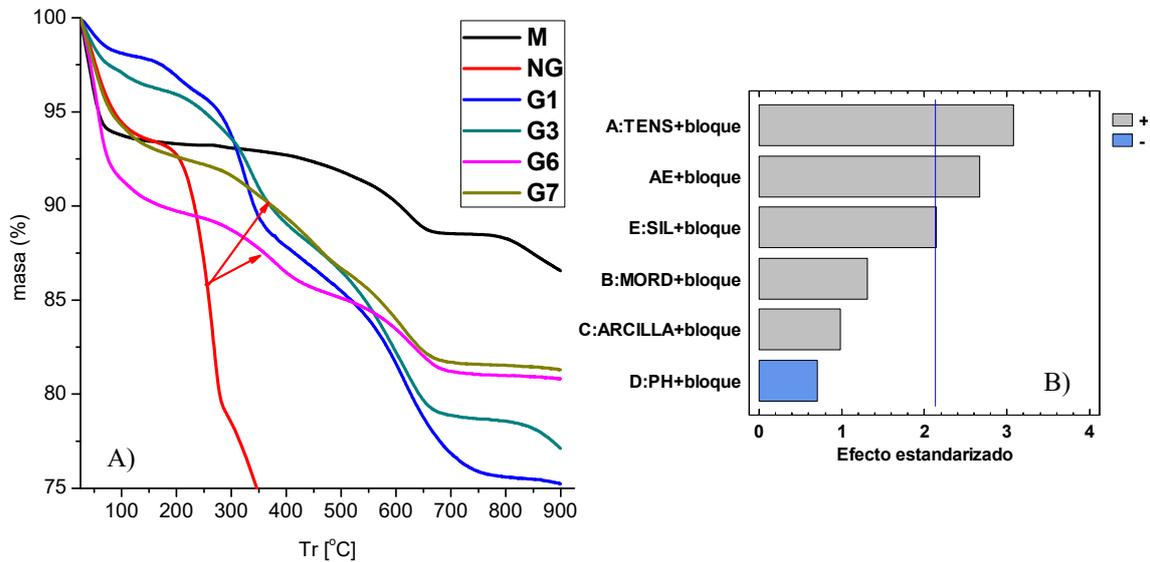
Se observa que según las condiciones de síntesis del experimental L9, la nanoarcilla y el bloque son significativos. Éste último corresponde al colorante natural empleado 1-NG, 2-NO y 3NR. En éste caso se adsorbe mayor cantidad del colorante NG, que del NO, y a su vez que del NR, independientemente de las condiciones de síntesis. Las nanoarcillas H y HC, muestran mayor rendimiento en el proceso que la M, pero no hay diferencias entre el calcinado previo o no de la hidrotalcita (Figura 3).



**Figura 3.** Diagramas de comparación de medias LSD de Fisher al 95% de confianza con respecto a la adsorción (ADD) de colorante (%), para los niveles de los factores A) BLOQUE, y B) ARCILLA.

Seguidamente se procede con la evaluación de la temperatura de degradación de los colorantes naturales. El equipo empleado en este estudio ha sido un equipo

simultáneo de TG-DTA de Mettlet Toledo modelo TGA/SDTA851e/SF/1100 con una rampa de temperatura de 5 °C/min, un rango de temperatura entre 25-900 °C y atmósfera oxidante N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (4:1). En la Figura 3 A, se puede ver cómo hay un retraso evidente de la temperatura de degradación del NG, al incorporarlo en las nanoarcillas. Independientemente del colorante, para conseguir el máximo refuerzo a la temperatura de degradación, se debe emplear en la síntesis tensoactivo y silano (Figura 4).



**Figura 4.** A) Termogravimetría del colorante verde NG, la montmorillonita (M), y los nanopigmentos generados a partir de éstos según las condiciones del L8. B) Diagrama de Pareto del efecto de los factores experimentales (L8) en el incremento de la temperatura de degradación del NG.



**Figura 5.** Muestras de biocompuestos generadas con el colorante rojo NR, y los nanopigmentos según los experimentales L8 y L9.

En cuanto a la apariencia de las muestras, en todos los casos se evidenció la incompatibilidad de los colorantes naturales con la bioresina, como se observa en las fotografías adjuntas (Figura 5). Además hubo una gran variedad de color en función de las condiciones de síntesis. Se realizaron medidas de las reflectancias espectrales de las muestras con un espectrofotómetro de esfera integradora, modelo CM 2600d, de Konica Minolta. Empleando las expresiones matemáticas de Kubelka-Munk [7], se calculó el rendimiento colorimétrico (G) de cada una de las muestras, y se empleó como respuesta de los diseños experimentales.

En este caso influye el momento de incorporación del tensoactivo y el mordiente, de modo que en ambos casos es preferible incorporarlos antes que el colorante, puesto que el efecto de incorporarlos después es el mismo que si no se empelaran (Figura 6). Además de evaluar las condiciones experimentales con mayor rendimiento colorimétrico, se analizó la resistencia del color a la radiación UV-Vis mediante el envejecimiento acelerado en una Cámara Climática SolarBox 1500e RH. Los ensayos realizados no fueron normalizados, sino que se controló la radiación de la lámpara a  $550 \text{ W}\cdot\text{m}^2$ , la temperatura ambiente, y diferentes tiempos de exposición. En cada intervalo de tiempo se midió la reflectancia espectral de las muestras para calcular las diferencias de color en el espacio CIELAB ( $\Delta E_{ab}$ ) en cada instante, por gramo de colorante incorporado en la bioresina, y con respecto la muestra inicial ( $t = 0$ ).

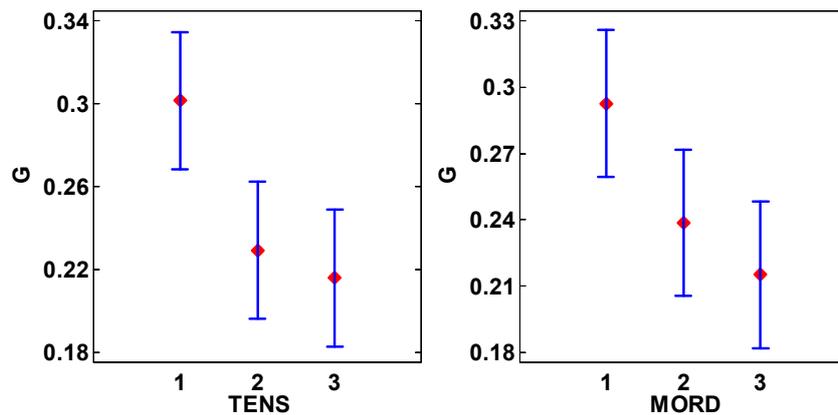


Figura 6. Gráficos de medias para evaluar el efecto en el poder de coloración (G), del momento de adición del tensoactivo (TENS) y el mordiente (MORD).

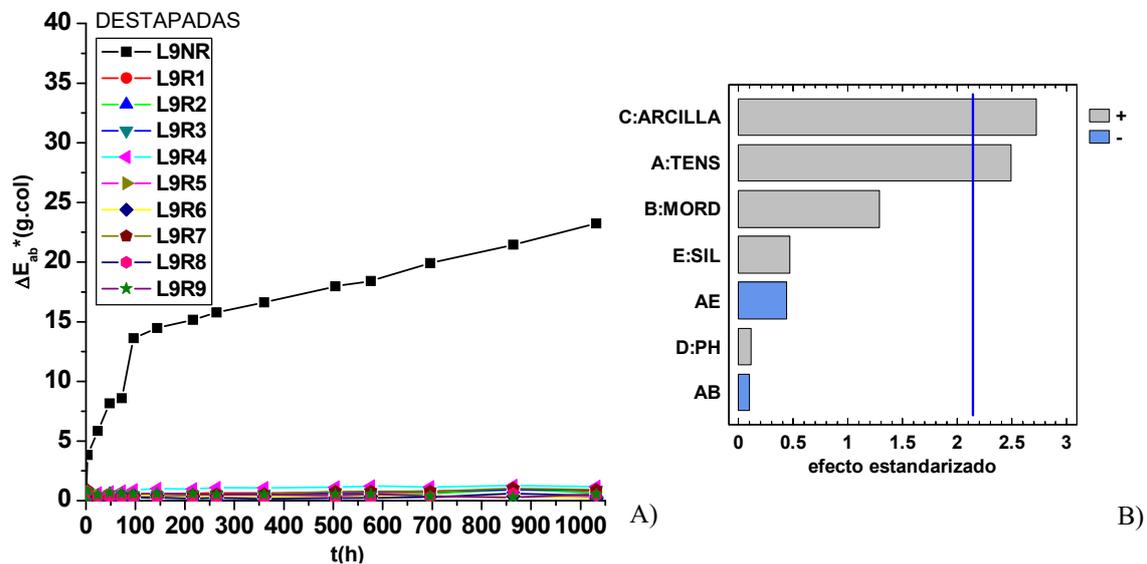


Figura 7. A) Diferencias de color  $\Delta E_{ab}$ (g.col), en cada momento de ensayo t(h), de los biocompuestos con el colorante NR, y los nanopigmentos realizados según el L9. B) Diagrama de Pareto de los efectos de los factores del experimental L9, en la resistencia a la degradación por radiación, medida como diferencias de color  $\Delta E_{ab}$ (g.col).

Igual que en el ejemplo de la Figura 7A, en todos los casos resultó evidente el refuerzo de la materia colorante a la radiación UV-Vis, demostrándose la reducción drástica de la degradación del colorante al ser incorporado conjuntamente con las nanoarcillas, independientemente de las condiciones de síntesis establecidas.

Para determinar el efecto entre las condiciones de síntesis, se incorporaron las  $\Delta E_{ab}/(g \cdot col)$  como respuestas en los diseños experimentales, y los únicos factores experimentales significativos fueron las nanoarcillas, y el tensoactivo (Figura 7B). Se aconsejará no emplear tensoactivo, y emplear hidrotalcita.

Como ha podido verse en los ejemplos, en algunos casos se han dado resultados contradictorios en función de las propiedades que se intentan optimizar. Por esto se realizó en última instancia un balance con todas las propiedades incorporadas en los diseños L8 y L9 (Tabla 2 & Tabla 3). En estas tablas se incluyen los niveles que han resultado significativos en los distintos ensayos realizados. Se observa que el modo de obtener el mejor rendimiento en la aplicación de los bionanocompuestos coloreados (resina epoxi biodegradable seleccionada de estos nanopigmentos) se consigue realizando la síntesis en pH ácido (3-4), con hidrotalcita calcinada o no previamente, e incorporando los tres tipos de modificadores, tensoactivos (CPB o SDS) y mordiente antes que el colorante, y silano después. Se demuestra que estos efectos se consiguen independientemente del colorante natural empleado.

**Tabla 2.** Balance de propiedades resultado del análisis de las respuestas con el L8.

L8							
	TENS (A)	MORD (B)	SIL (E)	AE	AB	Ph	ARCILLA
DRX	SI	SI		SI	SI		M
ADS	SI		SI	SI		Ácido	
TG-col	SI	SI	SI	SI	SI	Ácido	H
TG-bio				NO			
Dureza		SI					
Tenacidad	SI	SI	SI	SI	SI	Ácido	H
Flexión	SI	SI			SI		M
T					SI		
$\phi$				NO			
L							
G				NO			
$\Delta E_{ab}^*$	NO	NO	NO	SI	SI	Básico	H
<b>Balance</b>	<b>SI</b>	<b>SI</b>	<b>SI</b>	<b>SI</b>	<b>SI</b>	<b>Ácido</b>	<b>H</b>

**Tabla 3.** Balance de propiedades resultado del análisis de las respuestas con el L9.

L9				
	SURF (A)	MORD (B)	SIL (E)	AE
DRX	Antes	Antes	Después	M/HC
ADS	Antes	Antes	Después	HC
TG-col		Antes		H/HC
TG-bio				
Dureza				
Tenacidad				M/H
Flexión				H/HC
T		Después		M/H
$\phi$				H
L				H/HC
G	Antes	Antes	Antes	H/HC
$\Delta E_{ab}^*$				
<b>Balance</b>	<b>Antes</b>	<b>Antes</b>	<b>Después</b>	<b>H/HC</b>

## CONCLUSIONES

Se han conseguido sintetizar nanopigmentos naturales a partir de tres colorantes naturales, con dos nanoarcillas de cargas opuestas, combinado con éxito tres clases de modificadores en el proceso de síntesis con los tres colorantes. Se ha imitado el proceso de mordentado textil con los tres colorantes naturales y ambas clases de nanoarcilla. Además, se ha demostrado que se refuerza la estabilidad de los tres colorantes naturales frente a la radiación UV-VIS. Para la optimización del bionanocompuesto coloreado, con la bioresina epoxi seleccionada, debe realizarse la síntesis con hidrotalcita, calcinada o no, pH ácido (3-4), con el empleo de los tres modificadores: tensoactivo y mordiente antes que el colorante natural, y silano después.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad por la concesión del proyecto “Nuevos métodos de mejora de la correlación instrumental y visual de materiales especiales e innovadores” (DPI2011-30090-C02-02), que ha permitido la financiación necesaria para la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] Islam, M.R., Beg, M.D.H., Jamari, S.S., Progress in Organic Coatings 91, 17-24 (2016).
- [2] Salam, H., Dong, Y., Davies, I. Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites, Woodhead Publishing, 101-132 (2015).
- [3] Sahoo, S.K., Mohanty, S., Nayak, S.K. Thermochimica Acta 614, 163-170 (2015).
- [4] Sanchez-Garcia, M.D., Lopez-Rubio, A., Lagaron, J.M. Trends in Food Science & Technology 21, 528-536 (2010).
- [5] Tai, Q., Shan, X., Song, L., Lo, S., Yuen, R.K.K., Hu, Y. Polymer Composites 35, 167-173 (2014).
- [6] Baena-Murillo, E., Micó-Vicent, B., Martínez-Verdú, F.M., Method for the synthesis of nanostructured hybrid pigments having properties that can be syntonized, in: U.d. Alicante (Ed.), ES2421303 (A1) 2013.
- [7] Zhao, Y., Berns, R.S., Color Research and Application 34, 417-431 (2009).

---

---

## COMUNICACIONES ORALES

---

---



## Actualidad de la arquitectura de la postguerra de Milán

**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

En los tiempos actuales, en los que las políticas urbanísticas tendentes a la regeneración urbana están siendo utilizadas para revitalizar las ciudades, la presente comunicación pretende poner de manifiesto la vigencia de algunas actuaciones llevadas a cabo en Milán al final de los años cuarenta del siglo XX. En concreto, las operaciones llevadas a cabo por el arquitecto Luigi Moretti que supo recurrir a la historia de la arquitectura aplicando su sensibilidad moderna y cuyo resultado todavía tiene una contundencia ejemplar.

### INTRODUCCIÓN

Ya hace años que vivimos en un largo periodo de crisis, de cambios de la estructura económica y social que también ha afectado a nuestras ciudades. El marco físico de las actividades económicas de los ciudadanos se readapta y como consecuencia, se modifica el funcionamiento de las ciudades. Los efectos producidos son: áreas degradadas, abandono de la ciudad histórica -también la industrial- despoblamiento, éxodo, migración, exilio, decrecimiento, etc.

El caso de la ciudad de Alcoy puede mostrar este proceso. Hace años que se debate sobre el Plan general de Ordenación Urbana y sobre algunas actuaciones estratégicas para el futuro. La manzana de Rodes, La Beniata, la Plaza de Al-Azraq, etc. Lugares cuyo aspecto se asemeja al paisaje de una ciudad bombardeada, al paisaje de después de una guerra.

Hay una cierta actualidad de aquel tipo de paisaje pero sobre todo, ahora, en estos momentos y en estas circunstancias, sería necesario reivindicar la actualidad de algunas de las actuaciones que se llevaron a cabo en Milán, una ciudad destruida por la Segunda Guerra Mundial al final de los años cuarenta del siglo XX.

### DESARROLLO

La sociedad de ahora es diferente de aquella milanese que vivió el milagro económico italiano ¿Podríamos imaginar cual sería el perfil actual de aquellos operarios manufactureros de entonces? ¿Sobre qué ciudad se podrían insertar ahora, en los tiempos de las industrias tecnológicas avanzadas de la información y de la comunicación, en donde pocas cosas se hacen con las manos?

Nos apasiona la cultura que acompañaba a aquel milagro económico: el cine neorrealista, con directores hábiles en examinar y transmitir una idea de ciudad moderna; la arquitectura de profesionales cultos, generosos e inquietos [1], etc. mientras ahora nos envuelve un horizonte deprimente lleno de paro, de incertidumbre,

de fascinación por la riqueza fácil, de banalidad, desidia y desinterés, un horizonte ligero de contenidos y de compromiso.

La arquitectura es un hecho urbano. La idea de la forma es el contenido específico de la arquitectura y se realiza elaborando un lenguaje, un vocabulario formal y figurativo de sus elementos, muchas veces nuevo y siempre abstracto. Esta forma no será gratuita ni inútil ni vacía. La forma es la que hace que la arquitectura sea mala o cualificada. La forma es pues, la sustancia inevitable de la arquitectura. A algunos arquitectos nos interesan las formas de la ciudad y como se construyen tales formas arquitectónicas. La arquitectura es aquello que da a la ciudad su sentido [2].

Pero la arquitectura también es material histórico. Trabajar sobre la ciudad existente destruida significa trabajar sobre la historia, pero también ajustar soluciones y maneras de hacer históricas a la Modernidad. En el trabajo sobre la ciudad existente queremos reafirmar el poder de la arquitectura desde su tradición clásica, desde el peso abstracto de la historia [3], pero con la sensibilidad contemporánea, como por ejemplo, la de aquellos tiempos de la postguerra milanesa. Esto nos obliga a conocer nuestra cultura como una cosa operativa [2], a utilizar la historia de la arquitectura como un lugar vivo al que acudir.



**Figura 1.** Complejo polifuncional Corso Italia. Milán 1949-1956

Para mostrar también la importante actualidad de aquella arquitectura milanesa es necesario recuperar del olvido historiográfico – un olvido intencionado- al último de los arquitectos modernos de entonces: Luigi Moretti.

Después de la guerra los italianos renunciaron al racionalismo de su juventud al reconocerlo como fascista, incorporaron la historia al querer recuperar aquello que la Modernidad había abandonado, pues en Italia en general y en cierta manera también en España, no se puede escapar del peso de la Historia. Así pues, Moretti nos sirve de excusa ahora para hablar de regeneración urbana, para explicar el tratamiento arquitectónico de los centros urbanos históricos, para encontrar el nexo de la Modernidad con la Historia y las relaciones entre lo nuevo y lo viejo [1], la historia como recurso no como evocación.

Moretti es un arquitecto romano que actuará sin prejuicios en Milán desde 1947 hasta 1956. Sus obras destilarán historia actualizándola en la práctica del proyecto [3]. Utilizó los valores de la profundidad, la riqueza espacial y la volumétrica, todos

atributos plásticos del barroco, por tanto, de la historia [4], Rompió el viejo orden urbano creando nuevos recorridos. Nunca produciendo una visión unitaria o general, sino una visión temporal o sucesiva a la manera de la pintura de Caravaggio [5]. Moretti construye objetos urbanos y, por tanto, interviene sobre la forma urbana [6] relacionando el equilibrio entre masa, articulación volumétrica y estructura [3], entre materiales, la técnica y el lugar. Cada ciudad está construida por obras y proyectos realizados o no, la mayoría de las veces solamente por adición y no por sustitución. A los proyectos les corresponde evocar cuentas olvidadas y mostrar la vía a seguir [7].



**Figura 2.** Casa-albergo via Corridoni. Milán 1947-1950

En la experiencia de las *Case-Albergo*, Moretti se coló rápidamente por la ventana abierta de la nueva situación con unos proyectos que incluían estrategias financieras para la promoción, nuevos sistemas constructivos y unos cambios tipológicos adecuados que preparaban la flexibilidad de funciones tan actuales ahora mismo [8]. Se ganó la confianza de la administración de postguerra para consolidar unas actuaciones públicas y privadas, como promotor y reunió con ambición e ingenio el conocimiento de las leyes del mercado y la exigencia habitativa desde su posición de arquitecto.



**Figura 3.** Complejo polifuncional Corso Italia. Milán 1949-1956

Estos alojamientos podían acoger a solteros, parejas jóvenes sin hijos o con uno solo, cosa que no existía en el mercado, casi como ahora mismo. Estaban destinados a los

sectores sociales en donde había empleados, enseñantes, magistrados, profesionales, estudiantes, técnicos, operarios, etc. que antes tenían que recurrir a las pensiones. Las viviendas se planteaban con baños incorporados a la habitación principal, en los edificios había lavandería, salones de lectura, servicios y espacios comunes amplios, zonas deportivas, etc. [9]. En palabras del propio Moretti: *“Como un pequeño centro urbano concentrado en un solo edificio de desarrollo vertical”* [5]. En el caso del complejo polifuncional del Corso Italia, situado en una zona más céntrica, en el área de negocios, la mixtura de funciones fue la clave del éxito. No sólo habría viviendas, también se construyeron oficinas, locales comerciales al nuevo espacio urbano interior bien conectado a las calles de alrededor.

## CONCLUSIONES

Los mecanismos y las herramientas para actuar sobre la ciudad existente desde la arquitectura con el objetivo de regenerar la ciudad, tienen ejemplos paradigmáticos a los que recurrir en la propia historia de la arquitectura, tanto en los periodos recientes como en aquellos pertenecientes a la tradición clásica. Las operaciones llevadas a cabo por los arquitectos que actuaron en la destruida ciudad de Milán en la postguerra, con la adaptación de soluciones de la historia a la modernidad, deben convertirse en material al que recurrir para reflexionar sobre los modos actuales de hacer ciudad.

## REFERENCIAS

- [1] Quesada García, S. "La arquitectura del silencio. Las obras de Asnago y Vender y Caccio Dominioni". En: Actas del congreso internacional "Los años 50: La arquitectura española y su compromiso con la historia": se celebró en Pamplona, 16 y 17 de marzo del 2000, pp. 283-290. Pamplona: T6 Ediciones (2000).
- [2] González Capitel, A. "De Kahn a Koolhaas. Apuntes rápidos sobre la arquitectura en el último tercio del siglo XX". Revista "Arquitectura (Madrid. 1959)" nº 324; pp 54-61. (2001)
- [3] Casciato, M., Guccione, M., Reichlin, B., Tedeschi, L., Viati Navone, A., Luigi Moretti architetto. Dal razionalismo all'informale, catálogo de la exposición, MAXXI, Mondadori Electa, (2010).
- [4] Casiraghi, A. "Il Quartiere "Cofimprese" Rugabella. Cause e condizioni della forma" en revista Archi: rivista svizzera di architettura, ingegneria e urbanística. Zurich, nº 3, pp 66-71 (2011).
- [5] Rostagni, C. "Tra professione e ricerca. L'avventura di Luigi Moretti a Milano" en revista Archi: rivista svizzera di architettura, ingegneria e urbanística. Zurich, nº 3, pp 20-23 (2011)
- [6] Caruso, A. "Moretti milanese" en revista Archi: rivista svizzera di architettura, ingegneria e urbanística. Zurich, nº 3, p 17 (2011).
- [7] Colotti, F. "Sdoganamento, per frammenti belli e impossibili? Le case-albergo" en revista Archi: rivista svizzera di architettura, ingegneria e urbanística. Zurich, nº 3, pp 60-65 (2011)
- [8] Irache, F. "Lame nella città. Il quartiere Missori" en revista Archi: rivista svizzera di architettura, ingegneria e urbanística. Zurich, nº 3, pp 42-54 (2011).
- [9] Reichlin, B., Viati Navone, A. "Dalle case-albergo al "palazzo volante". Una promenade fra tensioni spaziali e percettive" en revista Archi: rivista svizzera di architettura, ingegneria e urbanística. Zurich, nº 3, pp 24-36 (2011).

## Optimización de parámetros en el diseño de una prótesis de hombro

J. Jordán<sup>(1)</sup>, B. Mico-Vicent<sup>(1)</sup>, V.J. Seguí<sup>(2)</sup>, S. Sánchez-Caballero<sup>(2)</sup>,  
R. Pla<sup>(2)</sup>, M.J. Reig<sup>(2)</sup>

*(1) Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad*

*(2) Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales  
Escuela Politécnica Superior de Alcoy. Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)  
e-mail: jorjornu@eio.upv.es*

### RESUMEN

Este trabajo pretende resumir los últimos resultados obtenidos en la optimización de parámetros de una prótesis de hombro. Las prótesis de hombro son articulaciones artificiales que sustituyen a las naturales cuando estas ya no pueden cumplir con su función. En este trabajo se ha modelado una prótesis digital, a la que se le ha modificado ciertos parámetros siguiendo un diseño de experimentos. Los resultados obtenidos se han analizado llegando a las mejores condiciones para que una prótesis de adapte de la mejor forma a una persona. En concreto se han optimizado los parámetros para conseguir minimizar el ángulo máximo de contacto, y la fuerza máxima de deltoides.

### INTRODUCCIÓN

La artroplastia de hombro consiste en la sustitución de la articulación natural del hombro por una prótesis artificial. Esta operación se realiza normalmente por casos de artritis o artrosis, y en algunas ocasiones debido a una fractura irreparable. Las prótesis de hombro están hechas de Polietileno y Titanio, y suelen durar entre 10 y 20 años.

Los avances médicos han hecho que en la última década, las articulaciones de hombro artificiales incrementen notablemente la cantidad de componentes, y con ello que se consiga una mejor adaptación al paciente. Esta característica multicomponente hace que sea posible manipular los parámetros de la prótesis durante la operación e incluso después de ella.

En la figura 1 se puede observar un esquema de una prótesis de hombro y su ubicación en el ser humano. El presente estudio trata de optimizar la combinación de los parámetros de la prótesis, con el fin de minimizar dos de las propiedades que los médicos estiman relevantes para la adaptación al paciente. En concreto se va a minimizar el ángulo máximo de contacto (medida en grados) y la fuerza deltoide máxima (medida en Newtons). Pese a que existe la opción de optimización mediante análisis multirespuesta, se cree oportuna mostrar la optimización de cada respuesta independientemente, y que sean los médicos quienes decidan a que respuesta se le da prioridad en caso de que algún factor optimice a niveles diferentes las respuestas.



Figura 1. Esquema de una prótesis artificial de hombro.

## MÉTODOLÓGÍA

### Decisión de los parámetros a evaluar y las respuestas

Con el fin de conocer que parámetros y respuestas se debían trabajar, se consultó con médicos expertos en prótesis de hombro. En la tabla 1 se recoge toda la información:

Tabla 1. Factores y respuestas de trabajo.

Factores	Bajo	Alto	Unidades	Var. Respuesta	Unidades	Objetivo
Diámetro glenosfera	30	50	mm	Angulo mínimo contac	grados	
Lateralización glenosfera	0	12	mm	Angulo max cont	grados	Minimizar
Excentricidad	0	5	mm	Fuerza deltoide max	N	Minimizar
Tild	-15	15	grados	F. Normal/estabilizadora max	N	
Ángulo corte húmero	135	155	grados	F.tangencial/luxante max	N	
Offset	0	15	mm			
Lateralización húmero	0	17	mm			
Densidad osea acromio	-1	1				
Densidad osea glenosfera	-1	1				
Tornillo 1	-5	5	grados			
Tornillo 2	-5	5	grados			
Tornillo 3	-5	5	grados			

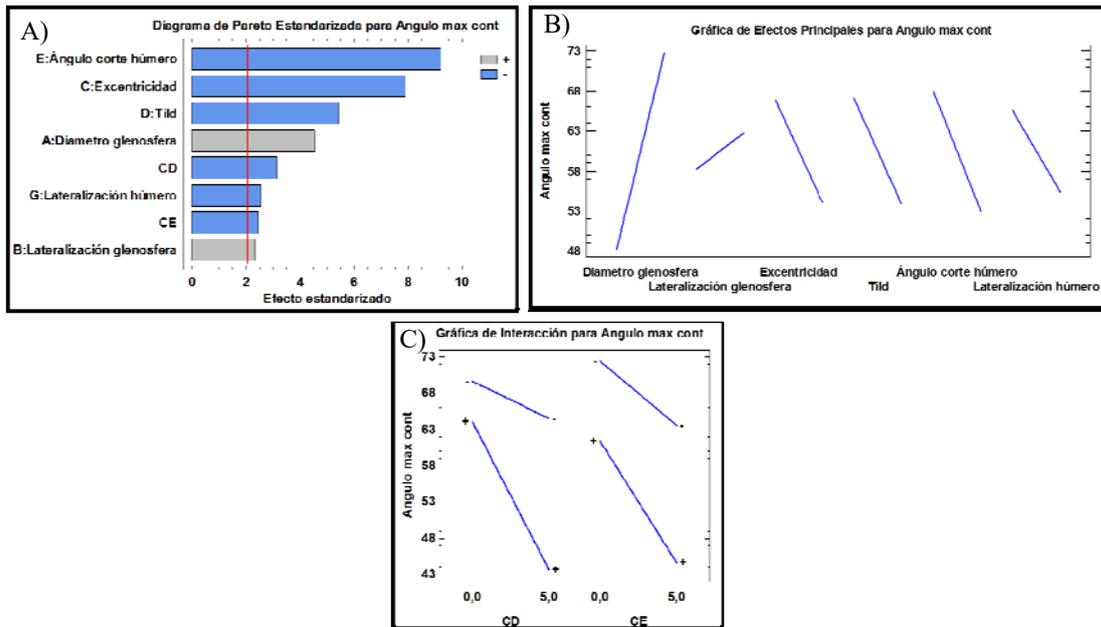
El diseño de experimentos propuesto es un Plackett-Burman, que deriva de los diseños  $2^K$  y que reduce el número de experimentos a 40.

**Herramientas empleadas**

El software empleado es muy específico. Para el diseño 3D de la prótesis se utilizó el Soliworks 2016. Los resultados de las variables respuesta se obtuvieron con el Mathematica 10.4.1. Y por último, el análisis estadístico se realizó con el Statgraphics Centurion XVI.II.

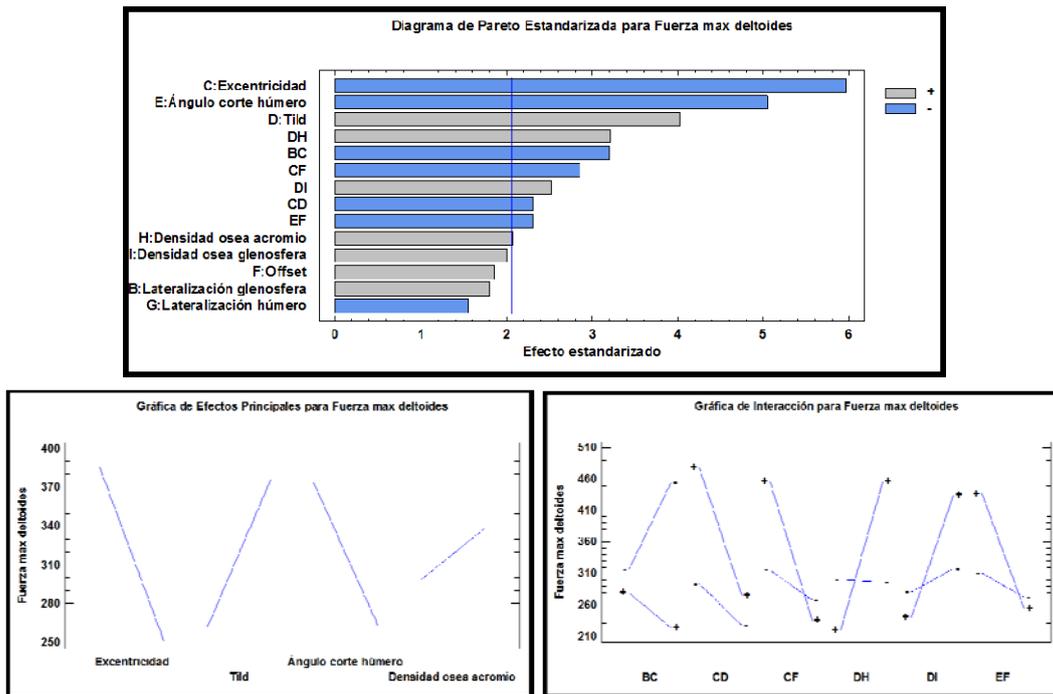
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Se procede para minimizar el ángulo máximo de contacto. En la figura 2 aparece el gráfico de Pareto del cual se resuelven los factores significativos, además también aparecen los gráficos de efectos simples e interacciones. En ellas se aprecia que el diámetro de glenofera y la lateralización de la glenofera deben estar en su nivel bajo, y la excentricidad, el tild, el ángulo de corte del húmero y la lateralización del húmero deben estar en su nivel alto. El gráfico de interacciones muestra que con esos mismos niveles se produce una interacción entre la excentricidad y el tild que logra el menor ángulo de contacto, al igual que la interacción entre la excentricidad y el ángulo de corte del húmero.



**Figura 2.** A) Gráfico de Pareto para el ángulo máximo de contacto. B) Gráfico de efectos simples para el ángulo máximo de contacto. C) Gráfico de interacciones dobles para el ángulo máximo de contacto.

En el caso de la variable fuerza deltoide máxima, se pueden ver los mismos análisis que para la variable anterior en la figura 3. En este caso la información que se obtiene, es que para minimizar la fuerza deltoide máxima, se ha tener la excentricidad y el ángulo de corte del húmero a nivel alto, mientras que el tild y la densidad ósea del acromio deben estar a nivel bajo. Estos mismos niveles se mantienen en las interacciones, y además se observa que hay muchas más interacciones capaces de afectar a la fuerza deltoide máxima.



**Figura 3.** A) Gráfico de Pareto para fuerza deltoide máxima. B) Gráfico de efectos simples para fuerza deltoide máxima. C) Gráfico de interacciones dobles para fuerza deltoide máxima.

Finalmente, como resumen de las condiciones óptimas para ambas variables respuestas, se construye la tabla 2:

**Tabla 2.** Condiciones para generar los mínimos en las variables respuesta.

Ángulo máximo de contacto			Fuerza deltoide máxima		
Factor	Óptimo	Unidades	Factor	Óptimo	Unidades
Diámetro glenosfera	30	mm	Excentricidad	3,46	mm
Lateralización glenosfera	12	mm	Tild	-15	grados
Excentricidad	4,68	mm	Ángulo corte húmero	154,99	grados
Tild	14,07	grados	Offset	12,94	mm
Ángulo corte húmero	154,64	grados	Densidad ósea acromio	1	nivel
Lateralización húmero	17	mm	Densidad ósea glenosfera	-1	nivel
			Laterización glenosfera	1,3	mm

Con los niveles de la tabla 2 se estima que el valor del ángulo máximo de contacto sea 21,65° y el de la fuerza deltoide máxima 135,75N. Son valores muy inferiores a los obtenidos en las pruebas.

### CONCLUSIONES

Se han logrado optimizar los factores que afectan al ángulo máximo de contacto y a la fuerza deltoide máxima. Puesto que ambas variables no son óptimas con los mismos niveles, será tarea del cirujano-traumatólogo dar prioridad a una de ellas.

## Efectos de la corrosión metálica en el comportamiento acústico de las cuerdas de acero de la guitarra

J. L. López<sup>(1,2)</sup>, J. Bonastre<sup>(1)</sup>, J. Gabriel Segura<sup>(2)</sup>, J. M. Gadea<sup>(2)</sup>, E. Juliá<sup>(2)</sup>,  
F. Cases<sup>(1)</sup>

(1) *Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Valencia, Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoy (Alicante)*

(2) *Departamento de Mecánica de los Medios Continuos y Teoría de Estructuras, Universidad Politécnica de Valencia, Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoy (Alicante)*

### RESUMEN

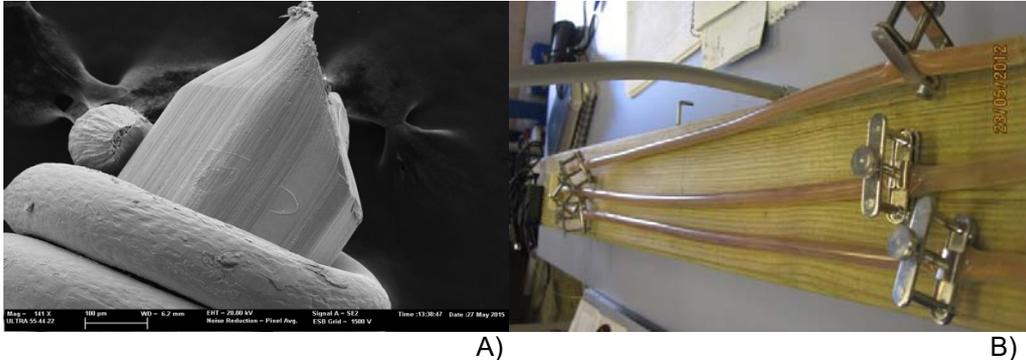
El estado de corrosión de las cuerdas de acero de las guitarras y su morfología han sido evaluados en función del tiempo de exposición al ataque corrosivo de una disolución de sudor humano sintetizado. Se ha evaluado la velocidad instantánea de corrosión mediante la resistencia de Polarización. Se utilizó la espectroscopía de impedancia electroquímica para medir el estado de corrosión de las cuerdas sumergidas en la disolución de sudor humano artificial. Se ha analizado la variación de los parámetros vibro-acústicos: Los cambios en el contenido armónico del sonido se han estudiado mediante la transformada rápida de Fourier y mediante espectrogramas. A través de los sucesivos estadios del ataque corrosivo se ha establecido la correlación entre las medidas electroquímicas y las acústicas. Así pues, como conclusión los procesos de corrosión controlada podrían utilizarse para cuantificar el estado de corrosión y relacionarlo con las propiedades acústicas de las cuerdas de acero de los instrumentos musicales.

### INTRODUCCIÓN

Los guitarristas experimentan como sus guitarras van transformando su sonido a medida que avanza el estado de corrosión de las cuerdas día tras día. Éste proceso es atribuible al contacto con el sudor de los dedos. En la bibliografía existen escasas referencias de trabajos relacionados con estudios de corrosión de cuerdas de guitarra metálicas en medios que simulen los fluidos humanos. Así, se tiene constancia de un grupo de la Universidad de Zagreb [1-3]. Su interés se centra en el proceso de corrosión de las cuerdas provocado por la transpiración de la piel y en la consiguiente generación de sales disueltas. En sus trabajos se ensayaron 6 cuerdas D´Addario: tipo W (wrap): E6, A5 y D4, que se muestran en la Fig.1 A), están formadas por dos cables, uno de acero de sección transversal hexagonal, con baño de estaño, otro de acero con baño de níquel, de sección circular que permanece arroyado al primero tipo S (single): g3, b2, e1, formadas por un solo cable de acero de sección circular [4].

El equipo realizó experiencias publicadas en 2009 con las cuerdas E6 y D4 [1], en 2010 abarcó las seis cuerdas [3]. En nuestro trabajo, la hipótesis básica tiene como premisa inicial que la composición química de las cuerdas influye en las cualidades del sonido [4]. Para ello, se ha elegido el mismo modelo de cuerdas D4 D´Addario utilizadas por los investigadores de Zagreb [1-3]. Se han simulado las condiciones reales en las que se produce la corrosión de las cuerdas y se ha evaluado el estado de

corrosión de sus componentes metálicos en función del tiempo de exposición a los agentes corrosivos. Han sido analizados los cambios en la composición superficial y morfología y se han evaluado los parámetros vibro-acústicos y los cambios que se producen en éstos como consecuencia de la corrosión. Finalmente se han establecido relaciones entre las medidas de corrosión y las medidas acústicas.



**Figura 1.** A) Microfotografía mediante FESEM de una cuerda de guitarra eléctrica D4 [1]. B) cuerdas D4 alojadas en tubos de silicona y sometidas al efecto del sudor artificial.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Equipamiento y procedimiento experimental electroquímico.

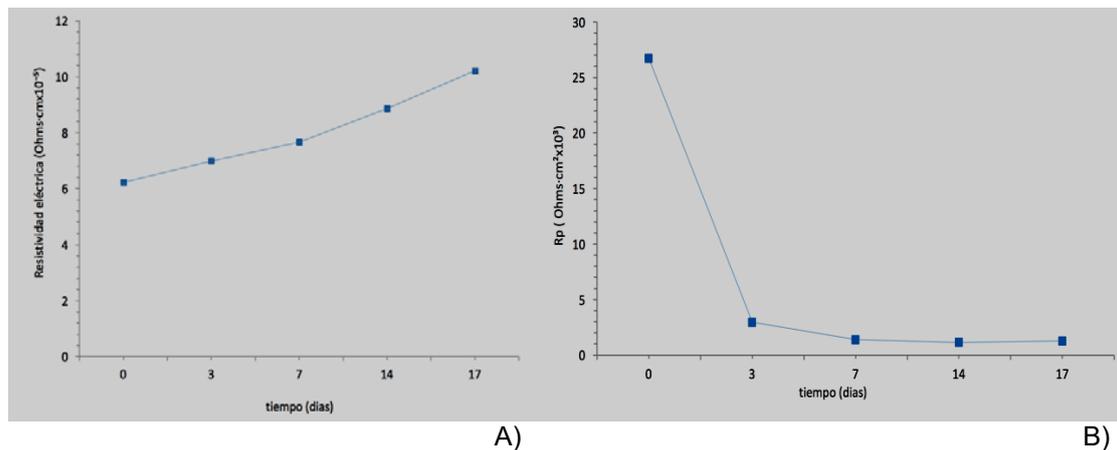
Las cuerdas se han sometido a un tratamiento con acetona en baño de ultrasonidos y posteriormente se han secado. Las cuerdas elegidas han sido sometidas a procesos de corrosión controlada, utilizando para ello disoluciones que han simulado la composición electrolítica del sudor humano, según las normas UNE-EN 1811:1999+A1 y UNE-EN ISO 17700. La concentración establecida por la norma se ha diluido a 1/10. En cada proceso experimental se han utilizado tres tubos de silicona y tres cuerdas idénticas, cada tubo de silicona ha sido cerrado herméticamente alojando en su interior una longitud de 44 cm de cuerda inmersa en un volumen de 5,5 ml de la disolución de sudor artificial. La Figura.1 B) muestra este montaje experimental. Los tubos se cerraron con pinzas de acero en sus extremos. Las muestras se han extraído a distintos tiempos de las disoluciones, concretamente a los 3, 7, 14 y 17 días, para llevar a cabo las siguientes medidas:

- 1) Medidas longitudinales “en seco” para estimar la resistividad electrónica de las cuerdas. Se han utilizado un par de pinzas conectadas al potencióstato-galvanostato modelo Autolab Ecochemie PGSTAT302.
- 2) La velocidad instantánea de corrosión de las muestras sumergidas en sudor artificial mediante la técnica de  $R_p$  (Resistencia de polarización). Al final del proceso experimental se han obtenido las curvas de polarización.
- 3) Caracterización eléctrica mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).
- 4) Medidas gravimétricas, para determinar la pérdida de peso por corrosión.
- 5) Se determinó la morfología de las muestras mediante un equipo de microscopía FESEM Zeiss Ultra 55 empleando un voltaje de aceleración de 3kV. Se realizaron medidas de energía dispersiva de rayos X (EDX) entre 0 y 20 kV.
- 6) El grado de corrosión en correlación con las propiedades vibro acústicas.

### Equipamiento y procedimiento experimental Vibro-acústico.

Tras llevar a cabo medidas electroquímicas al finalizar cada ciclo experimental, se han realizado medidas de presión acústica para caracterizar el comportamiento vibracional de las cuerdas. Las medidas se han realizado en una cámara semianecoica mediante microfonía omnidireccional. Un prototipo de diapason de pruebas se ha diseñado expresamente para el experimental. En éste, la cuerda se sujeta en sus dos extremos a una longitud de 647,7mm, sometiéndose a una tensión de 89N para mantenerse afinada en su primer modo de vibración a 147Hz. Las señales se han procesado para determinar su contenido en frecuencia mediante la FFT (Transformada Rápida de Fourier), proporcionando la amplitud de cada uno de los armónicos, así han sido estudiados los cambios en el contenido armónico de la cuerda con las sucesivas fases de corrosión. Dado que la FFT no proporciona información sobre el eje temporal, el análisis de espectrogramas, ha proporcionado la permanencia en el tiempo de cada uno de los armónicos presentes durante la vibración.

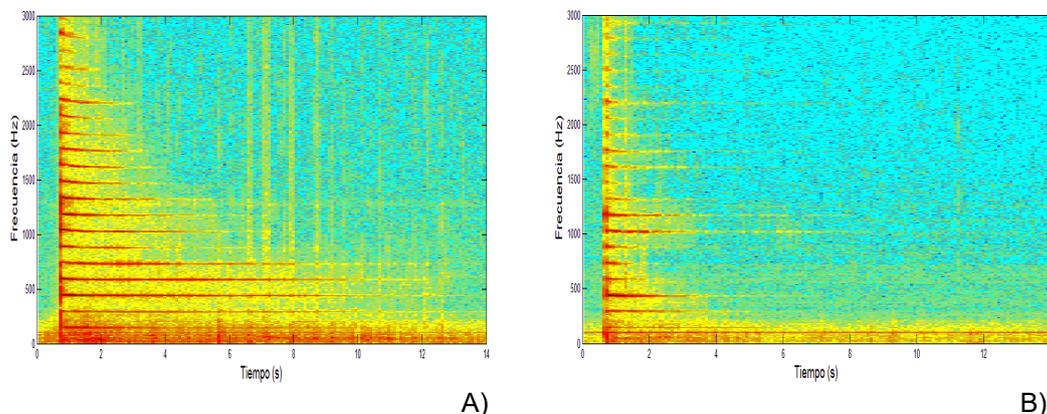
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 2.** A) Resistividad para la cuerda D4 a lo largo del ataque corrosivo. B) Rp en disolución para la cuerda D4 a lo largo del ataque corrosivo.

La Fig.2 A) evidencia como la resistividad eléctrica va aumentando a lo largo del ataque corrosivo. Se están formando óxidos superficiales que provocan la disminución de la conductividad de la cuerda. Esta masa de óxidos al desprenderse parcialmente de la cuerda provoca que su área disminuya. Se produce por lo tanto una sensible pérdida de masa como consecuencia de la descomposición del metal. La Fig.2 B) presenta las medidas de Rp en las cuerdas sumergidas en la disolución de sudor artificial. El ataque corrosivo se inicia con intensidad y va adquiriendo un valor estable a lo largo del tiempo de exposición a la disolución de sudor. La Figura.3 A) expone el espectrograma de las cuerdas antes de ser introducidas en la disolución de sudor humano sintetizado. En la imagen están presentes la totalidad de los modos de vibración que constituyen el espectro característico de las cuerdas D4. Las frecuencias se van atenuando en el tiempo gradualmente, desde las más altas hasta el primer modo de vibración a 147 Hz que perdura más allá del eje. La Figura.3 B) muestra el espectrograma de las cuerdas al tercer día del proceso experimental, a excepción de

la frecuencia fundamental el resto de los modos de vibración se atenúan prácticamente a los tres segundos.



**Figura 3.** A) espectrograma inicial de espectro para una cuerda D4. B) espectrograma a los 3 días del ataque corrosivo.

## CONCLUSIONES

Se evidencia que las medidas de la  $R_p$  y de la amplitud de las frecuencias decrecen de forma similar bajo el efecto de la corrosión. Como conclusión cabe afirmar que los métodos electroquímicos basados en el control de la corrosión pueden constituir un medio para evaluar los cambios en el comportamiento acústico de las cuerdas de acero de los instrumentos musicales.

## REFERENCIAS

- [1] Rezić I., Ćurković L., Ujević M., Metal ion release from electric guitar strings in artificial sweat, *Corros. Sci.* 51, 1985–1989 (2009).
- [2] Rolich T., Rezić I., Ćurković L., Estimation of steel guitar strings corrosion by artificial neural network, *Corros. Sci.* 52, 996–1002 (2010).
- [3] Rezić I., Ćurković L., Ujević M, Study of microstructure and corrosion kinetic of steel guitar strings in artificial sweat solution, *Mater. Corros.* 61, 524–529 (2010).
- [4] Jahnel F., *Manual of guitar technology: The history and technology of plucked string instruments*, Das musikinstrument, Frankfurt am Main, 1981.

## Modelos epidemiológicos bidimensionales

**B. Cantó, C. Coll, S. Romero-Vivó, E. Sánchez**

*Institut de Matemàtica Multidisciplinar Universitat Politècnica de València*

*Camino de Vera s/n 46022 Valencia*

*e-mail: {bcanto,mccoll,sromero,esanchezj}@mat.upv.es*

### RESUMEN

En algunos modelos epidemiológicos conviven individuos susceptibles, individuos infectados y los contaminantes que provocan la enfermedad y se modelizan usando ecuaciones diferenciales ya que se trata de modelos deterministas en tiempo continuo. Si estos modelos dependen del tiempo y del espacio, se modelizan usando sistemas bidimensionales y, en ese caso se usan las ecuaciones en derivadas parciales.

En este trabajo se introduce los modelos matemáticos en tiempo continuo bidimensionales y se presenta su aplicación a un modelo epidemiológico concreto, con el fin de estudiar su número reproductivo básico.

### INTRODUCCIÓN

Las enfermedades infecciosas siguen siendo una causa importante de morbilidad y mortalidad en todo el mundo. El VIH, la tuberculosis y la malaria causan, según estimaciones, el 10% de las muertes cada año. Los recientes brotes de Ébola han dado lugar a un número sin precedentes de casos y de muertes, y nuevos patógenos siguen apareciendo cada año. Otro tipo de enfermedades infecciosas son las que sufren los animales y que son transmisibles al hombre, conocidas por las zoonosis. Estas enfermedades son importantes por las pérdidas económicas que causan y porque, aunque la mayoría no son mortales para los humanos, sí que les puede provocar daños graves y sobre todo aumentan la mortalidad en los animales. Algunos ejemplos que pueden ser destacables son la fiebre carbonosa, la leptospirosis, el cólera porcino o la salmonella, entre otros, (ver [1] para mayor información).

La salmonelosis es una enfermedad causada por un grupo de bacterias que se encuentran en el tracto intestinal de humanos y animales. Esta bacteria se elimina a través de las heces de los animales o personas infectadas. En animales puede afectar a diversas especies incluyendo aves de corral, cerdos y reptiles [2]. Además, se transmite de los animales a las personas por el consumo de productos derivados de los mismos, por ejemplo huevos y leche.

Numerosos autores han diseñado modelos para enfermedades infecciosas con el fin de estudiar su comportamiento a largo plazo, por ejemplo, en [3]. Una herramienta muy útil en este proceso son los modelos matemáticos cuyo análisis permite reducir costes y mejorar los rendimientos de las acciones acometidas. Cada vez los modelos matemáticos son más complejos, abarcando más de una variable y más situaciones.

En los modelos unidimensionales se asume que una de las variables prevalece sobre el resto y se estudia la evolución de esta variable, su control y cómo influye dicha variable en el comportamiento del sistema. En cambio los modelos bidimensionales consideran las variaciones de dos dimensiones.

Los modelos bidimensionales más utilizados son los introducidos por [4] y [5]. Varios libros han desarrollado la teoría para estos modelos, tanto en el caso general como con restricciones de positividad, ver, por ejemplo, [6], [7] y [8].

Uno de los problemas más importantes para conocer el comportamiento de los sistemas positivos bidimensionales es la propiedad de estabilidad. Un sistema es estable si para entradas acotadas se producen salidas acotadas. En el caso de utilizar límites se cumple que cuando el tiempo tiende a infinito, el sistema tiende a un valor determinado. Hay numerosos trabajos sobre el estudio de esta propiedad para sistemas bidimensionales. Cabe destacar el estudio de la estabilidad interna y el comportamiento asintótico para sistemas positivos en dos dimensiones que ha sido estudiado por [9] y el estudio de la estabilidad de sistemas positivos 2D descritos por el modelo de Roesser utilizando realimentaciones de estados que ha sido tratado en [10].

A continuación se presenta un modelo epidemiológico por transmisión indirecta, es decir, aquel en que los individuos se infectan por contacto con un patógeno y no por contacto directo con otros individuos infectados.

## MODELIZACIÓN DE UN SISTEMA BIDIMENSIONAL EN TIEMPO CONTINUO

En este trabajo presentamos un modelo continuo bidimensional. En nuestro modelo los individuos están situados en  $L$  compartimentos del mismo tamaño y, por tanto el espacio se define como  $\Omega = (0, L)$ . Los individuos se dividen en susceptibles,  $S(x, t)$ , es decir, aquellos individuos que no son inmunes al agente infeccioso, y que por tanto pueden infectarse si se exponen al agente infeccioso, e infectados,  $I(x, t)$ , es decir, aquellos individuos que están infectados y, que en nuestro caso, no pueden transmitir la enfermedad a los individuos susceptibles, ya que su infección no es contagiosa. Además, al tratarse de un modelo donde la transmisión de la infección se produce de manera indirecta, la variable  $C(x, t)$  representa la densidad espacial de contaminación ambiental. Nótese que estas variables son bidimensionales ya que dependen del espacio,  $0 \leq x \leq L$  y del tiempo  $t$ . En este modelo asumimos que cada individuo tiene la misma probabilidad de contraer la enfermedad y que la población total se mantiene constante y es igual al dominio.

Como se trata de un sistema bidimensional en tiempo continuo, con el fin de modelizar dicho sistema denotamos

$$S(t) = \int_{\Omega} S(x, t) dx, \quad I(t) = \int_{\Omega} I(x, t) dx, \quad C(t) = \int_{\Omega} C(x, t) dx.$$

Además, en el proceso intervienen los siguientes parámetros:  $0 < p, q, s < 1$ , representan la tasa de supervivencia de los individuos susceptibles, infectados y del contaminante, respectivamente;  $\mu(x, t)$  representa la tasa de fallecidos y  $\sigma C(x, t) S(x, t)$  denota la tasa de transmisión de la enfermedad por contacto con el contaminante, siendo  $\sigma$  el parámetro que denota la tasa de exposición del individuo al contaminante. Por último, el término  $\beta I(x, t)$ ,  $0 < \beta < 1$ , representa la densidad del contaminante producido por los individuos infectados y  $\alpha^2$  denota el coeficiente de difusión. Del mismo modo que hemos hecho anteriormente, denotamos

$$g(t) = \sigma \int_{\Omega} C(x, t) S(x, t) dx.$$

Con todo esto, el modelo matemático se representa con el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= (p - 1)S - \sigma CS + \mu \\ \frac{\partial I}{\partial t} &= (q - 1)I + \sigma CS \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= (s - 1)C + \beta I + \alpha^2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Con el fin de estudiar la evolución de la enfermedad, utilizaremos la aproximación lineal del sistema original. La técnica comúnmente usada en estos trabajos es hacer la linealización alrededor del punto de equilibrio, que en nuestro caso es el punto en que no existen individuos infectados ni bacterias y se representa por  $P_0(S_0, 0, 0)$ . Una vez linealizado el sistema, se considera el subsistema formado por los individuos infecciosos y por las bacterias, dado por

$$\frac{\partial z}{\partial t} - A_r \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = (F - V)z$$

Donde  $z(x, t) = col(S(x, t), I(x, t), C(x, t))$  y  $A_r, F, V$  representan la matriz de difusión, la matriz de infección y la matriz de evolución, respectivamente, y vienen dadas por

$$A_r = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \alpha^2 \end{pmatrix}, \quad F = \begin{pmatrix} 0 & \sigma S_0 \\ \beta & 0 \end{pmatrix}, \quad V = \begin{pmatrix} (1 - q) & 0 \\ 0 & (1 - s) \end{pmatrix}.$$

Con este sistema ya se puede estudiar el número reproductivo básico y esto es lo que se muestra en la siguiente sección.

## NÚMERO REPRODUCTIVO BÁSICO

El número reproductivo básico para un sistema epidemiológico, se define como el número esperado de nuevos individuos infectados que produciría una persona infectada durante su periodo de contagio a través del contaminante que este individuo expulsa, en una población de personas susceptibles a la enfermedad, es decir, sin resistencia específica frente a ese patógeno. Este valor no tiene en cuenta a los individuos infectados por casos secundarios. Además, el número reproductivo básico está muy relacionado con el comportamiento del sistema, ya que si el sistema tiende a un punto de equilibrio implica que la enfermedad tiende a desaparecer, mientras que si el sistema no tiende a dicho punto, la enfermedad puede ser endémica o tender a crecer provocando una pandemia.

En nuestro modelo la matriz  $(V - \mu^* A_r)^{-1}$  representa la transición esperada a lo largo de su vida, donde  $\mu^*$  es el valor propio principal, ver [11], y la matriz  $F(V - \mu^* A_r)^{-1}$  genera los individuos infectados secundarios y los contaminantes secundarios

producidos por un individuo infectado primario. Por tanto, se puede comprobar que el número reproductivo básico es el radio espectral de esta matriz,

$$R_0 = \rho(F(V - \mu^* A_p)^{-1}).$$

Así, para que dicho sistema continuo sea estable y, que, por tanto, la epidemia tienda a desaparecer, el número reproductivo básico debe ser menor que 1, es decir  $R_0 < 1$ .

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad mediante el proyecto MTM2013-43678-P.

## REFERENCIAS

- [1] Keeling, M.J., Rohani P., Modeling infectious diseases in humans and animals, Princeton University Press, Princeton and Oxford (2008).
- [2] Beaumont, C., Burie, J., Ducrot A., Zongo P., Propagation of salmonella within an industrial hen house, SIAM Journal of Applied Mathematics, 72:4, 1113-1148 (2012).
- [3] Cantó B., Coll C., Sánchez E., A study on vaccination models for a seasonal epidemic process, Applied Mathematics and Computation, 243, 152-160 (2014).
- [4] Roesser, R.P., A discrete state-space model for linear image processing, IEEE Transactions on Automatic Control, AC-30, 1-10 (1975).
- [5] Fornasini E., Marchesini G., State-space realization theory of two dimensional filters, IEEE Transactions on Automatic Control, AC-21, 481-491 (1976).
- [6] Kaczorek T., Positive 1D and 2D systems, Springer-Verlag London Limited (2002).
- [7] Wu L., Wang. Z., Filtering and control for classes of two-dimensional systems, Studies in Systems, Decision and Control 18, Springer International Publishing Switzerland (2015).
- [8] Benzaouia A., et al., Two-Dimensional systems: From introduction to state of the art studies in systems, Decision and Control 28, Springer International Publishing Switzerland, (2016).
- [9] Valcher, M.E., On the internal stability and asymptotic behavior of 2D positive systems, IEEE Transactions on Circuits and Systems-I, 44, 602-613 (1997).
- [10] Hmamed, A., Ait Rami M., Alfidí M., Controller synthesis for positive 2D systems described by the Roesser model, Proceedings of the 47<sup>th</sup> IEEE Conference on Decision and Control, Mexico, 9-11 (2008).
- [11] Smith H.L., Monotone dynamical system: an introduction to the theory of competitive and cooperative systems, Mathematical Surveys Monography, American Mathematic Society, Providence (1995).

## Sobre la estabilidad de los sistemas lineales de control SISO

**B. Cantó, R. Cantó, A. M. Urbano**

*Institut de Matemàtica Multidisciplinar*

*Universitat Politècnica de València*

*Camino de Vera s/n 46022 Valencia*

*e-mail: {bcanto,rcanto,amurbano}@mat.upv.es*

### RESUMEN

Dada una matriz cuadrada  $A$ , la relación entre los valores propios de  $A$  y la matriz actualizada mediante una perturbación aditiva de rango uno fue establecida por A. Brauer [1] demostrando cómo modificar un valor propio simple de  $A$  mediante una perturbación de rango uno sin cambiar el resto de sus valores propios.

Recientes y antiguos resultados se pueden considerar como aplicaciones del teorema anterior. En particular, la estabilidad de los sistemas lineales de control positivos tanto en tiempo discreto como en tiempo continuo. Cuando el sistema no es estable, pero es posible estabilizarlo, presentamos un proceso para lograr su estabilización. Estos resultados se aplicarán a los sistemas estocásticos.

### SISTEMAS LINEALES POSITIVOS

Los sistemas positivos modelizan muchas aplicaciones en diferentes campos científicos de Biología, Química, Ecología, Economía y Sociología, entre otros (véase, por ejemplo, [2] y las referencias que aparecen en dicho texto). Estos sistemas representan procesos dinámicos de control con un comportamiento positivo. Un sistema lineal es (internamente) positivo si se parte de un estado inicial no negativo y al aplicarse controles no negativos, tanto el estado como la salida del sistema son también no negativos [3,4].

Cabe destacar la diferencia a la hora de caracterizar la positividad de un sistema lineal según esté definido en tiempo discreto o en tiempo continuo. Un sistema lineal en tiempo discreto es positivo si y sólo si las matrices que forman parte del sistema son no negativas, es decir, si los elementos de las matrices son números reales positivos o nulos. Un sistema en tiempo continuo es positivo si y sólo si la matriz coeficiente es una matriz Metzler, es decir, aquella cuyos elementos de fuera de la diagonal son positivos o cero y si la matriz de control es no negativa.

Es conocido que muchos resultados obtenidos para sistemas lineales generales no pueden ser aplicados directamente a los sistemas positivos. Esta característica hace que el estudio de sistemas positivos sea muy interesante con resultados obtenidos tanto para sistemas en tiempo continuo como en tiempo discreto [5,6].

La propiedad de estabilidad es fundamental para el correcto funcionamiento de cualquier sistema de control y, en particular, de los sistemas de control positivo [7]. En este trabajo consideramos un nuevo procedimiento para estabilizar sistemas lineales de control positivo tanto en tiempo discreto (PLDS) como en tiempo continuo (PLCS). Para ello se pretende construir un feedback o realimentación de estados de forma que el sistema resultante sea asintóticamente estable y positivo y para ello vamos a utilizar el Teorema de Brauer.

Igual que la propiedad de positividad, la caracterización de la propiedad de estabilidad también difiere si hablamos de sistemas lineales en tiempo discreto o de sistemas lineales en tiempo continuo. En el caso discreto, un sistema lineal es asintóticamente estable si la matriz sin controles tiene todos sus valores propios en módulo menor que la unidad y en el caso continuo, el sistema es asintóticamente estable si los valores propios de la matriz sin controles tienen la parte real negativa.

A continuación presentamos los resultados más importantes obtenidos para sistemas lineales de control de Simple Entrada Simple Salida, SISO, en tiempo discreto y en el siguiente apartado estudiaremos los sistemas SISO en tiempo continuo, obteniendo una aplicación a los sistemas estocásticos. Los sistemas estocásticos están incluidos dentro de la teoría de sistemas positivos cuyos procesos están caracterizados por distribuciones de probabilidad o medidas espectrales. Estos sistemas pueden ser modelizados mediante un sistema en tiempo discreto donde la matriz  $A$  es estocástica y pueden ser utilizados, por ejemplo, para el estudio de la evolución de acontecimientos no deterministas. Además, es sabido que las matrices estocásticas juegan una función importante en modelos económicos, véase [8]. Algunos resultados relacionados con los valores propios de matrices estocásticas y sus aplicaciones a las matrices no negativas vienen dados en [9]. El desarrollo de la teoría de estabilidad estocástica está basado en los parámetros de Markov y en el estudio de Lyapunov (más información en [10]).

## ESTABILIZACIÓN DE SISTEMAS SISO PLD

Consideremos un sistema lineal positivo en tiempo discreto SISO

$$x(k+1) = Ax(k) + bu(k)$$

El sistema es asintóticamente estable sí y sólo si el valor propio dominante  $\rho = \rho(A)$  es menor que 1. Si  $\rho > 1$  entonces el sistema es inestable, y si  $\rho = 1$  el sistema se dice que es marginalmente estable.

Consideremos un sistema positivo con  $\rho(A) \geq 1$ . Nuestro objetivo consiste en construir una realimentación de estados  $f$  tal que  $u(k) = f^T x(k)$  y el sistema en lazo cerrado

$$x(k+1) = (A + bf^T)x(k) = A_c x(k)$$

sea positivo, es decir,  $A_c \geq 0$  y asintóticamente estable, i.e.,  $\rho(A_c) < 1$ .

**Proposición 1 (véase [11]).** Consideremos un sistema lineal positivo en tiempo discreto SISO dado por el par  $(A, b)$ . Sea  $\sigma(A) = \{\rho(A), \lambda_2, \dots, \lambda_n\}$  y sea  $x$  un vector propio de  $A^T$  asociado a  $\rho(A)$ . Si  $b^T x \neq 0$ , entonces existe un vector  $f$  tal que

$$\sigma(A_c) = \{\rho(A) + b^T x, \lambda_2, \dots, \lambda_n\}$$

**Consecuencia 2.** Si  $\rho(A_c) = \rho(A) + b^T x < 1$ , entonces el sistema puede ser estabilizado utilizando el método de la potencia y suponiendo que  $A$  tiene un valor propio dominante [12], como se observa en el siguiente procedimiento.

**Procedimiento 3.**Input:  $(A^T, b)$ .

- [1.] Sea  $A_0 = A_1 = A^T$ ,  $i = 1$ ,  $f_0$  el vector nulo.  
 [2.] Aplicar el método de la potencia a  $A_i$  para obtener el valor propio dominante  $\lambda_i$  y el vector propio asociado  $x_i$ .  
 [3.] Si  $\lambda_i < 1$ , el par  $(A_i, b)$  es asintóticamente estable con  $A_i = A_{i-1} + f_{i-1}b^T$ . **End**

En otro caso,

- [4.] Si  $(x_i, b) = 0$ , el par  $(A_i, b)$  no puede ser estabilizado. **End**

En otro caso,

- [5.] Se elige un escalar  $\alpha_i$  tal que el nuevo valor propio  $\mu_i = \lambda_i + (\alpha_i x_i^T) b$  cumple que  $\mu_i < 1$ . Sea  $f_i = f_{i-1} + \alpha_i x_i$ .  
 [6.] Sea  $A_{i+1} = A_i + \alpha_i x_i b^T$ .  $\sigma(A_{i+1}) = \{\lambda_1, \dots, \lambda_{i-1}, \mu_i, \dots, \mu_n\}$  con  $|\mu_i| < 1$ . Sea  $i = i + 1$   
**Goto 2.**

**ESTABILIZACIÓN DE SISTEMAS SISO PLC**

Consideremos un sistema lineal positivo en tiempo continuo SISO

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} = Ax + bu$$

El sistema es asintóticamente estable sí y sólo si el valor propio dominante  $\rho = \rho(A)$  tiene parte real negativa, es decir, si  $Re(\rho) < 0$ . Si  $Re(\rho) > 0$  entonces el sistema es inestable, y si  $Re(\rho) = 0$  el sistema se dice que es marginalmente estable.

Consideremos un sistema positivo con  $Re(\rho) \geq 0$ . Nuestro objetivo consiste en construir una realimentación de estados  $f$  tal que  $u(k) = f^T x(k)$  y el sistema en lazo cerrado

$$\dot{x} = (A + b f^T) x = A_c x$$

sea positivo, y asintóticamente estable. Para realizar este proceso de estabilización se establece un procedimiento análogo al Procedimiento 3 sustituyendo la condición  $\lambda_i < 1$ , por la nueva condición  $Re(\lambda_i) < 0$ .

**APLICACIÓN A LOS SISTEMAS ESTOCÁSTICOS**

Los sistemas estocásticos se utilizan para obtener modelos realistas de fenómenos físicos en un extenso número de disciplinas en ingeniería, sistemas sociales, mercados, administración de empresas, epidemiología y biología moleculares, véase por ejemplo, [13]. Además, la teoría de los procesos de Markov contiene una parte de la teoría de procesos estocásticos, como ocurre con la teoría de colas [14].

Diferentes problemas relacionados con la modelización, análisis, síntesis y simulación de sistemas estocásticos pueden ser encontrados en las referencias señaladas. Con relación a la propiedad de estabilidad, en este apartado aplicamos los resultados

obtenidos en las secciones anteriores para obtener un sistema en lazo cerrado asintóticamente estable y positivo. Por ello, consideremos el sistema lineal en tiempo discreto SISO donde  $A$  es una matriz cuadrada no negativa estocástica izquierda, es decir, cada columna de  $A$  tiene números reales no negativos y su suma es igual a 1.

Se observa que el sistema no es asintóticamente estable porque  $\rho(A) = 1$  es un valor propio de  $A$ ,  $\sigma(A) = \{\rho(A), \lambda_2, \dots, \lambda_n\}$  siendo  $|\lambda_i| < 1, i = 2, 3, \dots, n$  y  $v = (1 \dots 1)^T$  un vector propio de  $A^T$ , asociado a  $\rho(A)$ . Con un proceso similar al Procedimiento 3 es posible estabilizar un sistema estocástico.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad mediante el proyecto MTM2013-43678-P.

## REFERENCIAS

- [1] Brauer, A., Limits for the characteristic roots of matrices IV: Applications to stochastic matrices, *Duke Math. J.*, 19, 75-91 (1952).
- [2] James, D.J.G., Rumchev, V.G., Reachability and controllability of compartmental systems, *Systems Science*, 26, 5-13 (2000).
- [3] Farina, L., Rinaldi, S., *Positive Linear Systems. Theory and Applications*, Pure and Applied Mathematics. John Wiley and Sons, Inc., New York (2000).
- [4] Kaczorek, T., *Positive 1D and 2D Systems*, Springer, London (2002).
- [5] Allen, L.J.S., van den Driessche, P., The basic reproduction number in some discrete-time epidemic models, *Journal of Difference Equations and Applications*, 14, 1127-1147 (2008).
- [6] Caccetta, L., Rumchev, V.G., A survey of reachability and controllability for positive linear systems, *Annals of Operations Research*, 98, 101-122 (2000).
- [7] Leenheer, P.D., Aeyels, D., Stabilization of positive linear systems, *Systems and Control Letters*, 44, 259-271 (2001).
- [8] Silva, M.S., de Lima, T.P., Looking for nonnegative solutions of a Leontief dynamic model, *Linear Algebra and its Applications*, 364, 281-316 (2003).
- [9] Mourad, B., Generalization of some results concerning eigenvalues of a certain class of matrices and some applications, *Linear and Multilinear Algebra*, 61, 1234-1243 (2013).
- [10] Pakshin, P.V., Ugrinovskii, V.A., Stochastic Problems of Absolute Stability, *Automation and Remote Control*, 67, 1811-1846 (2006).
- [11] Bru, R., Cantó, R., Soto, R., Urbano, A.M., A Brauer's theorem and related results, *Central European Journal of Mathematics*, 10(1), 312-321 (2012). DOI: 10.2478/s11533-011-0113-0
- [12] Saad, Y., *Numerical Methods for large eigenvalue problems*, SIAM, Philadelphia (2011).
- [13] Fieberg, J., Ellner, S.P., Stochastic matrix models for conservation and management: a comparative review of methods, *Ecology Letters*, 4, 244-266 (2001).
- [14] Stewart, W.J., *Introduction to the Numerical Solution of Markov Chains*, Princeton Univ. Press, New Jersey (1994).

## **Estudio del proceso de envejecimiento de la superficie del polipropileno en función de las variables del tratamiento de plasma atmosférico, con atmósfera de aire y nitrógeno**

**A. Jorda-Vilaplana, A. Carbonell-Verdu, J. F. Balart, L. Sanchez-Nacher, M. R. Monzó**

*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 de polipropileno, PP. La intrínsecamente baja hidrofiliadad de las superficies poliméricas dificulta la aplicación de adhesivos industriales, y por lo tanto las uniones adhesivas PP/PP presentan bajas prestaciones mecánicas. El pretratamiento de activación superficial mediante tecnologías de plasma atmosférico, ha demostrado ser eficiente, eficaz, flexible y óptimo para mejorar la humectabilidad superficial en materiales poliméricos. La utilización de distintas atmósferas, aire y nitrógeno, durante la aplicación del plasma favorece de forma distinta la adhesión PP/PP cuantificadas en estudios previos. Se ha evaluado 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 y cálculo de las energías superficiales. Estas técnicas permiten evaluar el fenómeno de recuperación hidrofóbica que sufre la superficie del PP por el efecto de envejecimiento. Los resultados obtenidos permiten conocer el tiempo de almacenaje óptimo inferior a 3 días de almacenamiento en condiciones atmosféricas habituales.

### **INTRODUCCIÓN**

La tecnología de plasma atmosférico, es una metodología de fácil implementación en el sistema productivo, de coste económico no muy elevado y totalmente respetuosa con el medio ambiente, al no generar ningún tipo de residuo. Esta tecnología modifica sólo superficialmente al material tratado, sin cambiar sus propiedades generales. Esta modificación es de tipo físico, al aumentar la microrugosidad superficial por microarranque de material; y de tipo químico, al aumentar la polaridad de la superficie. La sinergia de estos dos mecanismos principales, significa un importante aumento de la energía superficial del polímero, que es la responsable de la mejora de la humectabilidad del mismo, y por lo tanto facilitará la aplicación de adhesivos [1-8]. Por otro lado, la tecnología de plasma atmosférico permite utilizar distintas atmósferas. En este trabajo se ha elegido atmósfera de nitrógeno y de aire, para comparar sus efectos sobre la adhesión en uniones PP/PP. Las especies activas generadas en el plasma serán distintas con aire o con nitrógeno, por lo que su efecto sobre la activación superficial también lo será. La cuantificación de la respuesta resistente de las uniones adhesivas, en superficies pretratadas con plasma atmosférico bajo distintas atmósferas y en condiciones de procesado distintas (velocidad de pasada bajo la tobera generadora del plasma y distancia tobera/sustrato de PP) permite obtener las condiciones óptimas de tratamiento superficial desde el punto de vista de aplicaciones tecnológicas donde se requieran altas prestaciones para el polipropileno.

En el presente estudio se ha evaluado el efecto del tiempo tras el tratamiento de plasma atmosférico sobre el sustrato de PP. Las condiciones del proceso de envejecimiento han sido: 25% HR, 25°C de temperatura, durante 30 días. Estas condiciones han sido seleccionadas porque son condiciones usuales de almacenamiento.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

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). Se utiliza un equipo de tratamiento de plasma atmosférico provisto de transformador de alta tensión, generador de plasma y controlador de presión, siendo el modelo utilizado el "Plasma Jet RD1004", ("Plasmatreat GmbH", Alemania).

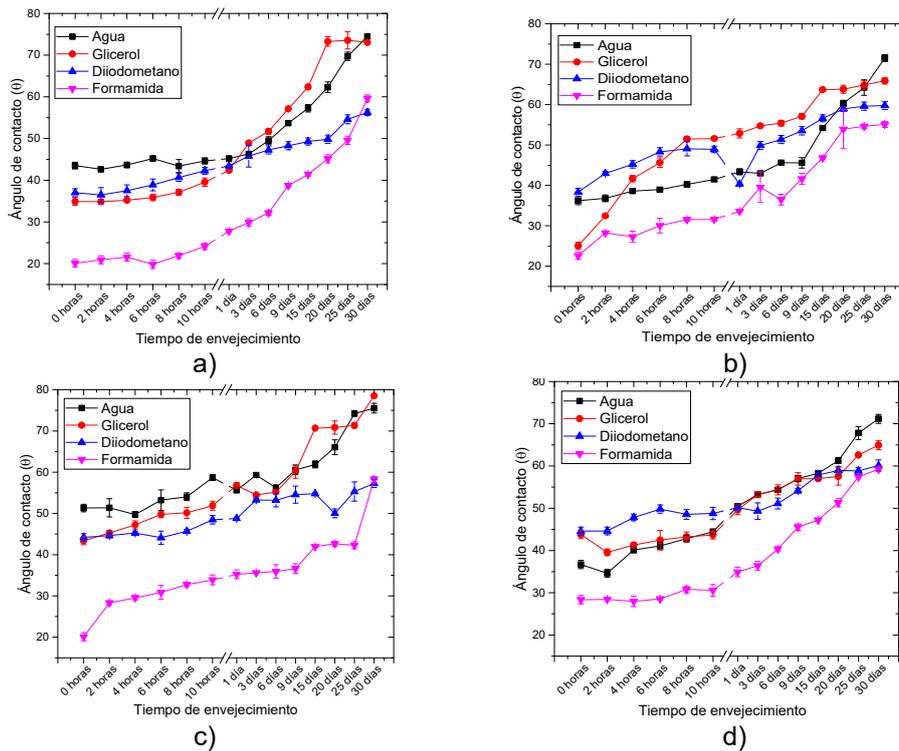
Para determinar la energía superficial de las muestras a través de la medida del ángulo de contacto se han utilizado los siguientes líquidos: diiodometano estabilizado de pureza 99% y proporcionado por Acros Organics (Acros Organics, Geel, Bélgica), agua de doble destilación, formamida y glicerol 99%, (reagent grade) ACS de Scharlau Chemie S.A. (Scharlab S.L. Barcelona, España).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### **Estudio de la variación del ángulo de contacto mediante el proceso de envejecimiento de las muestras de Polipropileno tratadas con atmósfera de aire y nitrógeno**

El estudio de envejecimiento se va a realizar sobre muestras tratadas en las condiciones más optimas, como se ha comentado con anterioridad, se ha tomado una distancia fija de 6 y 10 mm y velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s, utilizando atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno, para evaluar el efecto de la recuperación hidrofóbica sobre las muestras de polipropileno.

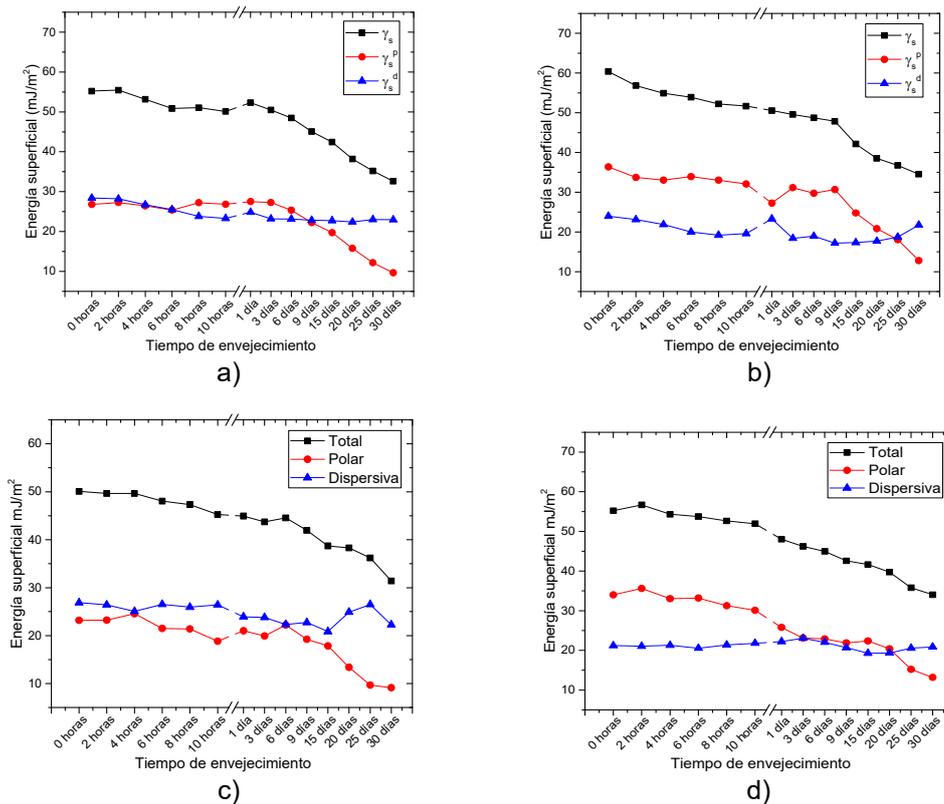
Al realizar el estudio de envejecimiento de las muestras de polipropileno tratadas previamente a diferentes condiciones de velocidad de pasada y distancia sustrato/boquilla, se puede concluir que existe una pérdida de humectabilidad conforme transcurre el tiempo tras el tratamiento con plasma atmosférico. Los incrementos del ángulo de contacto, llevados a cabo tomando el agua como líquido de contacto de referencia, que en una muestra analizada inmediatamente después del tratamiento y una envejecida a 25°C de temperatura y 25% de humedad relativa durante 30 días, pasa de un valor de 43,5° en atmósfera de aire y 36,2° en las muestras tratadas con nitrógeno, a valores de 74,48° para la muestra tratada con atmósfera de aire y valor de 71,53° para la muestra tratada con atmósfera de nitrógeno, a una distancia sustrato/boquilla de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s. La reorientación o incluso desaparición de ciertas especies polares insertadas en la superficie mediante el tratamiento de plasma atmosférico se establece como la causante de esta recuperación hidrofóbica y pérdida de polaridad de las muestras.



**Figura 1.** Recuperación hidrofóbica del polipropileno tratado a una distancia de 6 mm y velocidad de pasada de 100 mm/s con atmósfera de aire (a) y nitrógeno (b) y a una velocidad de pasada de 300 mm/s con atmósfera de aire (c) y nitrógeno (d).

### Estudio de la variación de la energía superficial durante el proceso de envejecimiento de la superficie de polipropileno tratada con plasma atmosférico

La energía superficial ( $\gamma_s$ ) disminuye conforme aumenta el tiempo de envejecimiento de las muestras, lo que repercute en una pérdida de hidrofiliadad. Para el tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire se tiene un valor de la energía superficial ( $\gamma_s$ ) inmediatamente después del tratamiento con plasma atmosférico de 55,21 mJ/m<sup>2</sup> y transcurridos 30 días después del tratamiento el valor de la energía superficial ( $\gamma_s$ ) disminuye hasta 32,60 mJ/m<sup>2</sup>. Por otra parte para el tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de nitrógeno, inmediatamente después del tratamiento con plasma atmosférico, se tiene un valor de la energía superficial ( $\gamma_s$ ) de 60,37 mJ/m<sup>2</sup> y transcurridos 30 días después del tratamiento el valor de la energía superficial ( $\gamma_s$ ) disminuye hasta 34,55 mJ/m<sup>2</sup> en condiciones de tratamiento de 6 mm de distancia sustrato/boquilla y 100 mm/s de velocidad de desplazamiento.



**Figura 2.** Variación de la energía superficial total ( $\gamma_s$ ) y sus contribuciones polar ( $\gamma_s^P$ ) y dispersiva ( $\gamma_s^D$ ) respecto al tiempo de envejecimiento, del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire (a) y nitrógeno (b) a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y 100 mm/s de velocidad de pasada y velocidad de pasada de 300 mm/s con atmósfera de aire (c) y nitrógeno (d).

## CONCLUSIONES

Los efectos del plasma atmosférico de mejora de la humectabilidad superficial del PP, tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno, prácticamente desaparecen tras 30 días de envejecimiento en condiciones ambientales. La disminución de la energía superficial con el tiempo es debida a la reestructuración de las especies activas de la superficie de PP tratado con plasma atmosférico. El fenómeno de recuperación hidrofóbica, de la superficie del PP tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire o nitrógeno, es más lenta y menos pronunciado al utilizar atmósfera de nitrógeno. El tiempo óptimo de almacenamiento del sustrato en una aplicación de proceso industrial después de ser tratado con la tecnología de plasma atmosférico es de 3 días, pero dependerá de las necesidades requeridas por la pieza.

## REFERENCIAS

- [1] Noeske, M., J. Degenhardt, et al. International Journal of Adhesion and Adhesives 24(2): 171-177. (2004).
- [2] Thurston, R. M., J. D. Clay, et al. Journal of Plastic Film & Sheeting 23(1): 63-78. (2007).
- [3] Lee, K. T., J. M. Goddard, et al. Packaging Technology and Science 22(3): 139-150. (2009).
- [4] Su, C. H., T. H. Chen, et al. Proceedings of the 35th International MATADOR Conference: 29-32. (2007).

## Condiciones óptimas de curado para conseguir plastisoles de baja migración utilizando aceite de semilla de algodón epoxidado

**A. Carbonell-Verdu, J.M. Ferri, N. Montanés, D. García-Sanoguera, V. Fombuena**

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia (UPV)  
Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Alicante (España)  
e-mail: alcarve1@epsa.upv.es*

### RESUMEN

En este estudio se propone el uso del aceite de semilla de algodón como un plastificante de base natural para el Policloruro de vinilo (PVC) mediante el proceso de epoxidación. Las condiciones de curado han sido llevadas a cabo bajo temperaturas isotérmicas que van desde 160 a 220 °C, con unos tiempos de curado comprendidos entre 7.5 y 17.5 min. Un total de 25 muestras han sido realizadas manteniendo constante 70 phr de plastificante. La influencia de las condiciones de curado en los plastisoles ha sido caracterizada con diferentes técnicas de ensayo, tales como ensayos de tracción, colorímetro y migración en n-hexano. El curado óptimo se consigue en el rango de temperaturas de 190° a 220 °C.

### INTRODUCCIÓN

El policloruro de Vinilo (PVC) se puede procesar en forma de granza o de polvo con el fin de conseguir una gran variedad de productos. Con la incorporación de plastificantes se logra un material flexible conocido como PVC Plastificado destinado a la utilización en un gran número de aplicaciones como bolsas de sangre y films [1, 2]. Los plastisoles se obtienen al mezclar PVC con un plastificante líquido para conseguir una pasta que se vuelve sólida controlando las condiciones de curado.

Los ftalatos han sido los plastificantes de PVC más utilizados, reduciendo las fuerzas intermoleculares y permitiendo a las moléculas largas de polivinilo deslizarse unas sobre las otras, logrando un material flexible [3]. Sin embargo, sus bajos pesos moleculares, inferiores a 400 g mol<sup>-1</sup> han favorecido la prohibición de algunos de ellos por los elevados valores de migración. Por otra parte, los aceites epóxidos como el de soja o linaza, con pesos moleculares en torno a 900 g mol<sup>-1</sup>, han propiciado el aumento de plastificantes de base natural de baja migración.

El aceite utilizado en este trabajo ha sido el de semilla de algodón (ASA), por los excedentes que se producen y porque, aunque puede ser empleado como aceite comestible, durante el proceso de obtención aparece una sustancia tóxica conocida como gosipol, la cual puede ser eliminada, no obstante genera algunas discrepancias sobre su uso alimentario [4]. Para poder utilizar este aceite como plastificante, es necesario modificar su estructura mediante la epoxidación del aceite. El proceso se lleva a cabo a partir de la reacción del ácido acético con el peróxido de hidrógeno y el ácido sulfúrico.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Materiales

Los plastisoles se consiguieron con PVC y aceite vegetal de semilla de algodón. El PVC comercial Lacovyl PB 1172 H fue suministrado por Atofina (Atofina UK, Ltd, Midlands, United Kingdom) y la epoxidación del aceite fue llevada a cabo en nuestra pequeña planta de epoxidación, a partir del aceite de semilla de algodón suministrado por Sigma Aldrich (Sigma Aldrich España, Madrid, España).

### Preparación de los plastisoles

Los plastisoles se prepararon con una mezcla de 70 phr (70 partes de aceite de semilla de algodón epoxidado (ASAE) por cada 100 partes de resina) en una amasadora Bomman durante 10 min a 200 rpm. Una vez obtenida la mezcla homogénea, se eliminaron las burbujas de aire en una cámara de vacío. Finalmente, se vertió la pasta desgasificada en un molde de aluminio, con una superficie suficiente para posteriormente troquelar y caracterizar todas las muestras estandarizadas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objetivo de conocer las temperaturas y tiempos óptimos de curado vamos a tratar de conseguir un equilibrio entre las propiedades mecánicas y un plastisol completamente curado sin llegar a degradarse.

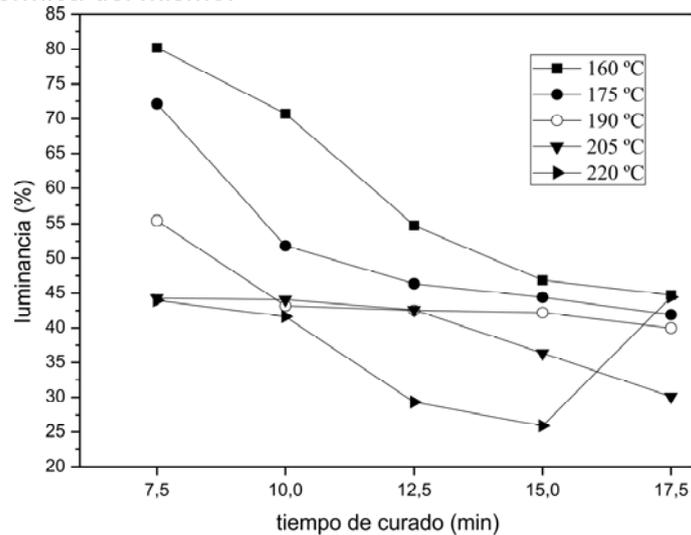
En la tabla 1 observamos los valores obtenidos de resistencia a la tracción que son capaces de soportar las probetas. Para la temperatura de curado más baja (160 °C), la resistencia a la tracción no supera los 3.5 MPa, lo cual nos indica que el curado no se ha producido. Para esta misma temperatura ha sido imposible ensayar el plastisol curado durante 7.5 min por la falta de consistencia y su facilidad de rotura, incluso durante la precarga inicial que se aplica al inicio del ensayo. Esta inconsistencia se justifica por la falta de curado, provocada por la baja temperatura (160 °C) que ha permitido que las partículas de PVC dispersadas en la matriz de plastificante líquido (ASAE) se hinchen y formen una pasta homogénea, pero sin cohesión entre ellas, ya que ésta se consigue por la fusión del PVC a temperaturas superiores.

Todos los plastisoles, excepto el curado a 220 °C, mejoran su resistencia con el paso del tiempo de curado, obteniendo el máximo en 11.87 MPa para unas condiciones de curado de 205 °C y 17.5 min. A 220 °C, la rapidez de curado inicial es la mayor, alcanzando valores de resistencia a la tracción de 11 MPa a los 10 min, cerca de los 11.87 MPa obtenidos como máximo para 205 °C y 17.5 min. Los plastisoles curados a 220 °C y tiempos de curado elevados sufren una degradación térmica del material causada por la pérdida de plastificante. Esta pérdida se refleja con la bajada de la resistencia a tracción para los tiempos de 15 y 17.5 min. En conclusión, valores de resistencia a la tracción superior a 11 MPa son representativos de un buen curado sin evidencias de degradación en el plastisol. No obstante, estos valores se pueden conseguir mediante la combinación de diferentes tiempos y temperaturas de curado. Desde el punto de vista industrial, se puede trabajar con mayores tiempos de curado y temperaturas más bajas o con la disminución de los tiempos de procesado a través del incremento de la temperatura de curado.

**Tabla 1.** Variación de la resistencia a tracción de plastisoles de PVC plastificados con ASAE curados a diferentes temperaturas y tiempos.

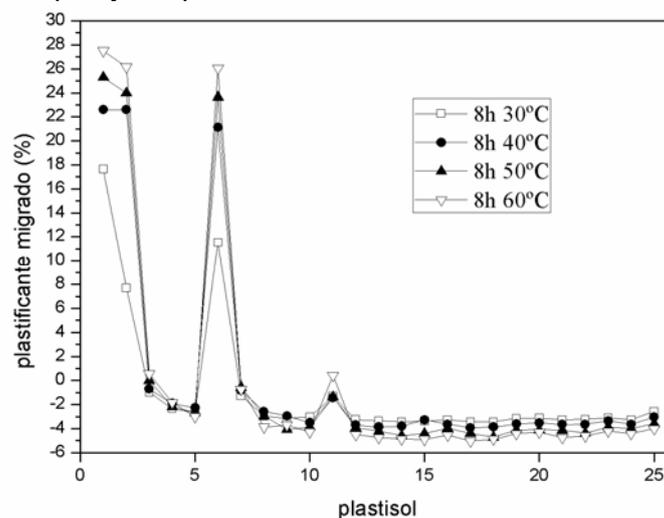
Resistencia a tracción (MPa)					
Tiempo de curado (min)	Temperatura de curado (°C)				
	160	175	190	205	220
7.5	-----	0.48	2.18	6.75	9.2
10	0.71	2.31	6.76	9.06	11
12.5	2.02	4.94	9.52	9.4	11.15
15	2.72	5.32	9.95	11.03	10.65
17.5	3.34	6.8	11.17	11.87	7.68

Los rangos de variabilidad de luminancia ( $L^*$ ) permiten cuantificar el estado de curado del material. La variación de  $L^*$  disminuye en función del tiempo de curado. Para los plastisoles curados con una resistencia a la tracción superior a 11 MPa (tabla 1) observamos como los valores de  $L^*$  se encuentran por debajo del 45%. Sin embargo, para las temperaturas comprendidas entre 160 y 190 °C con el menor tiempo de curado, se aprecian los valores más elevados de luminancia de su serie, obteniéndose el máximo valor por encima del 80% para el plastisol curado a 160 °C durante 7.5 min. Por tanto, valores de  $L^*$  superiores a 45% son representativos de plastisoles poco curados. En el caso del plastisol curado a 220 °C durante 17.5 min la  $L^*$  no sigue la misma tendencia. Este cambio se debe al enrojecimiento del material, propiciado por la degradación térmica del mismo.

**Figura 1.** Variación en la Luminancia de plastisoles de PVC plastificados con ASAE curados a diferentes temperaturas y tiempos.

El estudio de migración con n-hexano también nos permite seguir el curado de los plastisoles. En la figura 2, en el eje horizontal están representados los 25 plastisoles que hemos obtenido. Los ensayos de migración han sido llevados a cabo durante 8 horas a temperaturas comprendidas entre 30° y 60 °C. Para las cuatro temperaturas ensayadas, las condiciones de curado a 160 °C – 7.5 min y 175 °C – 7.5 min durante la temperatura de ensayo de 60 °C se corresponde con los picos de mayor migración, los valores de migración se sitúan en 27.5 y 26% respectivamente. Los plastisoles curados se caracterizan por valores negativos de migración, estos valores negativos

revelan la disminución de plastificante libre en los materiales curados conforme se incrementan los tiempos y temperaturas de curado.



**Figura 2.** Variación del porcentaje de migración en n-hexano a diferente temperatura de ensayo para plastisoles de PVC plastificados con ASAE curados a diferentes temperaturas y tiempos.

## CONCLUSIONES

El aceite de semilla de algodón epoxidado ofrece alternativas interesantes como plastificante para el Policloruro de vinilo (PVC), pudiendo substituir a plastificantes tradicionales. Los valores de resistencia a tracción superiores a 11 MPa son representativos de plastisoles totalmente curados. Valores de luminancia comprendidos entre 40 y 45% presentan materiales curados y no degradados. Por lo tanto, las condiciones óptimas seleccionadas para curar plastisoles que cumplan ambos requisitos de resistencia y luminancia han sido 190 °C – 17.5 min y 220 °C - 10 min. Los ensayos de migración en n-hexano revelan que ambos plastisoles presentan valores negativos de migración.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Conselleria d'Educació, Cultura i Esport (Generalitat Valenciana) Ref: GV / 2014/008. A. Carbonell-Verdu quiere agradecer el apoyo recibido por la Universidad Politécnica de Valencia a través de una beca FPI.

## REFERENCIAS

- [1] Coltro L, Pitta JB, da Costa PA, Favaro Perez MA, de Araujo VA, Rodrigues R. Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: A comparative study. *Food Control*. 44, 118-29 (2014).
- [2] Prowse CV, de Korte D, Hess JR, van der Meer PF, Biomed Excellence Safer T. Commercially available blood storage containers. *Vox Sanguinis*. 106, 1-13 (2014)
- [3] Veiga-Santos P, Oliveira LM, Cereda MP, Alves AJ, Scamparini ARP. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum film: effect of additives and deacetylated xanthan gum. *Food Hydrocolloids*. 19, 341-9 (2005)
- [4] Carbonell-Verdu A, Bernardi L, Garcia-Garcia D, Sanchez-Nacher L, Balart R. Development of environmentally friendly composite matrices from epoxidized cottonseed oil. *European Polymer Journal*. 63, 1-10 (2015).

## **Desarrollo y caracterización de composites ecológicos basados en polietileno procedente de la caña de azúcar y refuerzos lignocelulósicos multifuncionales derivados de la cáscara de cacahuete**

**D. Garcia-Garcia, A. Carbonell-Verdu, M.D. Samper, N. Montañes,  
V. Fombuena**

*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*

### **RESUMEN**

En el presente trabajo se emplearon tres agentes compatibilizantes distintitos Polyethylene-graft-maleic anhydride (MAPE), Polypropylene-graft-maleic anhydride (MAPP) y el Polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene-graft-maleic anhydride (MASEBS) en composites de polietileno de alta densidad (HDPE) de origen renovable reforzados con polvo de cáscara de cacahuete (PCC), con el objetivo de mejorar la adhesión entre el refuerzo y la matriz. El efecto de los diferentes agentes compatibilizantes en los composites de HDPE/PCC se estudió mediante propiedades mecánicas y térmicas. Los resultados muestran que el empleo de PCC como refuerzo y de los agentes compatibilizantes en los composites aumenta las propiedades resistentes (resistencia y módulo de flexión), disminuye las propiedades dúctiles (alargamiento a la rotura y absorción de energía) y mejora la estabilidad térmica de los composites con respecto al HDPE virgen.

### **INTRODUCCIÓN**

Durante los últimos años, el aumento en la concienciación social sobre problemas medioambientales junto con el agotamiento de combustibles fósiles como el petróleo ha dado lugar a un avance en las investigaciones de materiales más respetuosos con el ecosistema, como es el caso de los materiales compuestos reforzados con cargas naturales [1]. El empleo de cargas naturales en matrices poliméricas proporciona una serie de ventajas como son la disminución de costes del material, ligereza, buenas propiedades mecánicas y un menor impacto medioambiental [2]. Además, tras incorporar la carga, este tipo de materiales adquieren un aspecto similar a la madera, que unido a las ventajas que ofrece respecto a ésta, como es el bajo mantenimiento, la estabilidad dimensional en condiciones de humedad o la alta resistencia a ataques biológicos, hace que este tipo de materiales sea cada vez más empleado sectores como la decoración, la construcción o la automoción [3].

El principal inconveniente del empleo de cargas naturales en matrices poliméricas es la baja compatibilidad entre el refuerzo y la matriz debido a sus comportamientos hidrofílicos e hidrofóbicos respectivamente, lo cual provoca una mala adhesión entre ambos, dicha falta de compatibilidad puede dar lugar a una pérdida de propiedades mecánicas y térmicas en los composites [4]. Uno de los métodos utilizados para mejorar la adhesión entre carga y matriz es mediante el empleo de agentes compatibilizantes como el Polypropylene-graft-maleic anhydride (MAPP) o el Polyethylene-graft-maleic anhydride (MAPE) [5, 6]. Este tipo de compatibilizantes

presenta una doble funcionalidad, por un lado, el grupo funcional anhídrido maleico capaz de reaccionar con los grupos hidroxilos de la celulosa y hemicelulosa presentes en la superficie de la carga lignocelulósica y por otro lado cadenas de polímero injertado capaces de entrelazarse con la matriz polimérica. Esto mejora la adhesión entre el refuerzo y la matriz, dando lugar a mejores propiedades en el composite [7].

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Materiales

El polietileno de alta densidad (HDPE) de origen renovable, grado Green HDPE SHA7260, utilizado para la matriz de los composites fue suministrado por Braskem (Braskem, Sao Paulo, Brasil). Este polietileno se obtiene a partir de bioetanol derivado de la caña de azúcar y presenta un contenido mínimo de fuente renovable del 94%. Como material de refuerzo se empleó cáscara de cacahuete, la cual fue pulverizada en un molino ultracentrífugo con una velocidad de rotación de 8000 rpm y equipado con un tamaño de tamiz de 250  $\mu\text{m}$ , con el objetivo de obtener polvo de cáscara de cacahuete (PCC). El polvo obtenido se introdujo en un horno a 80 °C durante 4 horas para eliminar la humedad contenida.

Los tres agentes compatibilizantes empleados fueron suministrados por Sigma Aldrich (Sigma Aldrich, Madrid, España) y se utilizaron para la mejora de la compatibilidad entre el refuerzo y la matriz. En este caso se empleó Polyethylene-graft-maleic anhydride (MAPE), Polypropylene-graft-maleic anhydride (MAPP) y Polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene-graft-maleic anhydride (MASEBS).

### Preparación de los composites de HDPE/PCC

Cinco diferentes formulaciones fueron obtenidas. En la Tabla 1, se observa el porcentaje de cada uno de los componentes empleado en cada formulación, así como el código empleado para su designación.

**Tabla 1.** Composición y código de los diferentes composites obtenidos.

Material	HDPE (%)	PCC (%)	MAPE (%)	MAPP (%)	MASEBS (%)
HDPE	100	-	-	-	-
HDPE/PCC	90	10	-	-	-
HDPE/PCC/MAPE	87	10	3	-	-
HDPE/PCC/MAPP	87	10	-	3	-
HDPE/PCC/MASEBS	87	10	-	-	3

Todas las formulaciones fueron procesadas en primer lugar en una extrusora de doble husillo, con una temperatura en cada una de sus cuatro zonas de calentamiento de 160°C, 160°C, 165°C y 170°C y una velocidad de husillo de 40 rpm, con el objetivo de mezclar los componentes de cada formulación. Tras el enfriamiento del material a temperatura ambiente se realizó el triturado de todos ellos en un molino y posteriormente se obtuvo mediante una máquina de inyección a una temperatura de 170°C las probetas normalizadas para su caracterización.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización mecánica de los composites de HDPE/PCC

Como se observa en la Tabla 2, la resistencia a tracción disminuye ligeramente con respecto al HDPE virgen tras incorporar la carga. Entre los composites de HDPE/PCC, aquel en el que se ha obtenido un mayor valor de resistencia es en el que se ha empleado el agente compatibilizante MAPP. El módulo de tracción aumenta ligeramente con respecto al HDPE tras incorporar la carga obteniéndose valores muy similares en todos los composites, entre 450–500 MPa. En general, las propiedades de resistencia a la tracción no se ven notablemente influenciadas por la adición de un 10% en peso de PCC. El alargamiento a la rotura de los composites de HDPE/PCC tras incorporar la carga disminuye considerablemente pasando de un 520% del HDPE virgen a valores entre 2-4%. Esto es debido a que la carga lignocelulósica provoca discontinuidad en la matriz y por tanto un aumento de concentración de tensiones. Con respecto a las propiedades a flexión se observa como tras incorporar la carga tanto la resistencia como el módulo de flexión aumentan con respecto al HDPE virgen, obteniéndose los mayores valores de resistencia y módulo en el composite de HDPE/PCC compatibilizado con MAPP. Con respecto a la absorción de energía los valores obtenidos son prácticamente iguales para todos los composites siendo dichos valores ligeramente inferiores al obtenido para el HDPE virgen. La energía de impacto indica la energía absorbida durante los procesos de deformación y rotura. La adición de PCC restringe de manera notable la capacidad de deformación de los composites de HDPE/PCC provocando una pequeña disminución de la energía absorbida.

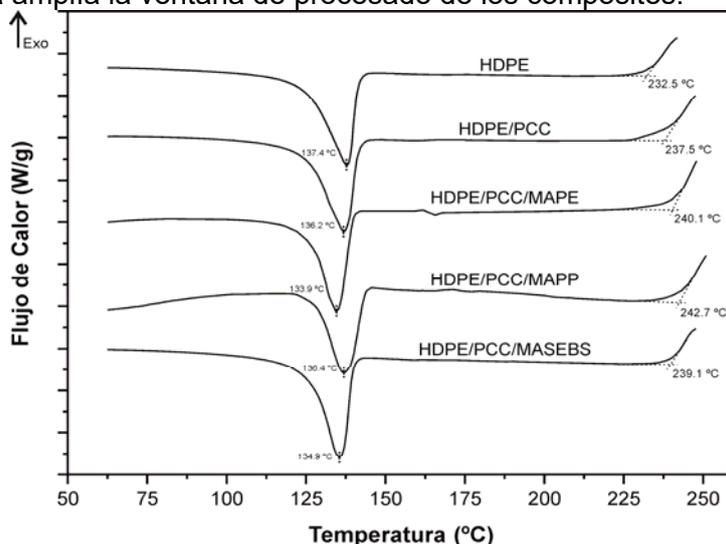
**Tabla 2.** Propiedades mecánicas del HDPE y de los composites de HDPE/PCC sin y con diferentes agentes compatibilizantes.

Propiedades	Muestras				
	HDPE	HDPE/PCC	MAPE	MAPP	MASEBS
Resistencia a tracción (MPa)	19.6 ± 0.2	17.7 ± 0.2	17.6 ± 0.1	18.9 ± 0.1	17.7 ± 0.2
Módulo de tracción (MPa)	373 ± 9	488 ± 57	482 ± 50	498 ± 34	469 ± 12
Alargamiento a la rotura (%)	520 ± 9	4.3 ± 0.4	3.1 ± 0.3	2.6 ± 0.2	4.1 ± 0.5
Resistencia a flexión (MPa)	23 ± 0.3	24.6 ± 0.2	25 ± 0.1	26.6 ± 0.1	24.3 ± 0.1
Módulo de flexión (MPa)	805 ± 30	1004 ± 36	1006 ± 28	1017 ± 14	973 ± 66
Energía de Impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	2.75 ± 0.3	1.9 ± 0.2	1.9 ± 0.1	1.9 ± 0.1	2 ± 0.2

### Caracterización térmica de los composites de HDPE/PCC

La degradación termo-oxidativa de las diferentes formulaciones obtenidas fue estudiada por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los procesos de degradación termo-oxidativa a temperaturas moderadas, están relacionados con la formación de radicales libres debido a la escisión de las cadenas y la posterior reacción de éstos con restos de oxígeno. En las curvas calorimétricas, Figura 1, se observa como la temperatura de fusión en los composites de HDPE/PCC tras añadir el refuerzo disminuye ligeramente con respecto a la del HDPE virgen, siendo dicha disminución insignificante. Sin embargo, se observa como la incorporación de la carga hace aumentar de forma considerable la temperatura de inicio de degradación termo-oxidativa con respecto al HDPE puro, obteniéndose el mayor aumento de temperatura en el composite compatibilizado con MAPP, en el cual se consigue un incremento de la temperatura de inicio de degradación superior a 10 °C con respecto al HDPE virgen. Este aumento de la temperatura de degradación termo-oxidativa es debido a la presencia de componentes antioxidantes en la cáscara de cacahuete (polifenoles y

flavonoides) los cuales actúan como captadores de radicales retrasando así los procesos termo-oxidativos. Este retraso de la temperatura de inicio de degradación termo-oxidativa amplía la ventana de procesamiento de los composites.



**Figura 1.** Curvas DSC del HDPE y de los composites de HDPE/PCC sin y con diferentes agentes compatibilizantes.

## CONCLUSIONES

Los resultados muestran como el agente compatibilizante Polypropylene-graft-maleic anhydride (MAPP) es el que mejores propiedades aporta a los composites de HDPE/PCC, incrementando la resistencia y el módulo de flexión más de un 16% y 26% respectivamente con respecto al HDPE virgen, así como aumentando la temperatura de degradación termo-oxidativa más de 10 °C. Una de las principales ventajas de los composites obtenidos está relacionada con la parte estética, ya que tras la incorporación de la carga adquieren un aspecto estético que simula a la madera, por lo que puede ser una buena alternativa a ésta para aquellas aplicaciones de ingeniería que requieren materiales de alta rigidez sin necesidad de un elevado alargamiento a la rotura como es el caso de mobiliario de exteriores, suelos, elementos decorativos en automoción, etc. Como conclusión general, es posible decir que los composites de HDPE/PCC obtenidos ofrecen unas propiedades globales equilibradas junto con un menor impacto medioambiental.

## REFERENCIAS

- [1] Zini, E. and Scandola M., *Polymer Composites*, 32:12, 1905-1915 (2011).
- [2] Essabir, H., Nekhlaoui, S., Malha, M., Bensalah, M.O., Arrakhiz, F.Z., Qaiss, A. and Bouhfid, R., *Material and Design*, 51, 225-230 (2013).
- [3] Mohanty, A.K., Misra M. and Drzal L.T., *Journal of Polymers and the Environment*, 10:1, 19-26 (2002).
- [4] Kim, H.S., Lee, B.H., Choi, S.W., Kim, S. and Kim, H.J., *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 38:6, 1473-1482 (2007).
- [5] Kim H.S., Kim, S., Kim, H.J. and Yang H.S., *Thermochimica Acta*, 451:1-2, 181-188 (2006).
- [6] Ayrimis, N. and Kaymakci, A., *Industrial Crops and Products*, 43, 457-464 (2013).
- [7] Yeh, S.K., Kim, K.J. and Gupta, R.K., *Journal of Applied Polymer Science*, 127:2, 1047-1053 (2013).

## Desarrollo y caracterización de composites con matrices de PBS y refuerzos de harina de cáscara de almendra con diferentes agentes compatibilizantes

**P. Limiñana, M. Zornoza, A. Carbonell, O. Fenollar, R. Balart**

*Instituto Tecnológico de Materiales (ITM), Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales. Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)  
e-mail: patligre@mcm.upv.es*

### RESUMEN

La incorporación de harina de cáscara de almendra en la matriz de polibutilén succinato (PBS) produce un efecto de concentración de tensiones ya que la interacción polímero-partícula no es la adecuada debido a la naturaleza hidrofílica del residuo lignocelulósico en contraste con la naturaleza hidrofóbica de la matriz de PBS. Como consecuencia de ello, la capacidad de alargamiento y, en general, todas las propiedades mecánicas dúctiles se ven fuertemente mermadas con la incorporación de la cáscara de almendra. Los resultados demuestran que, si bien todos los compatibilizantes ofrecen alguna mejora sobre estas propiedades, en el caso del aceite de linaza maleinizado (MLO), las propiedades que se obtienen son las óptimas.

### INTRODUCCIÓN

El objetivo de este estudio es desarrollar materiales con alto contenido ecológico, enmarcado dentro de los "Natural Fiber Reinforced Polymer Composites" (NFRPC), y concretamente en los Wood Plastic Composites (WPC).

El Polibutilén Succinato (PBS) es un poliéster alifático de origen petroquímico, biodegradable y compostable, con propiedades mecánicas muy buenas y con un gran potencial de sustitución frente al PET, PE, PP y PS. Sin embargo, aún sigue siendo poco competitivo en precio frente a plásticos convencionales. Es por ello, que el principal objetivo de este trabajo es incorporar cargas de residuos naturales con el fin de aligerar y abaratar el coste del plástico a utilizar, además de poder dotarle de una estética natural con aspecto de madera.

La cáscara de almendra es un residuo muy abundante debido a que España es el 2º productor de almendra, detrás de EEUU. Incluso, España también es de los primeros importadores de almendra. Muchos han sido los trabajos de investigación que se han llevado a cabo en la industria del plástico, con la incorporación de este residuo como carga para plásticos convencionales como el PE y PP, y recientemente en polímeros biodegradables como el PLA y el PHB, pero no se tiene constancia de que se haya utilizado PBS hasta ahora.

No obstante, la incorporación de harina de cáscara de almendra en la matriz de polibutilén succinato produce un efecto de concentración de tensiones, ya que la interacción polímero-partícula no es la adecuada debido a la naturaleza fuertemente hidrofílica del residuo lignocelulósico, en contraste con la naturaleza hidrofóbica de la matriz PBS. Como consecuencia de ello, las propiedades mecánicas dúctiles se ven fuertemente mermadas con la incorporación de la cáscara de almendra. Para reducir

este efecto, se han empleado diferentes agentes compatibilizantes para comprobar mejoras en las propiedades mecánicas del composite.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales utilizados

Se han desarrollado diferentes mezclas y posterior inyección de probetas para su caracterización, a partir de matriz con PBS 1020MD Bionolle y refuerzo de harina de cáscara de almendra (ASF) de 100  $\mu\text{m}$ , y añadiendo para cada una de ellas un agente compatibilizante distinto, clasificados en tres familias distintas: aceites vegetales epoxidados (aceite de linaza epoxidado y aceite de soja epoxidado), aceites maleinizados (aceite de linaza maleinado y anhídrido duodecenil succínico) y monómeros acrílicos (metil metacrilato y ácido acrílico).

En la tabla 1 se puede observar cada una de las diferentes muestras preparadas y su distinta composición por volumen de porcentaje en peso.

**Tabla 1.** Muestras de las mezclas desarrolladas con porcentaje en peso

Muestra	Contenido en peso de PBS (%)	Contenido en peso de harina de cáscara de almendra- ASF (%)	Agente compatibilizante	Contenido en peso agente compatibilizante (%)
100%PBS	100	0	-	0
SIN COMP.	70	30	-	0
ELO	65.5	30	Aceite de linaza epoxidado	4.5
ESBO	65.5	30	Aceite de soja epoxidado	4.5
MLO	65.5	30	Aceite de linaza maleinado	4.5
DDSA	65.5	30	Anhídrido duodecenil succínico	4.5
MMA	65.5	30	Metil metacrilato	4.5
AA	65.5	30	Ácido acrílico	4.5

### Técnicas de ensayo y caracterización

En cuanto a las técnicas de ensayo para la caracterización de las muestras, se han utilizado las siguientes para obtener propiedades mecánicas: ensayo a tracción, un ensayo de impacto Charpy y un ensayo de dureza Shore D, con probetas homologadas.

Para la caracterización morfológica, se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo FESEM, en las superficies fracturadas de cada una de las muestras, con aumentos de 200x, 500x, 1000x y 2000x.

Por último, para obtener datos sobre las transiciones térmicas de cada material desarrollado, se ha realizado una calorimetría diferencial de barrido (DSC) desde 25°C hasta 300°C; un análisis termomecánico (TMA), desde -80°C hasta 80°C y un análisis dinámomecánico (DMA), desde -50 a 80°C. Estos últimos necesarios para obtener la temperatura de transición vítrea.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los ensayos mecánicos se observa que, en primer lugar, al incorporar la cáscara de almendra se produce una reducción considerable de las propiedades dúctiles, al reducirse el alargamiento y la tensión máxima, y aumenta el módulo elástico y la dureza, por lo que se confirma lo que se ha comentado anteriormente. Por otro lado, se produce un incremento en el alargamiento cuando se incorporan los agentes compatibilizantes, en especial con la familia de los aceites maleinizados, produciéndose un incremento del 19,6% en el caso del MLO, y un 8,9% para el DDSA. Es importante destacar que, si bien la tensión máxima puede verse reducida por el incremento del alargamiento y el módulo elástico, en el caso del MLO tan sólo se reduce 1 MPa, y con el DDSA no se ve reducido.

En el caso de la resistencia al impacto y la dureza, se observa que al incorporar los agentes compatibilizantes la dureza disminuye, por lo que confirma que el material se vuelve más dúctil y con mayor tenacidad.

**Tabla 2.** Propiedades mecánicas de las muestras.

MUESTRA	Módulo elástico (MPa)	Tensión máx. (MPa)	Alargamiento (%)	Dureza Shore D	Resistencia al impacto (KJ/m <sup>2</sup> )
100% PBS	224	31,5	419,3	60	23
SIN COMP.	787,9	14,8	6,3	71	22,2
ELO	702,2	13,3	14,5	69	25,3
ESBO	715,5	13,6	13,1	68,5	23,2
MLO	534,6	13,8	25,9	67	24,7
DDSA	718,6	14,7	16,9	69,5	16,6
MMA	764,8	15,2	8	70,5	21,8
AA	680,2	13,8	6	72	10,9

En la caracterización térmica de las muestras, se han podido obtener las diferentes temperaturas de transición vítrea  $T_g$ , de fusión  $T_m$  y de inicio de degradación, lo que da información sobre el nivel de procesado de cada uno de los materiales. En la tabla 3 se observan los valores de temperaturas para cada muestra, y la  $T_g$  obtenida, tanto en el ensayo dinamomecánico (DMA) como en el termomecánico (TMA).

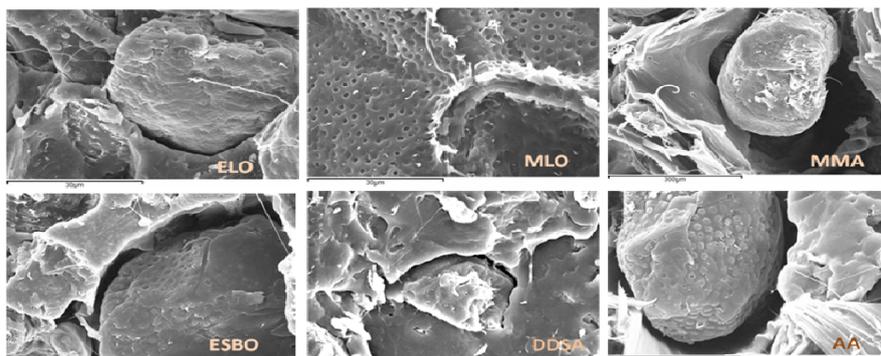
**Tabla 3.** Datos de temperaturas obtenidas de cada muestra.

MUESTRA	$T_g$ (°C) DMA	$T_g$ (°C) TMA	$T_m$ fusión (°C)	$T^a$ inicio degradación (°C)
100%PBS	-29,5		120,52	234,22
SIN COMP.	-28,3	-29,25	119,46	245,81
ELO	-33,6	-33,2	119,23	268,96
ESBO	-28,2	-27,9	117,16	265,56
MLO	-28,3	-28,1	116,56	264,84
DDSA	-23	-22,9	115,03	272,15
MMA	-33	-32,7	116,92	257,93
AA	-30,8	-30,5	117,16	269,39

Lo que muestran estos datos es que la temperatura de fusión baja con todos los agentes compatibilizantes respecto a la muestra de PBS, debido a que el material se vuelve más blando y hay mayor facilidad de movimiento de las cadenas, concretamente es más baja en los maleinizados (MLO y DDSA), con lo que coincide con el alargamiento que hemos visto anteriormente. Finalmente, destacar que con la adición de los agentes compatibilizantes, el material será más estable a mayores temperaturas, y vuelve a coincidir que las más altas son las de los maleinizados.

Al centrarnos en la familia de los aceites maleinizados, se observa que el rango de temperaturas es más alta respecto a las muestras de PBS puro y de PBS con AHF sin agente compatibilizante, por lo que el nivel de procesado en estos dos materiales desarrollados es mucho mejor. Los intervalos de temperaturas para el procesado, entendiéndolo como la diferencia de temperaturas entre la fusión y la de inicio de degradación son de 113,7°C para la muestra de 100% PBS, 126,4°C en la muestra 30% AHF y 70% PBS sin compatibilizante, 148,3°C para la muestra con MLO y 157°C para la de DDSA.

Por último, en las imágenes obtenidas del FESEM (Fig. 1) coinciden con los datos obtenidos en los ensayos anteriores. Las muestras que presentan mejoras en las propiedades dúctiles son aquellas donde en las imágenes se ven más compactadas, sin presentarse casi ninguna holgura entre el polímero y las partículas de cáscara de almendra.



**Figura 1.** Imágenes del FESEM con 2000x aumentos correspondientes a la superficie fracturada de cada muestra con los diferentes agentes compatibilizantes utilizados.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha comprobado que todos los agentes compatibilizantes ofrecen mejoras de las propiedades mecánicas respecto a las muestras con carga sin compatibilizante. Las propiedades mecánicas, especialmente las dúctiles, y el nivel de procesado mejoran en el caso de la familia de los maleinizados. En concreto, el aceite de linaza maleinado (MLO). El estudio mediante microscopía FESEM muestra claramente una mejora de compatibilidad polímero-partícula con el empleo de MLO y el DDSA ya que la típica holgura o “gap” alrededor de la partícula se ve notablemente reducida con el empleo de los agentes compatibilizantes en general y, en particular, con el aceite de linaza maleinado. Es posible concluir que la adición de pequeñas cantidades de aceite de linaza maleinado contribuye de manera positiva a la obtención de composites de gran interés técnico y económico basados en matriz de polibutílen succinato y partículas lignocelulósicas.

## Mejora de las propiedades dúctiles del ácido poliláctico mediante la adición de almidón termoplástico.

J. M. Ferri, J. Balart, D. García, M. D. Samper, O. Fenollar

*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

Mezclas de ácido poliláctico (PLA) y almidón termoplástico (TPS) (como componente plastificante) han sido fabricados (con 0, 7,5, 15, 22,5, y 30%TPS en peso) para aumentar la flexibilidad del PLA. Dicho grado comercial de TPS, obtenido a partir del almidón de maíz (73% amilopectina, 23% de amilosa y resto en lípidos), contiene un poliéster alifático/aromático biodegradable (AAPE) que lo hace resistente al envejecimiento y más hidrofóbico. Dicho constituyente muestra compatibilidad con diferentes polímeros, incluido el PLA. Esto permite una mejor interacción entre las cadenas de PLA y TPS y en consecuencia se aumenta la ductilidad de éste. En este trabajo, se han evaluado las propiedades mecánicas, térmicas y dinamo-mecánicas para observar la influencia del TPS sobre la mejora de la ductilidad del PLA. Datos que constatan ésta mejora son los incrementos de hasta un 207% y un 320% del alargamiento a la rotura y absorción de energía al impacto respectivamente, comparando estos al PLA virgen. Además, mediante DSC y DMA, se observa un descenso de la Tg de entre 3 y 5°C, debido a un aumento de miscibilidad de ambos componentes producida gracias al constituyente AAPE que contiene el TPS utilizado. Esto viene reforzado con el análisis morfológico mediante FESEM que muestra también dicha miscibilidad parcial, debido a que la forma de los dominios de TPS es irregular (y no esféricos como en los casos de inmiscibilidad).

### INTRODUCCIÓN

El sector del “envase y embalaje” está actualmente centrando sus esfuerzos en el uso de polímeros biodegradables y respetuosos con el medio ambiente para la fabricación de sus productos. Éstos se desintegran rápidamente en el medio ambiente sin afectar al medio que lo envuelve. Muchos de ellos son compostables y su degradación genera nutrientes para dicho medio. Entre los más importantes en términos de producción y utilización, están el (PLA), polihidroxibutirato (PHB), almidón termoplástico (TPS), policaprolactona (PCL), poliésteramida (PEA) y polibutilensuccinato (PBS). Las perspectivas de producción y consumo que tiene el PLA en el futuro son muy buenas. Sus excelentes propiedades mecánicas, barrera, biodegradabilidad, compostabilidad y el coste de producción hacen de éste polímero un material de alto interés en el sector envase y embalaje [1]. El ácido poliláctico es obtenido mediante Ring Opening Polymerization-ROP a partir del ácido láctico que previamente se obtiene del almidón de algunos cereales (trigo, maíz, etc) y raíces (remolacha, mandioca, yuca, etc). Su hidrofiliidad, su poca flexibilidad y alargamiento a la rotura son, por el contrario, sus desventajas. Para dichas desventajas, hay diferentes soluciones posibles. La copolimerización (método costoso) y la adición de plastificantes naturales (método sencillo) frente a los convencionales, son métodos muy eficaces y en los que hay que controlar la migración de los plastificantes a los alimentos cuando el producto se destina a envase y embalaje. Añadir como componente un polímero con mayores

propiedades dúctiles, puede ser una opción sencilla, económica y eficaz. Entre los polímeros biodegradables utilizados, el almidón termoplástico TPS presenta una solución económica. El alargamiento del TPS comercial aporta gran ductilidad y alargamiento a la rotura. Éste se obtiene a partir del almidón de cereales o raíces como trigo, maíz, cebada, papa, yuca, batata, etc. Por sí solo no es un polímero estable en sus propiedades y por eso está constituido parcialmente por plastificantes [2] como el agua, glicerol, sorbitol, manitol, xilitol, glucosa o combinaciones de algunos de éstos que propician una mayor ductilidad, alargamiento a la rotura y resistencia al envejecimiento [3]. Los constituyentes más importantes del almidón son dos tipos de polisacáridos, la amilosa y la amilopectina, siendo el resto lípidos. Las propiedades mecánicas del TPS varían de forma importante dependiendo de la cantidad de cada uno de éstos constituyentes. La cristalinidad de estos varía entre un 15% y un 45% que depende del ratio de polisacáridos que contengan. Este valor puede variar a largo plazo debido al fenómeno de envejecimiento, que no es más que un aumento de la cristalinidad. En este trabajo se realizan mezclas PLA/TPS con distintas adiciones de TPS (0, 7,5, 15, 22,5, 30% TPS en peso) y se analiza, a priori, la interacción de éste con la matriz de PLA. Mediante termogravimetría-TGA, análisis dinamo-mecánico-DMA, microscopia electrónica de barrido de emisión de campo-FESEM y ensayos mecánicos realizados mediante una máquina universal, se observan tanto las propiedades mecánicas, como las propiedades térmicas para evaluar el efecto plastificante que ofrece el TPS al PLA.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Materiales y su fabricación

El PLA de origen bio, Ingeo™ Biopolymer 6201D, ha sido proporcionado por NatureWorks LLC (Minnetonka, USA). Su densidad es de 1,24 g/cm<sup>3</sup> y su índice de fluidez de 15-30 g/10 min a 210 °C. El TPS Mater-Bi® NF 866 proporcionado por Novamont y sintetizado a partir de almidón de maíz, tiene un índice de fluidez de 3.5 g (10 min)<sup>-1</sup> a 150°C y una densidad de 1.27 g/cm<sup>3</sup> a 23°C. Su punto de fusión se encuentra entre 110-120°C y su alargamiento a la rotura es de hasta un 315%. Además dicho almidón está constituido por más de un 15% de copoliéster alifático/aromático biodegradable (AAPE) [4]. El 85% es almidón, correspondiendo un 73% a amilopectina y un 23% a amilosa. Ambos polímeros, fueron secados en una estufa a 45°C durante 24 horas. Las mezclas se realizaron en el proceso de extrusión y posteriormente se inyectó dicho material obteniendo las probetas de ensayo estandarizadas de cada una de las mezclas (PLA, PLA/7,5TPS, PLA/15TPS, PLA/22,5TPS y PLA/30TPS).

### Caracterización mecánica de las mezclas PLA/TPS

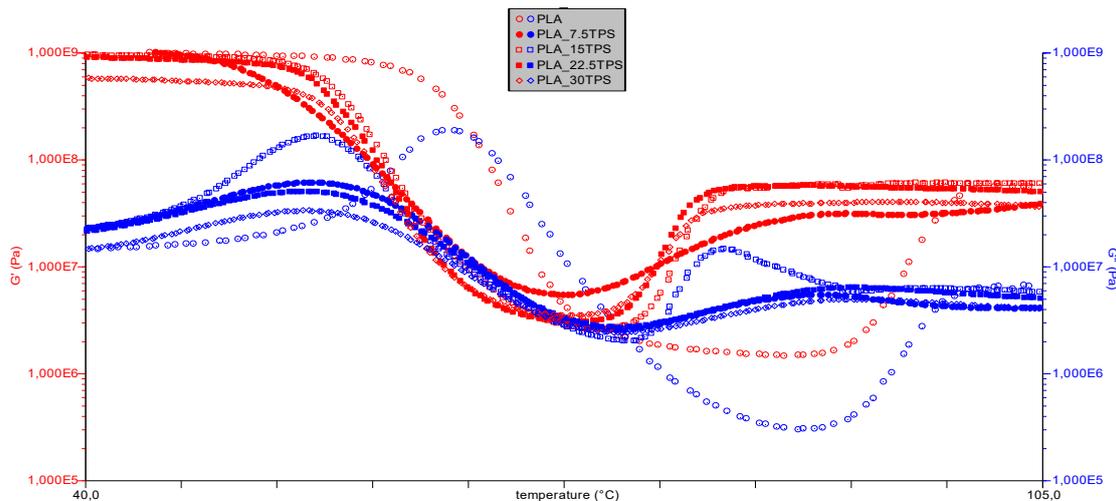
Las propiedades mecánicas de los mezclas, así como el estudio de las propiedades térmicas mediante TGA y DMA, se analizaron para evaluar el efecto del TPS sobre éstas. Las principales propiedades mecánicas han sido medidas mediante una máquina de ensayos universal Ibertest ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España), siguiendo las normas ISO 527-5 e ISO 178, con una célula de carga de 5 kN y una velocidad del cabezal de 10 mm/min. Los ensayos se han realizado a cinco muestras de cada mezcla, seleccionando los valores medios obtenidos. Finalmente, los valores de dureza Shore D de los mezclas 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

**Tabla 1.** Propiedades mecánicas de los mezclas PLA/TPS.

	E (MPa)	Resistencia max. (MPa)	Alargamiento a rotura (%)	Dureza Shore D	Impacto Charpy (kJ/m <sup>2</sup> )
PLA	3594±34	64,0±0,5	7,0±0,7	76,0±0,5	1,6±0,3
PLA/7,5TPS	3416±121	58,7±1,1	7,5±0,4	73,8±0,3	2,4±0,4 (50%)
PLA/15TPS	3097±203	52,0±0,6	8,2±1,1	72,5±0,7	3,4±0,3 (113%)
PLA/22,5TPS	2662±46	47,6±0,5	18,0±1,0	69,9±0,9	4,6±0,2 (188%)
PLA/30TPS	2475±130	41,5±0,5	21,5±2,5	68,2±0,6	6,7±0,2 (320%)

En la Tabla 1 se observa como al incrementar el contenido de TPS, disminuye de forma importante el módulo de Young (E) y la resistencia máxima, previa a la rotura de los mezclas. El alargamiento también aumenta, sobre todo para los mezclas con gran contenido en TPS. Esto se debe a que el material experimenta una mayor ductilidad promovida por la miscibilidad parcial que muestran ambos materiales. La absorción de energía por impacto Charpy es la propiedad que mayor cambio experimenta, llegando a obtener hasta un 320% más de aumento con respecto al PLA virgen.



**Figura 1.** Análisis Dinámico-mecánico del PLA virgen y los mezclas PLA/TPS realizados.

En la Figura 1 se observa como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los mezclas aparece entorno a 5 o 6°C inferior a la que se obtiene con el PLA virgen. La miscibilidad parcial conseguida es causante de esta disminución de la  $T_g$  del PLA. También disminuye la temperatura (entre 10 y 15°C) de cristalización fría ( $T_{cc}$ ) debido al efecto nucleante que ejerce el TPS. El módulo de almacenamiento ( $G'$ ) disminuye con la adición de TPS, siendo considerable para el mezcla PLA/30TPS, lo que nos indica un aumento considerable de la componente viscosa del material. En la Figura 2 (a) se observa una criofractura de la muestra PLA/30TPS donde se observa claramente miscibilidad parcial de los componentes. Se sabe que el PLA y TPS no son miscibles [5], sin embargo el AAPE que contiene el TPS facilita su miscibilidad. En la Figura 2b se observan las curvas TGA realizadas para los mezclas que muestran

temperaturas de degradación algo mayores a las de PLA virgen. La pendiente de degradación es menor lo que nos da a entender que el TPS le aporta estabilidad térmica.

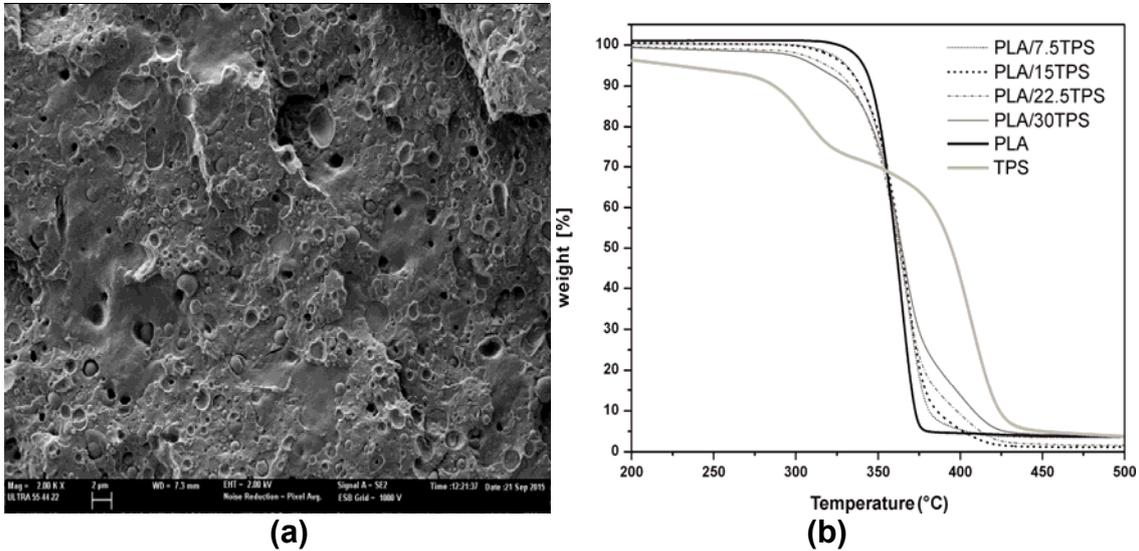


Figura 2. Micrografía FESEM de PLA/30TPS a 2000X(a) y TGA de los mezclas (b).

## CONCLUSIONES

La disminución del módulo de Young, así como de la resistencia máxima a rotura es un indicador del aumento de la ductilidad. Además mediante DMA se observa un menor módulo de almacenamiento lo que indica una mayor componente viscosa en el comportamiento de los mezclas, tanto mayor, según aumenta el contenido de TPS. Por otra parte, se obtiene un valor de la Tg entre 5 y 6°C inferior, mostrando junto a la criofractura, miscibilidad entre ambos componentes, que es, a su vez, debida al constituyente AAPE que contiene el TPS utilizado.

## REFERENCIAS

- [1] Averous L. Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews. C44, 231-274, (2004).
- [2] Mikus P. Y., Alix S., Soulestin J., Lacrampe M. F., Krawczak P., Coqueret X. and Dole P. Carbohydrate Polymers. 114, 450-457, (2014).
- [3] Mittal V., Akhtar T. and Matsko N. Macromolecular Materials and Engineering. 300, 423-435, (2015).
- [4] NOVAMONT in Copoliéster alifático/aromático biodegradable (AAPE), Vol. 2010.
- [5] Zhang Y., Rempel C. and Liu Q. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 54, 1353-1370, (2014).

## **Cinética de degradación por inmersión en agua de WPCs de ácido poliláctico y cáscara de avellana**

**J. F. Balart, P. Limiñana, N. Montanes, A. Jorda-Vilaplana, T. Boronat**  
*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV)*  
*Plaza Ferrandiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Alicante (Spain)*  
*e-mail: jfbalart@dimmm.upv.es*

### **RESUMEN**

Los Wood Plastic Composites (WPCs) son materiales compuestos con una matriz polimérica y un refuerzo lignocelulósico. Con una matriz de origen natural, PLA, se consigue que el WPC sea totalmente biodegradable. Dada la extrema fragilidad del PLA, se añade un plastificante, también de origen natural, aceite de linaza epoxidado, ELO, con el fin de mejorar esta propiedad mecánica. Este trabajo centra su estudio en el análisis de la cinética de degradación bajo la condición de inmersión en agua. Para ello se miden los incrementos de peso de las muestras sumergidas cada cierto tiempo y durante 130 días. Mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC, se observa el incremento del grado de cristalinidad por la reacción de hidrólisis tras el proceso de envejecimiento por inmersión en agua. Se analiza la influencia del contenido de cáscara de avellana y de aceite de linaza epoxidado durante este proceso de degradación hidrolítica.

### **INTRODUCCIÓN**

En la actualidad la ingeniería de los materiales trabaja sobre unos materiales compuestos conocidos como Wood Plastic Composites (WPCs) que constan de una matriz polimérica y un refuerzo lignocelulósico [1]. Con estos materiales se consigue un aspecto muy similar al de la madera y estructuralmente ofrece unas propiedades mecánicas muy similares a ésta. Los WPCs pueden sustituir a la madera en aplicaciones de decoración, construcción, automoción, jardinería, etc. Estos materiales compuestos suelen tener una matriz polimérica de origen petroquímico. El presente trabajo sustituye esta matriz polimérica de origen petroquímico por una de origen natural basada en ácido poliláctico, PLA [2]. Como material de refuerzo se emplea la cáscara de avellana, residuo procedente de la industria alimentaria. De esta manera se consigue que el material compuesto sea totalmente biodegradable. Se añade un plastificante natural, ELO con el fin de mejorar la fragilidad del PLA. Una de las principales limitaciones en el uso de los WPCs es la degradación que experimentan en contacto con el agua, debido en gran medida al carácter hidrofílico de las partículas lignocelulósicas como consecuencia de sus numerosos grupos hidroxilo (-OH). Esta absorción de agua por parte de las partículas de cáscara de avellana provoca su aumento de tamaño y favorece la aparición de microgrietas que debilitan el compuesto [1, 3]. El trabajo se ha centrado en el estudio de la influencia del contenido de cáscara de avellana y de aceite de linaza epoxidado sobre la cinética de degradación bajo la condición de inmersión en agua destilada. Para ello se han sometido a inmersión durante 130 días una muestra correspondiente a cada una de las formulaciones a analizar y se han tomado las medidas de aumento de peso cada período de tiempo determinado. El grado de cristalinidad de los compuestos se analiza mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC.

### **MÉTODOS EXPERIMENTALES**

### Materiales

Matriz polimérica de ácido poliláctico, PLA, suministrado por la empresa NatureWorks LLC (Minnesota, Estados Unidos) con nombre comercial PLA Ingeo 6201D. Como refuerzo del material compuesto se ha utilizado la cáscara de avellana de la avellana "Corylus". El ELO fue suministrado por Traquisa (Traquisa S.L., Barcelona, España).

### Procesado de materiales

La cáscara de avellana ha sido triturada mediante un molino centrífugo a 10000 rpm modelo ZM200 de Retsch GmbH (Hann, Alemania), para obtener una granulometría inferior a 300  $\mu\text{m}$ . Tanto el PLA como la cáscara de avellana han sido deshidratadas a 60 °C durante 12 horas. A continuación, las fueron extruidas mediante una extrusora de doble husillo de DUPRA S.L. (Alicante, España) e inyectadas en una Meteor 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona, España) para obtener probetas normalizadas sobre las que llevar a cabo los ensayos de biodegradación por inmersión en agua. En la Tabla 1 se muestra la composición y/o nomenclatura de cada compuesto.

**Tabla 1.** Codificación y formulación, en % en peso, de los compuestos.

Compuesto	ELO	Cáscara Avellana	PLA
PLA	0	0	100
90PLA	0	10	90
80PLA	0	20	80
70PLA	0	30	70
60PLA	0	40	60
7,5ELO	7,5	20	72,5
15ELO	15	20	65
22,5ELO	22,5	20	57,5

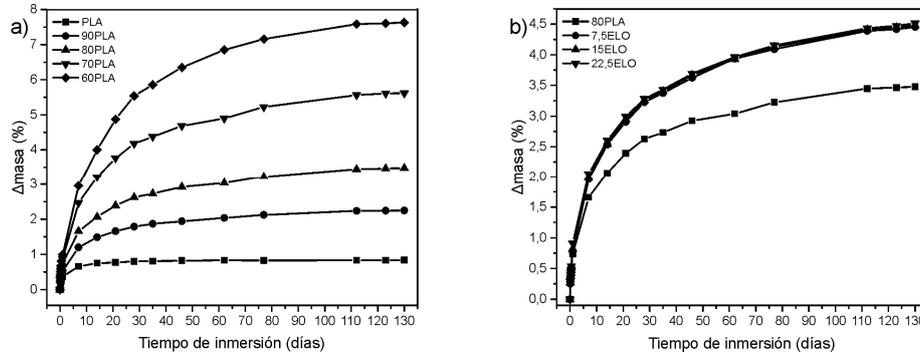
### Degradación por inmersión en agua o hidrolítica y caracterización

La norma empleada es la ISO 62:2008, el agua destilada está a  $30 \pm 1$  °C, y el tiempo de inmersión es de 130 días. Las probetas son de  $80 \times 10 \times 4$  mm<sup>3</sup> y anteriormente han sido deshidratadas a 60 °C durante 12 horas. Cada cierto tiempo se extraen las muestras y se pesan mediante una balanza analítica de precisión. La caracterización térmica ha sido analizada mediante el calorímetro diferencial de barrido, DSC, modelo 821 de Mettler Toledo (Schwerzenbach, Suiza), [25 a 300 °C a 10 °C/min]. El análisis de la morfología superficial se ha realizado con un FESEM, modelo Zeiss Ultra 55 de Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido) con un voltaje de aceleración de 2kV. Las muestras han sido metalizadas con un equipo de alto vacío modelo EM MED20 de Leica Microsystem (Milton Keynes, Reino Unido).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio del proceso de degradación hidrolítica, en cuanto a absorción de agua de los compuestos, se muestra en la Figura 1. Se observa como el PLA virgen es el que obtiene menor de incremento de masa, consiguiendo un valor de saturación alrededor del 0,8%. Por el contrario, y dado el carácter hidrofílico de las partículas lignocelulósicas de la cáscara de avellana, el compuesto 60PLA, con mayor contenido de cáscara de avellana, es el que presenta mayor incremento de peso. Su valor de saturación es de 7,6%, lo que representa casi 10 veces más que el correspondiente al PLA virgen. En la Figura 1 b) se observa que los menores valores de incremento de peso se obtienen para el compuesto 80PLA, 3,5%. La presencia de ELO aumenta los incrementos de peso, con independencia del contenido de ELO, a valores alrededor de

4,5%. Esto se debe a que el ELO ejerce una doble función. Como plastificante no influye en este aumento, pero como agente de acoplamiento disminuye las fuerzas de atracción intermoleculares de las cadenas de PLA, facilitando la absorción de moléculas de agua.



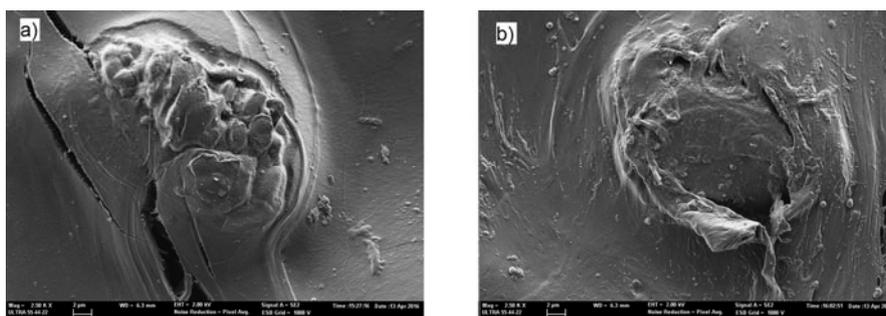
**Figura 1.** Incremento de masa en función del tiempo de inmersión para los compuestos a) con PLA y cáscara de avellana y b) con PLA, cáscara de avellana y aceite de linaza epoxidado.

**Tabla 2.** Grado de cristalinidad de los compuestos antes y después de la degradación.

Compuesto	Grado de cristalinidad, $X_c$ (%)	
	Antes degradación	Después degradación
PLA	11	21
90PLA	14	23
80PLA	15	24
70PLA	18	25
60PLA	18	27
7,5ELO	19	40
15ELO	18	43
22,5ELO	16	47

Tal y como se observa del análisis de la Tabla 2, el grado de cristalinidad siempre es mayor tras el proceso de inmersión en agua. La hidrólisis que sufre el PLA da lugar a cadenas poliméricas más cortas y de mayor movilidad, lo que facilita la formación de cristalitas y por tanto la existencia de más zonas cristalinas. Para los compuestos de PLA y cáscara de avellana se observa mayor grado de cristalinidad, con respecto al PLA virgen, tanto antes como después de la inmersión. Esto es debido a que las paredes de las partículas lignocelulósicas de la cáscara de avellana actúan como núcleos del proceso de cristalización del PLA. Los compuestos con ELO en su formulación son los que mayores valores de cristalinidad presenta. Esto se debe que la función de plastificante del aceite natural, incrementa la movilidad de las cadenas poliméricas y por tanto favorece el proceso de hidrólisis de PLA.

La Figura 2 a) muestra la imagen FESEM a 2500 aumentos de la superficie de la muestra 80PLA tras la inmersión en agua durante 130 días. Queda demostrado el carácter hidrofílico de las partículas de la cáscara de avellana ya que se observa su hinchamiento y formación de microgrietas. En la Figura 2 b) correspondiente a la muestra 22,5ELO a los mismos aumentos se observa que el hinchamiento de la partícula de cáscara de avellana no provoca la formación de microgrietas, debido al efecto plastificante el aceite de linaza epoxidado, sino que produce una microrrotura dúctil alrededor de la partícula de cáscara de avellana.



**Figura 2.** Imagen FESEM a 2500 aumentos de la superficie tras el proceso de inmersión en agua de 130 días del compuesto a) 80PLA y b) 22,5ELO.

## CONCLUSIONES

El proceso de inmersión en agua durante 130 días junto con el contenido de cáscara de avellana provoca un aumento significativo de los valores de incremento de masa, ley de Fick. Esto se debe exclusivamente al carácter hidrofílico de la cáscara de avellana, el cual provoca la formación de microgrietas en perjuicio de las propiedades mecánicas. La adición de plastificante ELO no afecta al porcentaje de agua absorbida. Y el efecto plastificante del ELO sobre el PLA provoca una microrrotura dúctil. El grado de cristalinidad de los compuestos es muy superior tras el proceso de inmersión debido a la hidrolización que sufre el PLA, al efecto nucleante de las partículas de cáscara de avellana y a la doble función del ELO. Como plastificante facilita el movimiento de las cadenas favoreciendo la hidrolización del PLA y como agente de acoplamiento disminuye las fuerzas de atracción intermolecular.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue apoyada por el Ministerio de Economía y Competitividad - MINECO, Ref: MAT2014-59242-C2-1-R, y por la "Conselleria d'Educació, Cultura i Esport" - Generalitat Valenciana, Ref: GV / 2014/008.

## REFERENCIAS

- [1] Ferrero, B, Fombuena, V, Fenollar, O, Boronat, T, and Balart, R. Development of natural fiber-reinforced plastics (NFRP) based on biobased polyethylene and waste fibers from *Posidonia oceanica* seaweed. *Polymer Composites* 2015;36(8):1378-1385.
- [2] Bogoeva-Gaceva, G, Avella, M, Malinconico, M, Buzarovska, A, Grozdanov, A, Gentile, G, and Errico, ME. Natural fiber eco-composites. *Polymer Composites* 2007;28(1):98-107.
- [3] Gil-Castell, O, Badia, JD, Kittikorn, T, Stromberg, E, Martinez-Felipe, A, Ek, M, Karlsson, S, and Ribes-Greus, A. Hydrothermal ageing of polylactide/sisal biocomposites. Studies of water absorption behaviour and Physico-Chemical performance. *Polymer Degradation and Stability* 2014;108(212-222).

## Hibridación de dos modelos sistémicos: (MDC) Diseño Concurrente en el (HA) Hecho Artístico

**S. Sempere-Ripoll**

*Departamento de Ingeniería Gráfica en la Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy, (Alicante)  
e-mail: ssempere@dig.upv.es*

### RESUMEN

Se presenta una propuesta de optimización funcional en el terreno de la producción artística. Así, se evalúa la posibilidad de que pueda implementarse un modelo de diseño industrial dentro de la estrategia creativa de los artistas, ofreciendo un modo alternativo de índole práctica que permita que algunos elementos de los que integran sus creaciones puedan ser trasladados al sistema industrial para su fabricación, sin que esto suponga una pérdida de control del proceso.

### INTRODUCCIÓN

Este artículo se desprende de un estudio más amplio en torno a la creatividad entendida como un fenómeno complejo, de carácter multidimensional y de aplicación específica, que actúa como un complejo proceso dinámico reactivo/constructivo.

Analizar la especificidad de la creatividad desde el propio engranaje del proceso de creación artística, ha permitido investigar la relación entre el sujeto y el hecho creativo de manera contextualizada. No obstante, desde un enfoque sistémico, puede plantearse la hipótesis de que es viable establecer sinergias entre distintos tipos de procesos de creación.

Esta cuestión contempla la evidencia de que el arte y el diseño industrial, a pesar de estar ambos encaminados a la creación de nuevos objetos, no operan del mismo modo, ni bajo los mismos presupuestos teórico-metodológicos, ni comparten los mismos objetivos. Pero, a su vez, considera que el recurso a otras disciplinas puede formar parte de la estrategia para la innovación en la creación artística.

Aquí se presentará un ejercicio de relación entre dos modelos de sistematización diferentes: uno correspondiente al diseño industrial (MDC), otro al de la creación artística, denominado este último Hecho artístico (HA).

### MÉTODOS DESCRIPTIVO, ANALÍTICO-COMPARATIVO

Bajo una concepción holística, a partir del análisis de los dos modelos representativos de los sistemas en estudio, a saber:

- **El aplicable al diseño**, se recurre a esta metodología concreta del MDC a para evaluar esta opción, pues se trata de una estrategia metodológica de diseño industrial, un procedimiento ordenado pero flexible, que parte del análisis de unos datos procedentes del sistema exterior –y sin los cuales no puede iniciarse el

proceso- conducente, únicamente, a la elaboración de un proyecto de fabricación. Inspirada en el Modelo Ultraestable de Ashby, es una adaptación al diseño de objetos del Modelo Empresarial de Formulación por Objetivos, del prof. Bernabé Hernandis [1] y [2].

Trasluce una concepción de la creatividad como una herramienta enfocada en la búsqueda de alternativas para la resolución de problemas, circunscrita al pensamiento divergente.

· **El del hecho artístico (HA):** Se ha considerado en toda su complejidad, en los términos definidos por el teórico del arte y profesor R. de la Calle entendiéndolo como una realidad que trasciende los límites del mecanismo de ideación y materialización de un objeto artístico, que parte de un contexto previo y culmina con sus efectos en la cultura. Su estructura presenta un esquema reactivo, abierto y funcional desde donde poder analizar, de modo sistémico, tanto las relaciones de la propia actividad artística, como sus interrelaciones con el contexto particular [2].

Engloba subprocesos y fenómenos que tienen lugar antes y después de la materialización del objeto artístico, destaca el **poético productivo** y señala -a niveles prácticos y funcionales- la influencia del *subproceso difusor distribuidor* [1].

El concepto de creatividad en el que se basa es dinámico, abierto y relativo a las cuatro dimensiones constitutivas: persona, proceso, producto y ambiente creativo.

Tras el análisis se ha propuesto el momento en el que puede aplicarse esta técnica, y confirmado que el recurso a la misma no contraviene ninguno de los principios esenciales de funcionamiento, se ha ensayado la integración de ambos sistemas, proponiendo un encaje del MDC en el *subproceso poético productivo* del Hecho Artístico (HA). De este modo, aun funcionando con plena autonomía, ambos son capaces de interrelacionarse.

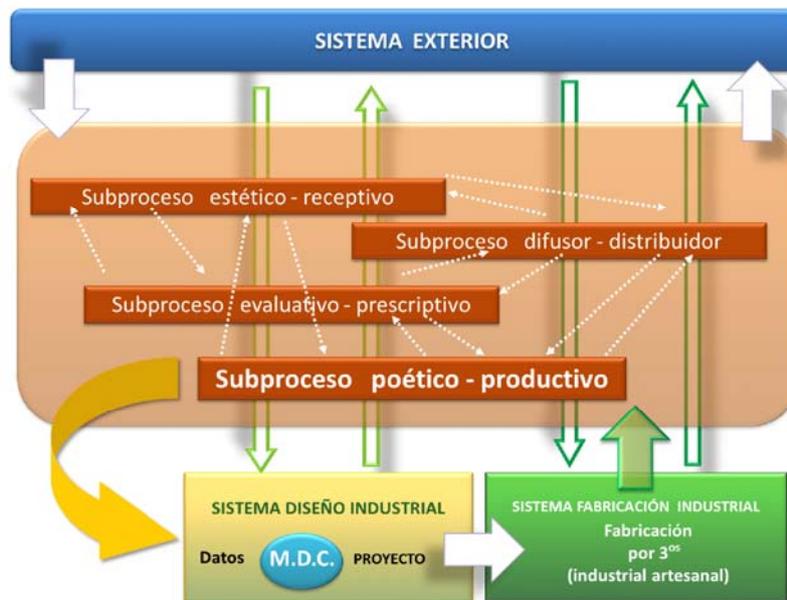


Figura 1. Integración de Modelos sistémicos el MDC en el HA

Por otro lado, se ha acotado la producción artística donde la vinculación se supone conveniente, o se intuye la potencialidad de la hibridación. Esta se ciñe a aquellas que presentan problemáticas devenidas de necesidades relacionadas con:

- (a) Problemáticas y condicionamientos funcionales y/o espaciales (tanto de la obra - dimensión, material, complejidad técnica- como por el espacio exhibitivo...).
- (b) Aquellas en las que el artista tiene que elaborar estrategias organizativas (elevado presupuesto, implicación de varias metodologías de trabajo, implicación de procesos industriales...), ambas surgidas en la interacción entre su idea, la materialización y el espacio exhibitivo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras el análisis de los modelos surgen unas primeras diferencias entre el diseño y el arte, puesto que generalmente, en el arte, no se trata de resolver problemas. El problema se define sobre la marcha, o puede ser una respuesta a un problema no perseguido. La funcionalidad se centra, a menudo, en otras cuestiones: confrontar, ironizar, despertar conciencias críticas, o provocar placer estético. Además, la activación del proceso puede ser fruto de su voluntad personal, sin necesidad de requerimientos externos. Es conveniente apuntar que el análisis no debe identificarse con una falta de consideración hacia la disciplina del diseño industrial

Al ofrecer una vía alternativa al artista para resolver aquellos problemas relacionados con la materialización, parcial o total, de su objeto artístico, en la medida en que sea posible tratarlo de forma homologable a la que se corresponde con un objeto de diseño industrial, no pretende homologar los dos procesos. Propone dejar el camino abierto a que, voluntariamente, se trabaje en una parte del proceso de creación artística de forma más estructurada y según principios estándares, como ocurre en el diseño industrial.

Estas relaciones se han comprobado, a posteriori, en la propia experiencia artística, tomando como ejemplo la instalación “*Lo Físico de lo Básico*” (Beca de arte Alfons Roig 1999).



**Figura 2.** “*Lo físico de lo Básico*”. Instalación. Valencia 2001

*Sala Parpalló. La Beneficència, Centre Valencià de Cultura Mediterrània.*

Queda claro que en la medida en que durante el subproceso de creación artística puede darse la situación de que una parte de la obra sea ejecutada industrialmente, se evidencia el recurso a técnicas de planificación propias del diseño, como son p.e. aquellas vinculadas a tecnologías industriales específicas en su fabricación como las acerías vascas en el caso de Chillida [3] o las que requieren de la participación de

equipos técnicos como el *Krueck and Sexton architect*, quienes crearon el proyecto de las fuentes, en el caso de Plensa.

## CONCLUSIONES

Aunque hemos afirmado que la creatividad es una cualidad específica de un campo, aquí corresponde reconocer que la transdisciplinariedad presenta un abanico de hibridaciones interesantes, más allá del pensamiento creativo que se ponga en práctica en cada área de conocimiento. Al extraer información clara del proceso de creación artística se ha hecho factible que sistemáticamente pueda implementarse el modelo de diseño concurrente (MDC) dentro de la estrategia creativa de los artistas, ofreciendo un modo alternativo, de índole práctica, que no suponga una pérdida de control por parte de artista. El MDC sólo puede imbricarse en el subproceso poético-productivo del HA porque se trata de una metodología básicamente operativa. Sólo puede vincularse al subproceso en el que se desarrolla o materializa el Objeto Artístico, y las influencias del resto de subprocesos llegan a afectar al MDC en la medida en que afectan primero a dicho subproceso. Es conveniente y útil su empleo para evitar riesgos notables e ineficiencias cuando va a construir algo complejo, que integra muchas tecnologías, que entraña riesgos para la seguridad de las personas, que debe durar... Esta situación, sin suponer una simplificación conceptual del complejo proceso de creación artística, sí que constituye, a mi juicio, una ampliación de las posibilidades de índole práctica a las que se enfrenta el artista en las fases finales de elaboración de su obra. Renunciar a ella implicaría desaprovechar unas metodologías que están a nuestro alcance y que propiciarían actuar con mayor eficiencia.

## AGRADECIMIENTOS

A los estudios realizados en las diferentes disciplinas, por el profesor Bernabé Hernandis cristalizados en el Modelo de Diseño Concurrente (MDC) y por el teórico del arte y profesor Román de la Calle por sus investigaciones en torno al Hecho Artístico (HA), sin cuyo trabajo no se hubiera podido materializar esta hipótesis.

## REFERENCIAS

- [1] Hernandis, B. (2003). *“Desarrollo de una metodología sistémica para el diseño de productos industriales”*. Tesis. Universitat Politècnica de València.
- [2] Hernandis, B. E iribarren, e. R. (1999). *Diseño de Nuevos Productos. Una Perspectiva Sistémica*. Centro de Formación de Postgrado CFP. SP-UPV. Universitat Politècnica de València.
- [3] Eduardo Chillida. La mitad invisible en RTVE:  
[www.rtve.es/alacarta/videos/la-mitad-invisible/mitad-invisible-peine-del-viento-eduardochillida](http://www.rtve.es/alacarta/videos/la-mitad-invisible/mitad-invisible-peine-del-viento-eduardochillida)

## Metodologías para el Cálculo de la Porosidad en Agregados Granulares mediante Técnicas de Visión por Computador

P. Micó<sup>(1)</sup>, V. Esquerdo<sup>(2)</sup>, A. Nadal<sup>(2)</sup>

(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

Constantemente surgen nuevos materiales en el ámbito de la construcción, obtenidos por agregación granular, que son ampliamente utilizados por el aislamiento acústico que proporcionan. Por otra parte, la porosidad de un material es uno de los parámetros de mayor interés para su caracterización acústica. El cálculo de la porosidad de un material es un proceso experimental complejo, que requiere de un equipamiento específico y que se realiza en laboratorio bajo determinadas condiciones. En este artículo se comparan cualitativamente los distintos métodos de cálculo de la porosidad utilizando para ello la visión por computador (VxC). La principal ventaja de estos métodos es su rapidez de cálculo y simplicidad en laboratorio.

### INTRODUCCIÓN

El empleo de aligerantes en la construcción está justificado por la reducción en peso del producto final. Materiales naturales como arlita, perlita o vermiculita se obtienen por expansión cuando son calentados a temperaturas entre 800 y 1200°C, obteniendo un producto ligero, densidad entre 60 y 130 kg/m<sup>3</sup> con buen comportamiento acústico [1] y térmico, entre otras, lo que les confiere como un producto interesante para mejorar las condiciones de confort ambiental de las edificaciones. El comportamiento resistente y acústico de un material está determinado por la red porosa interna. La porosidad  $\phi$  representa el volumen de aire  $V_a$  retenido en los huecos del material con respecto al volumen total del material  $V_T$ , considerando el volumen de la estructura del material  $V_e$

$$\phi = \frac{V_a}{V_T} = \frac{V_a}{V_a + V_e}$$

Normalmente este parámetro se determina mediante técnicas experimentales: (i) intrusión de mercurio o helio en estereopichnómetro [2]; (ii) métodos acústicos con ultrasonidos [3]; (iii) métodos máscicos en recipientes a presión en baja y alta presión [4]; (iv) técnicas con saturación de agua [5]; y (v) métodos volumétricos con fluido incompresibles [6]. Todos estos procedimientos son laboriosos y requieren equipamiento específico con un coste elevado para los grupos de investigación. En este artículo se propone la utilización de técnicas de VxC [7] como alternativa para simplificar el proceso de cuantificación de la porosidad.

### MATERIALES

El material utilizado en este estudio ha sido obtenido a partir de diversas proporciones de cemento y agua y material expandido, empleado como aporte. Se ha seleccionado la arlita y vermiculita para preparar 5 probetas de diversa granulometría. La mezcla se amasa con una amasadora mecánica orbital (a nivel de amasado medio). Como

aglomerante se emplea cemento blanco de alta resistencia Portland BL I 52.5 R. Finalmente el material se introduce en moldes de 72 mm de diámetro y 50 mm de altura y se deja fraguar a temperatura ambiente (25 °C y 52% de humedad relativa).

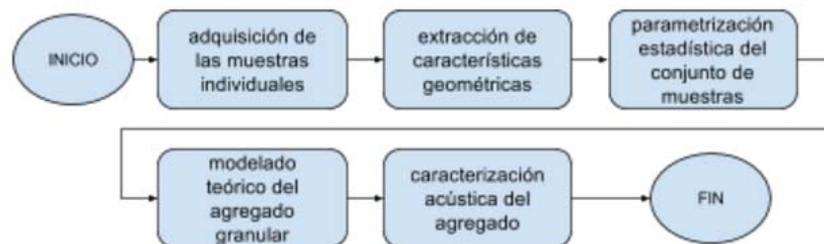
## MÉTODOS

### Estimaciones en laboratorio

La porosidad experimental se ha determinado empleado la técnica por saturación volumétrica [5]. Dado el carácter absorbente de estos productos cementicios, las muestras necesitan ser humectadas previamente durante 48 horas con el fin de evitar errores en la medición. Para la cuantificación del volumen de aire contenido en el material se emplea agua, expresando la porosidad a partir de la relación entre el volumen de aire en relación al volumen de material.

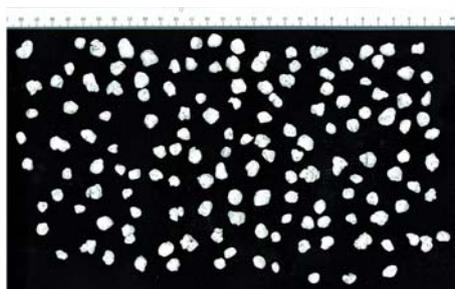
### Modelado 2D

Las técnicas de modelado bidimensional (2D) para el caracterizado de materiales agregados está presente en la literatura, aunque los resultados obtenidos no resultan del todo satisfactorios debido al error introducido por la destrucción de nódulos en el proceso de corte del material [8]. Por nuestra parte, la primera aproximación propuesta para la estimación de la porosidad mediante técnicas de VxC se basa en un modelado bidimensional (2D) de los nódulos individuales del material agregado (*Figura 1*).



**Figura 1.** Proceso de estimación de la porosidad mediante modelado estadístico

El método consiste en la caracterización estadística de dichos nódulos a partir de su proyección en dos dimensiones. La proyección 2D se consigue escaneando los componentes individuales dispuestos sin tocarse sobre un fondo oscuro (*Figura 2*).



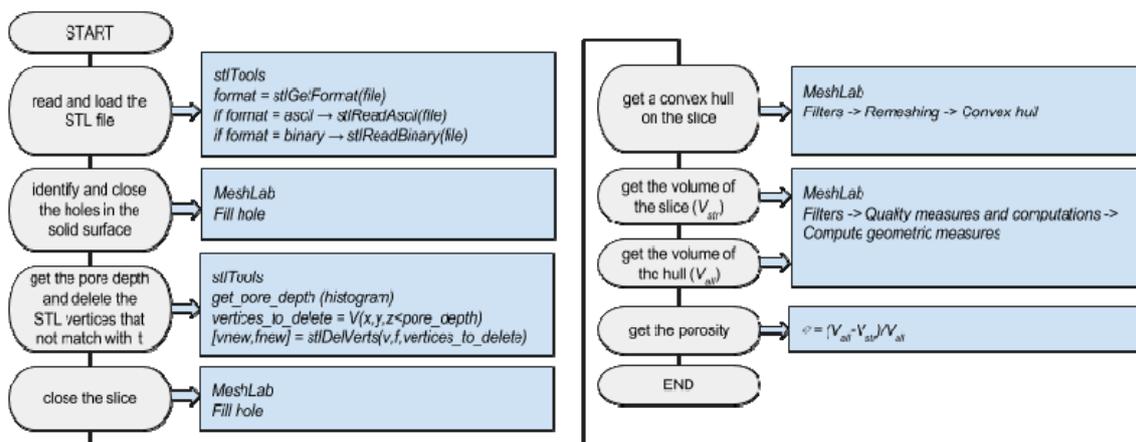
**Figura 2.** Proyecciones de los individuos (imagen corregida mediante VxC)

Aplicando técnicas de VxC se realiza un preprocesado de la imagen (eliminación de ruido, suavizado y detección de bordes) para terminar con la segmentación de los nódulos. Sobre la imagen segmentada se procede a la caracterización geométrica de los individuos (obteniendo ejes, radio equivalente, circularidad, perímetro, superficie, etc.). Una vez extraídas las características se calcula la distribución estadística del radio equivalente y se seleccionan los  $n$  valores más representativos. Estos  $n$  valores

se utilizan para generar sintéticamente un modelo 3D de agregado que aproxima la muestra real a partir de  $n$  tipos de nódulos individuales esféricos. El modelo obtenido permite no sólo el cálculo de la porosidad, sino también el de otros parámetros importantes como la tortuosidad. La principal ventaja de este método es que, una vez obtenidos los estadísticos para el radio equivalente, se puede modelar cualquier tipo de estructura 3D. Por otra parte, el hardware requerido para la adquisición de la imagen es relativamente sencillo y se limita a un simple escáner o fotocopiadora. Como inconveniente tenemos el de la destrucción de las muestras de material para la obtención de los nódulos individuales a caracterizar.

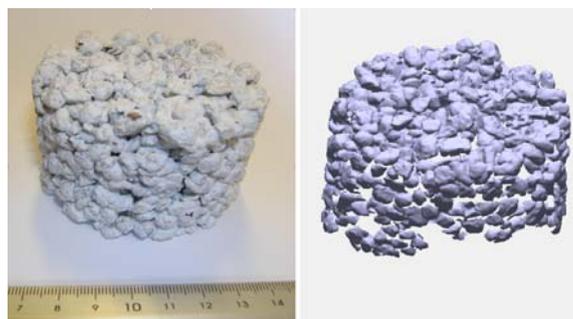
### Modelado 3D

Continuando con las técnicas de VxC, otro de los métodos propuestos para el cálculo de la porosidad de un material granular es el del modelado tridimensional (3D). El proceso propuesto es el que se muestra en la *Figura 3*.



**Figura 3.** Proceso de estimación de la porosidad mediante modelado 3D

En este caso, el modelo 3D se obtiene directamente del procesamiento de la muestra a través de un escáner 3D. El resultado es un fichero en formato STL [9]. Este fichero se representa [10] y se procesa mediante técnicas de VxC [11] para la estimación de la profundidad media del poro (*Figura 4*).



**Figura 4.** Muestra real de material aglomerado (izquierda) y modelo 3D (derecha)

A partir de este dato se obtiene una sección virtual de la muestra para trabajar con un modelo 3D sin error, mucho más real que el obtenido en el caso de modelado 2D. El cálculo posterior de la porosidad es inmediato. La ventaja que presenta este método es que es no destructivo. Los inconvenientes de tipo software están relacionados con la dificultad de los métodos de VxC requeridos, mientras que los de tipo hardware se refieren al escáner 3D.

## CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE DESARROLLO

La principal conclusión que podemos extraer de los trabajos realizados se refiere a la facilidad de implementación de los distintos métodos. En este caso, por equipamiento y sencillez en los algoritmos de VxC utilizados, el método de modelado 2D sería el más práctico. El problema a falta de confirmación con datos experimentales, es que parece que resulta el modelo que menos se ajusta a la realidad. Además, se trata de un método destructivo.

Por otra parte, las estimaciones en laboratorio requieren de un equipamiento específico caro, además de tardar bastante tiempo.

Finalmente, el modelado 3D parece idóneo por su ajuste con la realidad (a conformar con datos experimentales) y la baja interactividad que se tiene con las muestras, aunque por contra, requiere de un equipamiento específico (escáner 3D) de coste algo elevado.

La futura línea en la que se está trabajando se refiere a la implementación real de los métodos propuestos para su validación a la vista de las estimaciones reales de la porosidad de los materiales caracterizados en laboratorio.

## REFERENCIAS

- [1] J. Carbajo, T. V. Esquerdo, J. Ramis, A. Nadal, F. D. Denia, "Acoustic properties of porous concrete made from arlite and vermiculite lightweight aggregates". *Materiales de Construcción*, 65(320), 1-11 (2015).
- [2] R.Maderuelo, J. Barrigón y V. Gómez, Acoustical performance of loose cork granulates. *European Journal of Wood and Wood Products*, 72:321-330 (2014).
- [3] O. Umnova, K. Attenborough, H. Shin y A. Cummings, "Deduction of tortuosity and porosity from acoustic reflection and transmission measurements on thick samples of rigid-porous materials". *Applied Acoustics*, 66, 607-624(2005).
- [4] Y. Salissou y R. Panneton, Pressure/mass method to measure open porosity of porous solids. *Journal of Applied Physics*, 101, 129413 (2007).
- [5] M. Vasina, D. Hughes, K., Horoshenkov, y L. Lapcik, "The acoustical properties of consolidated expanded clay granulates". *Applied Acoustics*, 67, 787-796 (2006).
- [6] N. Neithalath, M. Sumanasooriya y O. Deo. "Characterizing pore volume, sizes, and connectivity in pervious concretes for permeability prediction". *Materials Characterization*, 61 (8), 802-813 (2010).
- [7] W. Martin, B. Putman y N. Kaye. "Using image analysis to measure the porosity distribution of a porous pavement". *Construction and Building Materials*, 48, 210-217(2013).
- [8] W.D. Martin, B.J. Putman, N.B. Kaye, "*Using image analysis to measure the porosity distribution of a porous pavement*", *Construction and Building Mat.*, 48 (2013), 210 – 217.
- [9] 3D Systems Inc., "*StereoLithography Interface Specification*", 1989.
- [10] Visual Computing Lab ISTI-CNR, "*MeshLab v1.3.3*", 2014.
- [11] P. Micó, "*stlTools*", Matlab Central - File eXchange, file ID 51200, 2015.

## Simulación de la dinámica del contenido de agua y nitrógeno en el suelo en un cultivo de coliflor

A. Lidón<sup>(1)</sup>, D. Ginestar<sup>(2)</sup>, D. Gómez de Barreda<sup>(3)</sup>

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

(2) Instituto de Matemática Multidisciplinar; Universitat Politècnica de València

(4)

(3) Dpto. Producción Vegetal; Universitat Politècnica de València

### RESUMEN

Se han evaluado tres modelos de simulación del transporte de agua y N en el suelo con diferentes tipos de aproximación de los procesos físico-químicos que ocurren en el sistema suelo-agua-planta utilizando, para ello, los datos recogidos en una parcela cultivada con coliflor. Así mismo, se ha evaluado la posibilidad de utilizar estos modelos para realizar recomendaciones sobre el manejo del riego y la fertilización.

### INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas asociados al manejo del riego y la fertilización en los cultivos tradicionales de la Comunidad Valenciana es la lixiviación de nitrato que puede originar problemas de contaminación en las aguas superficiales y subterráneas [1]. La mejora en la eficiencia de estas prácticas agrícolas se puede abordar mediante el uso de modelos de simulación de cultivos [2]. Los modelos de simulación de la dinámica de agua y nitrógeno en el suelo constan, generalmente, de dos submodelos que abordan, por un lado el transporte de agua en el suelo y, por otro, las transformaciones y el transporte del nitrógeno, estando ambos submodelos acoplados puesto que el agua interviene en la mayoría de los procesos de transporte y transformación del N. Los modelos desarrollados se caracterizan por tener diferentes bases conceptuales y grado de sofisticación. De acuerdo a los procesos que contemplan se distingue entre modelos mecanicistas y funcionales. Los primeros se basan en los mecanismos fundamentales de los procesos que ocurren en el suelo, descritos en su forma más completa, mientras que los segundos incorporan tratamientos simplificados de los procesos de transporte de agua y solutos, utilizando menos parámetros y requiriendo menos experiencia en la modelación numérica. Estos modelos tienen una gran cantidad de parámetros a determinar, algunos de los cuales se obtienen de medidas de campo y de otros estudios, y otros se han de calibrar a partir de medidas indirectas. En los estudios relacionados con explotaciones comerciales, la cantidad de medidas disponibles es limitada por su coste económico y en tiempo, por lo cual es interesante reducir el número de parámetros a calibrar. El objetivo de este trabajo consiste en comparar el funcionamiento de tres modelos con distinto grado de complejidad para simular la dinámica del agua y nitrógeno en el suelo de una explotación comercial de coliflor. También se pretende evaluar la posibilidad de utilizar estos modelos para realizar recomendaciones del manejo del riego y la fertilización en este tipo de explotaciones.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### Descripción del ensayo

Los datos utilizados para evaluar el funcionamiento de los modelos se obtuvieron de un experimento llevado a cabo en una plantación comercial 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<sup>-1</sup> en la capa superficial y 16 g kg<sup>-1</sup> en las capas más profundas. La densidad aparente del suelo osciló entre 1128 kg m<sup>-3</sup> en la primera capa y 1600 kg m<sup>-3</sup> en la tercera capa. Se utilizan los datos correspondientes al cultivo que tuvo lugar entre septiembre de 2013 y febrero de 2014. 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 [3].

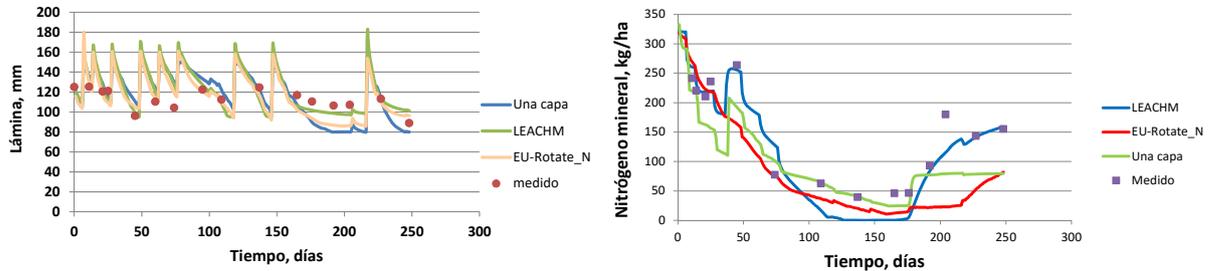
### Modelos de simulación

Para simular la dinámica de agua y nitrógeno en el suelo se han utilizado tres modelos de simulación con diferente grado de complejidad. El primer modelo (modelo de una capa) simula todo el perfil de suelo en una única capa y establece un balance diario de la cantidad de agua y nitrógeno en el suelo [4]. 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 se simula 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.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha realizado una simulación correspondiente a la situación real de la parcela donde se han introducido como datos de entrada a los modelos el agua de lluvia, los riegos y las dosis de abonado que tuvieron lugar durante el cultivo. Los parámetros de los modelos se fijaron tras un proceso de calibración [7]. En la Figura 1, se muestra la evolución durante el periodo de cultivo y posterior enterrado de residuos, de la lámina de agua y el contenido de nitrógeno mineral en el perfil de suelo simulados por los tres modelos comparados con los correspondientes valores medidos. En la Tabla 1, se muestran diferentes estadísticos (diferencia media, RMSE, su valor normalizado y el coeficiente de determinación del ajuste [8]) correspondientes al error entre las predicciones de los modelos y las medidas experimentales para ambas variables. Se observa un comportamiento similar entre los tres modelos, oscilando el error de predicción para la lámina de agua entre el 9-14%. Este error es superior en el caso del nitrógeno mineral del suelo, con valores que oscilan entre el 23-45%, debido al mayor

número de procesos implicados, con más parámetros a calibrar que en el caso del agua del suelo. El modelo LEACHM simula mejor el contenido de N en el suelo en el tramo final de la simulación correspondiente al enterrado de residuos tras el cultivo, comportándose el modelo de una capa de forma similar al modelo EU-Rotate\_N.



**Figura 1.** Evolución de la lámina de agua y el nitrógeno mineral en el perfil de suelo simulados por los tres modelos. Los puntos corresponden a los valores medidos.

**Tabla 1.** Valores de los estadísticos del error para la lámina de agua y nitrógeno mineral en el perfil de suelo en cada uno de los modelos.

	Lámina (mm)			Nmineral (kg/ha)		
	LEACHM	EU-Rotate N	Una capa	LEACHM	EU-Rotate N	Una capa
<b>Diferencia media</b>	-0.4	4.1	0.3	12.8	39.2	35.4
<b>RMSE</b>	9.9	11.3	15.3	32.9	64.6	50.6
<b>NRMSE</b>	0.09	0.10	0.14	0.23	0.45	0.35
<b>r</b>	0.585	0.574	0.621	0.954	0.839	0.891

Para evaluar la capacidad predictiva de los modelos, se evaluaron varios escenarios de reducción del contenido de agua y nitrógeno aportados durante el cultivo. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos al reducir el agua aportada en los dos primeros riegos realizados por el agricultor en la fase de plantación del cultivo.

**Tabla 2.** Principales componentes del balance de agua y nitrógeno en los dos escenarios evaluados, sin y con reducción de los riegos de plantación.

Escenario	Agua (mm)			Nitrógeno (kg/ha)		
	Lámina	Transpiración	Drenaje	Nmin	Extracción	Lixiviación
<i>Sin reducción de riego</i>						
LEACHM	101	285	244	175	222	246
EU-Rotate_N	96	208	229	82	189	215
Una capa	80	254	345	80	172	230
<i>Con reducción de riego</i>						
LEACHM	100	285	209	175	249	218
EU-Rotate_N	96	208	197	89	191	186
Una capa	80	256	302	81	201	200

Independientemente del modelo utilizado, esta reducción del riego no afecta al agua consumida por el cultivo (transpiración), pero si reduce el agua que drena por debajo

de 45 cm en aproximadamente un 14% respecto del drenaje obtenido sin reducción del riego. Esta reducción del drenaje afecta al balance de nitrógeno, y tiene como consecuencia la reducción de la lixiviación de nitrato de unos 30 kg N/ha, y una mejora en la eficiencia de uso del nitrógeno por la planta aumentando su extracción. Similares resultados se obtienen cuando se evalúa la reducción de la dosis de nitrógeno aportado con el abonado, poniendo de manifiesto que los modelos de simulación, independientemente de su complejidad y una vez calibrados, pueden ayudar a planificar las prácticas de cultivo, mejorando con ello la eficiencia del uso del agua y el nitrógeno en cultivos hortícolas.

## CONCLUSIONES

Se han evaluado tres modelos de simulación del transporte de agua y N en el suelo con diferentes tipos de aproximación de los procesos físico-químicos: uno muy sencillo y con compartimentos en agua y N, otro compartimental más detallado y otro de tipo físico. Comparando los resultados obtenidos con los datos experimentales para un cultivo de coliflor, los tres modelos han dado resultados aceptables. Evaluando diferentes escenarios se ha puesto de manifiesto que este tipo de simulaciones se pueden utilizar para dar recomendaciones sobre el riego y abonado a los agricultores en este tipo de cultivos hortícolas.

## 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] Ramos C., Agut A., Lidon, A. L. Nitrate leaching in important crops of the Valencian Community region (Spain). *Environmental Pollution*, 118(2), 215-223. (2002).
- [2] Cannavo P., Recous S., Parnaudeau V., Reau R. Modeling N dynamics to assess environmental impacts of cropped soils *Advances in Agronomy* 97, 131-174. (2008).
- [3] Tecator Application Note. Note 5226 (1984).
- [4] Contreras W. A., Lidón A. L., Ginestar D., Bru, R. Compartmental model for nitrogen dynamics in citrus orchards. *Mathematical and Computer Modelling*, 50(5), 794-805. (2009).
- [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] Sánchez de Oleo C., Jaramillo C., Lidon A., Ginestar D., Ramos C. Estimación de parámetros en modelos de simulación de cultivos. III Congreso I+D+i Campus de Alcoi, Creando Sinergias. pp 29-32 (2015).
- [8] Lidón A., Ramos C., Ginestar D., Contreras W. Assessment of LEACHN and a simple compartmental model to simulate nitrogen dynamics in citrus orchards. *Agricultural water management*, 121, 42-53. (2013).

## Estudio acerca del perfil y rendimiento académico de los alumnos del Campus de Alcoy

F.R. Montava-Colomina, J. Jordán, B. Mico-Vicen<sup>1</sup>

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

### RESUMEN

El presente estudio ha tratado de resumir los resultados más relevantes obtenidos, sobre la encuesta realizada a los alumnos del Campus de Alcoy. La muestra seleccionada, cuenta con más de 100 cuestionarios, realizados a alumnos de 4º de Grado y Master, y está compuesta de 45 preguntas. El objetivo perseguido es detectar cuáles son los factores que afectan al rendimiento académico de un estudiante. Como conclusión, se puede afirmar que el aprobado curricular, las asignaturas repetidas y la edad, entre otros, son factores determinantes en el rendimiento académico.

### INTRODUCCIÓN

¿De qué depende el rendimiento académico de un alumno, durante el desarrollo de su etapa educativa? Esta “sencilla” pregunta, actuará de premisa básica, alrededor de la cual, girará toda la investigación del presente Trabajo de Fin de Grado. Según la Real Academia Española, el concepto de “rendimiento”, en una de sus afecciones, expresa, “la proporción, entre el producto o el resultado obtenido y los medios utilizados”. Por otro lado, consultando la misma fuente, el concepto “académico”, se asocia a todo aquello, “perteneciente o relativo a centros oficiales de enseñanza, especialmente los superiores” [1].

El paradigma de estudiante “perfecto” (si es que existe), sería aquel capaz de aunar en un mismo sujeto, las cualidades de inteligencia y esfuerzo en su máxima expresión, a partes iguales. No obstante, el ser humano es biológico y por tanto, no “estándar”. Es por ello, que el análisis de los condicionantes que afectan a su capacidad cognitiva y de esfuerzo, “rezuma” complejidad.

Lo que queda claro es, que el éxito o fracaso académico, no depende únicamente de inteligencia o esfuerzo, si no de la fusión correcta de ambas. La capacidad cognitiva del sujeto, por si sola, no conduce al éxito académico. De igual forma, la capacidad de esfuerzo de un sujeto, no es suficiente a priori, para lograr o alcanzar un rendimiento académico óptimo. El éxito académico, por tanto, vendrá determinado por el binomio, no necesariamente de forma ecuánime, de ambas capacidades y estas, a su vez, con casi total seguridad, se mostrarán influenciadas por múltiples variables externas, no siempre modificables por el sujeto.

Es por esto que el objetivo de este estudio sea la observación y determinación, de las variables externas, que pueden influenciar, al rendimiento académico mostrado por un alumno. Además, de la mensuración, del impacto, en caso de detectarse una correlación significativa, con el rendimiento académico alcanzado por un estudiante.

## MÉTODOLÓGIA

### Toma y análisis de las encuestas

A fin de recabar suficientes datos, que nos permitan obtener información válida, relevante y útil, se considera que, la mejor opción, resulta la de optar, por el empleo de la herramienta denominada como cuestionario. Se propone un cuestionario compuesto de 45 preguntas, cuyo tiempo de resolución medio, se sitúa entre 5 y 10 minutos. Y que será propuesto a:

- Estudiantes de cualquier Grado actualmente impartido en el Campus de Alcoi que, necesariamente, se encuentren cursando parte o la totalidad de cuarto curso, estén matriculados de los últimos créditos de su titulación, o bien, únicamente deban realizar el Trabajo de Fin de Grado conducente a la consecución o logro de su titulación. Cabe destacar que, se omitirán los estudiantes de los dos Dobles Grados impartidos en el Campus de Alcoi, al considerar su implantación, demasiado prematura y su duración, notablemente diferenciada con respecto a un "clásico" Grado.
- Estudiantes de cualquier Máster Oficial actualmente impartido en el Campus de Alcoi. Debido a su escasa duración (60 o 90 ECTS), no se considera necesaria su división, atendiendo a un criterio de curso en el que se encuentra el estudiante en cuestión (1º o 2º curso).

La toma de datos se inició el 23 de febrero de 2016 y se da por finalizada el 08 de mayo de 2016, habiéndose recopilado un total de 113 cuestionarios. Los datos logrados, de forma desglosada, son mostrados a continuación:

Atendiendo a un criterio de estudios, los resultados, son los siguientes:

- 94 pertenecen a alumnos/as de estudios Grado (83,19%)
- 19 pertenecen a alumnos/as de estudios de Máster Oficial (16,81%)

Atendiendo a un criterio de género, los resultados, son los siguientes:

- 82 pertenecen a hombres (72,57%)
- 31 pertenecen a mujeres (27,43%)

### Herramientas empleadas

El apoyo informático ha sido clave en la consecución de este estudio. Se ha empleado Microsoft Excel 2010 para la confección y tabulación de las encuestas, además de para representaciones gráficas. Para el análisis estadístico se ha utilizado el SPSS 23 y el Statgraphics Centurion XVI en su versión en castellano.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras el estudio realizado, se han logrado obtener, diversos resultados y conclusiones, son los mostrados a continuación. Se ha definido el perfil medio alumno/a del Campus de Alcoi por estudios y a nivel general. En aspectos como, su edad, sexo, experiencia laboral, renta, horas de estudio, uso de los recursos docentes, empleo de tutorías, libros, entre otros. De forma resumida, son los mostrados en la tabla 1, donde el resultado más notable es la diferencia entre la nota media de los alumnos de grado frente a los de master. También se ha detectado que hay un porcentaje mayor de gente que trabaja y estudia en master, y que además repiten menos asignaturas. Por último, se aprecia que tanto en grado como en master, más del 85% de los alumnos volverían a estudiar en el Campus de Alcoi, y más del 75% volverían a cursar la misma titulación que han estudiado.

Tabla 1. Resumen perfil estudiante del Campus de Alcoy 2015/2016 Grado, Máster y Global.

COMPARATIVA PERFIL MEDIO ALUMNO/A DEL CAMPUS DE ALCOY POR ESTUDIOS Y GLOBAL			
	GRADO	MÁSTER	GLOBAL
CALIFICACIÓN MEDIA	6,89	7,78	
EDAD (años)	25,02	25,15	25,04
PAREJA ESTABLE	Si (68,88%)	No (52,94%)	Si (65,42%)
INGRESOS MENSUALES POR MIEMBRO FAMILIAR (€)	502,85 €	343,88 €	483,61 €
EXPERIENCIA LABORAL (años)	Si (76,92%) / 2,45	Si (68,75%) / 0,56	Si (69,15%) / 2,12
ESTUDIAN Y TRABAJAN (años)	No (60,49%) / 0,80	No (87,50%) / 0,19	No (64,95%)
% ASISTENCIA A DOCENCIA PRESENCIAL	84,78%	88,46%	85,37%
MÉTODO DE ACCESO ESTUDIOS DE GRADO	CFGS (49,43%)		
PERCEPTORES DE BECA MEC/GVA	Si (65,21%)	Si (53,84%)	Si (63,80%)
MANTENDRÁN BECA EN EL MÁSTER		No (61,67%)	
HORAS DE ESTUDIO POR "LIBRE" SEMANALES	9,11	10,17	9,28
TUTORÍAS SOLICITADAS POR SEMESTRE	3,31	4,67	3,54
LIBROS SOLICITADOS EN LA BIBLIOTECA SEMESTRE	1,63	2,95	1,86
CUALIDAD MÁS RELEVANTE	ESF. (56,71%)	ESF. (69,23%)	ESF. (58,75%)
RECURRIERON A AYUDA EXTERNA CON COSTE	Si (61,11%)	No (77,78%)	Si (54,62%)
REPITIERON CURSO COMPLETO GRADO	No (95,74%)		
ASIGNATURAS APROBADO "CURRICULAR"	0,36	0,00	0,30
ASIGNATURAS REPETIDAS	1,76	0,36	1,53
OPINIÓN RECURSOS MATERIALES	3,94 sobre 5	3,69 sobre 5	3,90 sobre 5
USO RECURSOS MATERIALES	3,40 sobre 5	3,15 sobre 5	3,36 sobre 5
OPINIÓN RECURSOS TECNOLÓGICOS	4,24 sobre 5	4,30 sobre 5	4,25 sobre 5
USO RECURSOS TECNOLÓGICOS	4,47 sobre 5	4,76 sobre 5	4,51 sobre 5
OPINIÓN RECURSOS DOCENTES	3,68 sobre 5	4,00 sobre 5	3,73 sobre 5
USO RECURSOS DOCENTES	4,12 sobre 5	4,46 sobre 5	4,18 sobre 5
ESTADO ANÍMICO	3,82 sobre 5	4,00 sobre 5	3,85 sobre 5
HÁBITOS ALIMENTICIOS	3,40 sobre 5	3,83 sobre 5	3,46 sobre 5
HORAS DE DEPORTE SEMANAL	4,16	5,32	4,36
DÍAS DE ABUSO DE ALCOHOL,... MENSUAL	2,26	1,63	2,17
FUMADORES	No (68,08%)	No (94,40%)	No (72,32%)
OPINIÓN LABOR DOCENTE	3,64 sobre 5	3,85 sobre 5	3,67 sobre 5
OPINIÓN DEL CAMPUS DE ALCOY	4,11 sobre 5	4,15 sobre 5	4,12 sobre 5
SISTEMA PREFERIDO DE DESARROLLO ASIGNATURA	98,52% (PA.+RE.)	84,60% (PA.+RE.)	96,29% (PA.+RE.)
SISTEMA PREFERIDO DE EVALUACIÓN ASIGNATURA	56,71% (EX+PR.+TR.)	46,20% (PR.+TR.)	53,75% (EX+PR.+TR.)
OPINIÓN EXISTENCIA APROBADO "CURRICULAR"	Si (69,66%)	Si (50%)/No (50%)	Si (66,35%)
OPINIÓN EXISTENCIA MÍNIMOS DE CALIFICACIÓN	Si (59,13%)	Si (61,10%)	Si (59,82%)
OPINIÓN MÍNIMO DE APROBADOS OBLIGATORIO	No (66,66%)	No (66,70%)	No (66,05%)
OPINIÓN DIFICULTAD ESTUDIOS	3,05 sobre 5	3,15 sobre 5	3,07 sobre 5
OPINIÓN CALIFICACIÓN "JUSTA"	3,47 sobre 5	3,92 sobre 5	3,63 sobre 5
OPINIÓN POSIBILIDAD DE INCREMENTAR MEDIA	3,70 sobre 5	3,92 sobre 5	3,73 sobre 5
% VOLVERÍAN A ESTUDIAR EN EL CAMPUS DE ALCOY	Si (85,88%)	Si (100,00%)	Si (88,23%)
% REPETIRÍA ELECCIÓN DE TITULACIÓN	Si (77,27%)	Si (76,50%)	Si (77,14%)

Por otro lado, se realizó un análisis multivariante con el que se obtuvo un modelo Econométrico. En base a las variables estudiadas, nos permite obtener predicciones, acerca del rendimiento que cabría esperar, por parte de un estudiante. El modelo considerado como válido, con  $R^2$  de 64,4%, es el mostrado a continuación:

$$NM = 6,50687 + (0,151405 * BE) + (0,0464035 * HE) + (-0,122158 * AR)$$

La variable más determinante en la nota media (NM) de un estudiante de Grado son, el número de años con condición de becado (BE) por el MEC o la GVA. La nota media de un estudiante universitario de Grado, se incrementará en 0,151405, por cada año adicional manteniendo la condición de becado.

## CONCLUSIONES

Aquellos alumnos/as que consideran “justa” la perpetuación del aprobado curricular son, justamente, aquellos que más lo emplean, más asignaturas repiten y peores notas medias obtienen. Aquellos que no lo emplean o lo emplean menos y obtienen mejores calificaciones medias, no lo consideran “justo” y se muestran reacios a su permanencia.

La mayoría de los alumnos/as, independientemente de su calificación media, consideran que, la existencia de un porcentaje mínimo de aprobados por asignatura obligatorios, independiente de si alcanzan la nota mínima o no, no es una medida adecuada, ni “justa”.

La opinión de volver a estudiar en el Campus de Alcoi o no y repetir elección de estudios, en caso de poder elegir, no se “ve” influenciada por la nota media.

La opinión de volver a estudiar en el Campus de Alcoi o no y repetir elección de estudios, en caso de poder elegir, no se “ve” influenciada por la nota media.

Como apunte final, se mencionará que, ninguno de los factores, en su conjunto, parecen poder explicar de forma exacta y concreta, de qué depende el rendimiento académico de un alumno/a. Sin embargo, de forma, desglosada, si se han podido determinar las relaciones existentes entre diferentes variables y la nota media obtenida. Quizás el rendimiento académico, sea un concepto, excesivamente ambiguo, sobre el que ninguna variable resulta determinante en todos los casos y todas pueden resultar relevantes, en un determinado sujeto. El éxito o fracaso educativo, vendrá determinado por el binomio, capacidad de esfuerzo y capacidad de cognitiva. Aquellos estudiantes que, poseen la primera cualidad y detentan genéticamente la segunda, son los que mejores resultados obtienen.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero dedicar el presente Trabajo de Fin de Grado a mi familia y especialmente, a mis padres. Todo lo que he sido, soy y seré, os lo debo a vosotros. Sin vuestra ayuda, no lo hubiera logrado. Sabes que te quiero mamá, espero estés orgullosa de tu hijo. A ti papa, allá donde estés, espero que el día de mi Graduación, te sintieras satisfecho de tu hijo.

A todos y cada uno de mis compañeros de Grado y a todos los profesores, con los cuales tuve el placer de compartir docencia. Igualmente, a todos los estudiantes, profesores e integrantes del Campus de Alcoi.

También, a nuestra apreciada D<sup>a</sup> Georgina Blanes Nadal. Siempre que coincidimos, me pareció una persona afable, íntegra, de buenos y justos valores. Finalmente, y de forma muy efusiva y sincera, a mí tutor, D. Jorge Jordán Núñez y a D<sup>a</sup>. Bárbara Micó Vicent, por su apoyo, confianza y ayuda. Les deseo, suerte y salud.

## REFERENCIAS

[1] <http://dle.rae.es/?w=diccionario> (15/03/2016).

## Algoritmos heurísticos para la secuenciación de trabajos en máquinas paralelas no relacionadas con un recurso adicional

F. Villa, E. Vallada, L. Fanjul

*Grupo de Sistemas de Optimización Aplicada. Instituto Tecnológico de Informática.*

*Universitat Politècnica de València*

*Camino de Vera s/n, Valencia*

*e-mail: {mfuvilju, evallada}@eio.upv.es, lfpeyro@gmail.com*

### RESUMEN

En este trabajo se estudia el problema de secuenciación de trabajos en máquinas paralelas no relacionadas con un recurso adicional y el objetivo de minimizar el tiempo máximo de finalización o makespan. Se proponen cinco algoritmos heurísticos multipasada que parten de diferentes reglas de asignación. Las reglas de asignación no consideran la restricción del recurso adicional por lo que las asignaciones obtenidas serán no factibles en la mayoría de los casos, aplicando un mecanismo reparador para factibilizar la asignación. Los experimentos computacionales se han realizado utilizando un banco de instancias muy extenso, obteniendo que los algoritmos heurísticos 4 y 5 son los que resultan más eficaces.

### INTRODUCCIÓN

En el problema de secuenciación de trabajos en máquinas paralelas (UPM), contamos con un conjunto  $n$  de trabajos que tienen que ser procesados en exactamente una máquina de un conjunto  $m$  de máquinas. Los tiempos de proceso de los trabajos en las máquinas son diferentes en función de la máquina a la que se asigne el trabajo. El UPM es un problema clásico y ampliamente estudiado, podemos encontrar una revisión de la literatura reciente en [1]. Sin embargo, la ampliación del problema que considera recursos adicionales, los cuales son limitados, conocido como problema de secuenciación en máquinas paralelas con recursos adicionales (UPMR), no ha sido tan estudiado en la literatura [2], [3], [4]. El consumo de unidades de recurso por los trabajos en las máquinas también es diferente en función de la máquina a la que se asigne el trabajo. Denotamos  $p_{ij}$  como el tiempo de proceso del trabajo  $j$  en la máquina  $i$ ,  $r_{ij}$  como la cantidad de recurso consumida por el trabajo  $j$  en la máquina  $i$  y  $R_{\max}$  como la cantidad máxima de recurso disponible. En este trabajo, se estudia el problema UPMR con el objetivo de minimizar el tiempo máximo de finalización o makespan, considerando un recurso adicional.

### HEURÍSTICAS MULTIPASADA

En esta sección se proponen cinco heurísticas multipasada para resolver el problema descrito. Todos los métodos cuentan con una fase constructiva común y diferentes procedimientos de búsqueda local para mejorar la solución. La parte constructiva común parte de una asignación (A) obtenida por una regla, posteriormente, en función de la búsqueda local aplicada, obtendremos una heurística multipasada u otra. Una vez obtenida la asignación A a partir de la regla, se comprueba si es factible desde el punto de vista de la restricción del recurso adicional. En caso de ser factible, se

aplicará una búsqueda local específica. Si A no es factible, se aplica un mecanismo de reparación para factibilizar A. Finalmente, un procedimiento de búsqueda local general se lleva a cabo, para mejorar la solución obtenida hasta el momento. No se dan detalles de los procedimientos debido a restricciones de espacio. En resumen, los pasos que se llevan a cabo son los siguientes:

1.  $A_i$  = Regla de Asignación,  $i=1, \dots, 8$
2. Comprobar si  $A_i$  es factible
3. Si  $A_i$  es factible  $\rightarrow$  Búsqueda Local Específica
4. Sino Reparar  $A_i$
5. Aplicar Búsqueda Local General
6. Actualizar mejor solución

El primer paso es la regla de asignación, se consideran 8 reglas. Hay que recordar que las reglas se aplican sin tener en cuenta la restricción del recurso adicional, por lo que es muy probable obtener una solución no factible. Las 8 reglas aplicadas son las siguientes:

1. Regla 1: cada trabajo se asigna a la máquina donde su tiempo de proceso ( $p_{ij}$ ) es menor (más rápida). En caso de empate, se asigna a la máquina donde el trabajo consuma menos unidades de recurso ( $r_{ij}$ ).
2. Regla 2: cada trabajo se asigna a la máquina donde consume menos unidades de recurso ( $r_{ij}$ ). En caso de empate, se asigna a la máquina donde su tiempo de proceso sea menor ( $p_{ij}$ ).
3. Regla 3: cada trabajo se asigna a la máquina cuyo producto  $p_{ij} * r_{ij}$  es menor.
4. Regla 4: se calcula un consumo medio  $D = R_{max}/m$ . Se define un conjunto de máquinas para el trabajo ( $M_j$ ), cuyo consumo sea no superior a  $D$ . El trabajo se asigna a la máquina de  $M_j$  cuyo tiempo de proceso sea el menor. En caso de que  $M_j$  esté vacío, se asignará el trabajo a la máquina donde consuma menos.
5. Regla 5: todos los trabajos se asignan a todas las máquinas. Dentro de cada máquina, los trabajos se ordenan de manera no decreciente respecto a su tiempo de proceso. El trabajo queda finalmente asignado a la máquina donde el trabajo tenga una menor posición. En el caso de haber empate, el trabajo se asigna a la máquina con menor consumo.
6. Regla 6: similar a la Regla 5 pero en este caso los trabajos están ordenados de manera no decreciente respecto al consumo de recursos. En el caso de haber empate, el trabajo se asigna a la máquina con menor consumo.
7. Regla 7: similar a la Regla 5 pero en este caso los trabajos están ordenados de manera no decreciente respecto a producto  $p_{ij} * r_{ij}$ . En el caso de haber empate, el trabajo se asigna a la máquina con menor consumo.
8. Regla 8: es una combinación de todas las reglas anteriores. Tras la aplicación de las anteriores reglas, contamos con 7 asignaciones para cada máquina. Para cada máquina, seleccionamos la asignación con el mínimo tiempo de finalización. Hay que tener en cuenta que es muy probable que haya trabajos faltantes y trabajos repetidos. Los trabajos repetidos se dejan en la máquina donde el consumo de recursos del trabajo sea el menor. Los trabajos faltantes se asignan a la máquina en la que su tiempo de finalización es el menor.

Una vez hecha la asignación inicial, el siguiente paso es comprobar si es factible desde el punto de vista de la disponibilidad de recursos. Para cada máquina, los trabajos se ordenan de manera no creciente respecto al consumo de recursos. Se calcula la demanda de recursos en el instante  $t = 0$ , denotado como  $RD_0$ , si  $RD_0$  es menor igual que  $R_{max}$ , la asignación es factible, es decir, hay suficientes unidades de

recurso. Si la asignación no es factible, debido a que no hay suficientes unidades de recurso, se aplica un mecanismo de reparación. Se crea un conjunto nuevo de trabajos, denotado como trabajos pendientes o Pending Jobs (PJ). La idea es mover los trabajos que más recursos consumen desde la asignación a PJ, hasta que la asignación restante sea factible. Una vez la asignación parcial es factible, los trabajos del conjunto PJ son reinsertados siguiendo dos estrategias: en la primera, el trabajo se asigna a la máquina donde originalmente fue asignado. En la segunda, el trabajo se asigna a la máquina donde su tiempo de finalización sea menor. En ambos casos los PJ son insertados al final de la máquina, en el instante de tiempo más temprano que satisfaga la restricción de recursos.

Finalmente, varias búsquedas locales se aplican, basadas en vecindarios de inserción e intercambio. En todos los casos, la búsqueda local se aplica primero a la máquina makespan y después al resto de máquinas. En concreto, versiones sencillas de la búsqueda local sin considerar la restricción de recursos se aplican en las heurísticas 1 y 2. El resto de métodos utilizan búsquedas locales más intensas. Las cinco heurísticas multipasada propuestas se resumen a continuación:

- Multipasada 1 (M1): tras la fase constructiva, se aplica la búsqueda local (versión sencilla).
- Multipasada 2 (M2): tras M1, se aplica una búsqueda local sencilla pero ligeramente distinta a la anterior.
- Multipasada 3 (M3): tras M2, cada solución se mejora mediante un procedimiento aplicado a la máquina del makespan con el objetivo de introducir diversidad.
- Multipasada 4 (M4): tras M3, cada solución se mejora aplicando la búsqueda local intensa.
- Multipasada 5 (M5): en este caso se obtienen dos soluciones distintas, la obtenida con M3 por un lado. Por otro lado, la solución obtenida con M1 y mejorada con la búsqueda local intensa. Al final del proceso, se selecciona la mejor solución de las dos.

## EXPERIMENTOS COMPUTACIONALES

Los cinco algoritmos son ejecutados utilizando un banco de instancias propuesto consistente en instancias pequeñas, medianas y grandes. Los tiempos de proceso y el consumo de recursos se han generado de acuerdo a distintos criterios. Respecto al tamaño de las instancias, para instancias pequeñas se han considerado  $n = \{8, 12, 16\}$ ,  $m = \{2, 4, 6\}$ . Para instancias medianas  $n = \{20, 25, 30\}$ ,  $m = \{2, 4, 6\}$ . Para instancias grandes  $n = \{50, 150, 250, 350\}$ ,  $m = \{10, 20, 30\}$ . En total, 450 instancias pequeñas, 450 instancias medianas y 600 instancias grandes.

Para las instancias pequeñas y medianas los resultados obtenidos se han comparado con los valores óptimos o cota inferior obtenida por [5]. La medida de eficacia se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Percentage Deviation} = \frac{Heu_{sol} - Best_{sol}}{Best_{sol}} \cdot 100$$

Donde  $Best_{sol}$  es la mejor solución conocida y  $Heu_{sol}$  es la solución obtenida por la heurística.

En la Tabla 1 podemos ver la desviación porcentual media para los tres grupos de instancias, obtenidos por cada heurística (denotadas como M1 a M5). Podemos

observar que los algoritmos 4 y 5 son los que muestran mejores resultados independientemente del tamaño de la instancia. Estos resultados pueden ser esperables ya que son los métodos que aplican la búsqueda local más intensa. En la Tabla 2 podemos observar los tiempos medios de CPU para cada uno de los métodos, donde se puede observar claramente que los algoritmos 4 y 5 requieren mucho más tiempo de CPU, debido también a la búsqueda local intensa que realizan.

**Tabla 1.** RPD medio para instancias pequeñas, medianas y grandes

	M1	M2	M3	M4	M5
Small	7,87	3,84	3,65	2,78	2,64
Medium	10,12	5,16	4,69	3,84	3,80
Large	5,53	0,97	0,67	0,07	0,18

**Tabla 2.** Tiempo medio de CPU para instancias pequeñas, medianas y grandes

	M1	M2	M3	M4	M5
Small(ms)	2,35	7,25	14,07	39,77	53,81
Medium(ms)	5,45	24,26	49,02	169,12	230,77
Large(s)	1,33	4,97	9,21	112,13	241,89

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado el problema de secuenciar trabajos en máquinas paralelas no relacionadas con un recurso adicional y el objetivo de minimizar el tiempo máximo de finalización. Se han propuesto cinco heurísticas multipasada y se ha realizado una extensa evaluación computacional utilizando instancias pequeñas, medianas y grandes. Podemos concluir que las heurísticas 4 y 5 son las que obtienen mejores resultados, aunque también las que necesitan más tiempo computacional.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores están financiados por el Ministerio de Economía y Competitividad con los proyectos “RESULT-Realistic Extended Scheduling Using Ligth Techniques” (DPI2012-36243-C02-01) y “SCHEYARD-Optimization of Scheduling Problems in Container Yards” (DPI2015-65895-R), ambos parcialmente financiados por fondos FEDER.

## REFERENCIAS

- [1] Allahverdi A. The third comprehensive survey on scheduling problems with setup times/costs. *European Journal of Operational Research*, 246, 345-378 (2015)
- [2] Edis E., Oguz C. Parallel machine Scheduling with Additional Resources : A Lagrangian-Based Constraint Programming Approach. *Lecture Notes in Computer Science*, 6697, 92-98 (2011)
- [3] Edis E., Oguz C. Parallel machine Scheduling with flexible resources. *Computers and Industrial Engineering*, 63, 433-447 (2012)
- [4] Edis E., Oguz C., Ozkarahan I. Parallel machine Scheduling with additional resources :Notation, classification, models and solution methods. *European Journal of Operational Research*, 230, 449-463 (2013)
- [5] Fanjul, L., Perea, F., Ruiz, R. Algorithms for the Unspecified Unrelated Parallel Machine Scheduling Problem with Additional Resources. *Proceedings of International Conference on Industrial Engineering and Systems Management*, 69-73 (2015).

## PROBLEMA DEL AGUA EN LA CUENCA KATARI - BOLIVIA

P.A. Alvizuri-Tintaya<sup>(1)</sup>, O.J. Oller-Cruz<sup>(1)</sup> J.I. Torregrosa-López<sup>(2)</sup>, V.G. Lo-lacono-Ferreira<sup>(2)</sup>

*(1) Universidad Católica Boliviana "San Pablo"  
Calle 14 de Septiembre esquina Calle 2 Obrajes, La Paz, Bolivia  
e-mail: paopao\_alvizuri@gmail.com*

*(2) Instituto en Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM) –  
Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, (03801) Alcoi, España*

### RESUMEN

La Cuenca Katari alberga el diez por ciento de la población total de Bolivia, se encuentra ubicada en el departamento de La Paz. Se determinó ésta como área de estudio por su alta vulnerabilidad, considerando que los impactos generados por las actividades antropogénicas provenientes de un área densamente poblada, representan un riesgo significativo hacia el medio. Este trabajo expone un diagnóstico de la situación actual en base al estado del arte de la cuenca, en el cual se observa el deficiente manejo de los recursos naturales, especialmente del agua. Además, se denotaron que otros factores socioeconómicos también estarían contribuyendo a la disminución de la calidad del agua. Por lo tanto, conociendo todo lo anterior se propone un plan de acción estratégico orientado a la mejora de la gestión ambiental e hídrica en la cuenca.

### INTRODUCCIÓN

Las actividades humanas generan grandes cantidades de residuos y modifican el entorno donde se realizan. Al no ser considerados los impactos negativos que éstas provocan se presenta un continuo deterioro del medio ambiente y de la calidad de vida de los seres vivos. En base a ésta problemática nace la necesidad de realizar estudios periódicos de la situación real de los recursos naturales y establecer medidas de mitigación y adecuación correspondiente a cada caso. En los últimos años, se han elaborado diversos estudios destinados a evaluar la calidad del agua de diferentes ríos presentes en la Cuenca Katari. Estos se centran especialmente en cuerpos de agua que reciben descargas líquidas de centros urbanos con elevado índice de crecimiento poblacional y que desembocan en el Lago Titicaca. El presente trabajo realiza una recopilación de los proyectos, planes y programas para conocer los diversos factores que inciden en la calidad del agua, efectuando un análisis del estado del arte de la cuenca.

### METODOLOGÍA

La Metodología del Marco Lógico (MML) es una herramienta para facilitar el proceso de conceptualización, diseño, ejecución y evaluación de proyectos. Se centra en la orientación por objetivos, la orientación hacia grupos beneficiarios, la participación y comunicación entre las partes interesadas. Para el presente estudio se utilizan componentes de la MML, con la orientación de realizar un diagnóstico de la situación

actual, para identificar adecuadamente la solución al problema del agua en la Cuenca Katari.

### **Análisis del problema**

Es necesario conocer el problema para poder proponer alternativas de solución. Una buena identificación del problema será determinante para alcanzar un buen resultado en un proyecto, a partir de esto se establece toda la estrategia que implica la preparación del mismo. Para definir el problema central se debe analizar e identificar lo que se considere como situaciones problema. La relación entre múltiples situaciones problema permite enfocar adecuadamente el problema central y los efectos que se derivan de este.

### **Elaboración del árbol de problemas**

Una vez realizado el análisis del problema central, identificando sus causas y efectos, el paso siguiente es integrarlas en un cuadro denominado Árbol de Problemas. Este representa el resumen de la situación del problema analizado.

### **Validar el árbol de problemas**

Se debe revisar la validez e integridad del árbol de problemas todas las veces que sea necesario, para asegurar que el problema central está correctamente definido y que las relaciones causales están adecuadamente expresadas. Las causas deben ramificarse todo lo que sea posible desagregando las posibles vías de solución al problema en estudio [1].

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En base a los diversos proyectos [2], planes [3] y programas [4] que se han recopilado, y aplicando la metodología antes descrita, se ha elaborado el árbol de problemas para la Cuenca Katari. Se establecen los principales factores vinculados al deterioro de la calidad del agua, así como las interrelaciones entre estos factores. Se presentan cinco situaciones problema provenientes de la falta de control y seguimiento por parte de las autoridades pertinentes. Éstas deben ser atendidas para reducir los impactos negativos hacia el agua en la Cuenca Katari.

### **Crecimiento Poblacional No Organizado**

No existe una planificación para el crecimiento demográfico en el área de estudio, por lo tanto, la cobertura de alcantarillado sanitario no cubre el total de las zonas urbanas y rurales. Se descargan aguas residuales domésticas a cuerpos de aguas superficiales, como el río Seco, río Seque y río Pallina, principales efluentes del río Katari, afectando la calidad de las aguas de la cuenca.

### **Gestión Deficiente de los Residuos Sólidos**

Se tiene un impacto negativo severo en la calidad visual de la zona y la calidad del agua, aparte de ser un riesgo sanitario para la comunidad debido a tres factores principales:

- Crecimiento de la población no organizado.
- Gestión deficiente de los residuos urbanos.
- Falta de gestión de los residuos producidos por las actividades económicas que se desarrollan en la cuenca.

### **Actividades Económicas Contaminantes**

Las actividades que se desarrollan en la actualidad dentro de la cuenca, así como los remanentes de actividades pasadas, tienen un efecto directo e indirecto sobre la calidad del agua. Son causas de impacto significativo, la contaminación por parte de pesticidas, fertilizantes y pasivos mineros, así como, las descargas líquidas contaminantes por parte de industrias. Estos emprendimientos industriales de distinto tamaño, no cumplen con la normativa boliviana y, en ocasiones, su control es deficiente por lo que toda industria no regularizada es un foco potencial de contaminación y deterioro de la calidad del agua en la cuenca Katari.

### **Deficiente Situación de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR)**

La eficiencia y la capacidad de las plantas que existen en la cuenca dependen de dos situaciones ya identificadas: el crecimiento de la poblacional no organizada y las actividades económicas contaminantes. El diseño de las PTAR se basa en la determinación de poblaciones futuras para lo que es necesario contar con suficiente información para realizar una previsión adecuada. El diseño de los procesos para la planta depende del tipo de agua que se vaya a tratar, donde debe considerarse tanto efluentes domésticos como industriales. Si esta información no es precisa o está desactualizada el diseño de la planta, así como su capacidad corren el riesgo de ser inadecuados e ineficientes.

### **Proyectos y Planes No Implementados**

Debido a la importancia de la cuenca a nivel nacional, se han realizado y orientado distintos planes y proyectos para mejorar las condiciones socioeconómicas y el manejo de los recursos hídricos de la zona. Sin embargo, existe una falta de apoyo y seguimiento interinstitucional debido a la falta de implementación total o parcial de algunos proyectos, así como la falta de comunicación de la información y resultados alcanzados por los mismos. La publicación y comunicación de información y resultados permitiría elaborar una base de datos actualizada y útil para plantear nuevos planes y proyectos relacionados con las acciones ya realizadas. Observando las cinco situaciones problema anteriormente descritas y presentes en la Figura 1, se evidencia que muchos factores están coadyuvando a la disminución de la calidad del agua en la Cuenca Katari, para lo cual se propone un Plan de Acción Estratégico orientado a la realización de tres actividades principales:

1. Ampliación y mejora del sistema de alcantarillado.
2. Construcción y ampliado de plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales.
3. Regularización administrativa y técnica de las industrias emergentes.



Figura 1. Árbol de problemas - Cuenca Katari. Elaboración propia. 2016

## CONCLUSIONES

Se determina que la implementación del Plan de Acción Estratégico presentado soluciona las problemáticas más grandes identificadas dentro de la Cuenca Katari, con relación a la calidad del agua. La cobertura total y mejora del sistema de alcantarillado disminuye los focos domésticos de contaminación del agua. Además, la construcción de nuevas plantas de tratamiento de agua, así como la ampliación de las ya existentes utilizando diseños adecuados, asegurará un tratamiento eficiente tanto para el agua residual doméstica como para efluentes industriales. Finalmente, la regularización y vigilancia de las descargas industriales proporcionará un control efectivo de sus efluentes, tal como se establece en la normativa ambiental boliviana vigente.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Universitat Politècnica de València y a la Universidad Católica Boliviana “San Pablo”, por la ayuda y el apoyo brindado en la elaboración del presente estudio realizado durante la Maestría de Investigación en Tecnologías del Agua. Y un agradecimiento especial a Mónica Velásquez Donaldson por la orientación e información brindada.

## REFERENCIAS

- [1] Ortigón, E., Pacheco, J. F., Prieto, A., & CEPAL. (Julio de 2005). "Metodología del marco lógico para la planificación, el seguimiento y la evaluación de proyectos y programas".
- [2] Contraloría General del Estado. (2013). "Informe de Auditoría sobre el Desempeño Ambiental respecto de la Contaminación Hídrica en la Cuenca del río Katari y la Bahía de Cohana". La Paz, La Paz, Bolivia.
- [3] MMayA. (2015). "Plan Director de la Cuenca Katari". La Paz, Bolivia.
- [4] MMayA. (Mayo de 2014). "Programa Plurianual de Gestión Integrado de Recursos Hídricos y Manejo Integral de Cuencas 2013 - 2017". La Paz, Bolivia.

## Técnicas de caracterización físico-acústica de agregados fibrosos.

**M. Zamorano-Cantó** <sup>(1)</sup>, **J. G. Segura-Alcaraz** <sup>(2)</sup>, **A.V. Nadal Gisbert** <sup>(3)</sup>, **J. E. Crespo-Amorós** <sup>(4)</sup>, **P. Miró-Martinez** <sup>(5)</sup>

(1) *Universitat Politècnica de València, Departamento ingeniería textil y papelera E.P.S.A., Campus d'Alcoi, 03801 Alcoi, Spain mzamoran@upvnet.upv.es.*

(2) *Universitat Politècnica de València, Centro de tecnologías físicas, Campus de Vera s/n Valencia.*

(3,4) *Instituto de tecnología de Materiales (UPV), E.P.S.A., Campus d'Alcoi, 03801 Alcoi, Spain.*

(5) *Departamento de Estadística e IO Aplicadas y Calidad*

### RESUMEN

El objetivo del trabajo, es la enumeración de diferentes técnicas de caracterización de las propiedades físicas y de caracterización acústica en el estudio de materiales compuestos por agregados fibrosos.

### INTRODUCCIÓN

Los no tejidos son estructuras de material textil, como fibras, filamentos continuos o hilos cortados de cualquier origen o naturaleza, que, mediante cualquier medio, forman redes y se han unido, exceptuando el entrelazado de los hilos como en las telas tejidas, las telas tricotadas, encajes, telas trenzadas o tejidos afelpados [1]. Estudiamos la determinación del coeficiente de absorción acústica, como propiedad acústica y la resistencia, el alargamiento a la rotura [2], la porosidad, la tortuosidad y la permeabilidad al aire como propiedades físicas.

### METODOS EXPERIMENTALES

El procedimiento para la compactación del material, se realiza mediante la compresión en un molde de aluminio Figura (1), el molde ha sido acoplado a una prensa hidráulica de 50 Tn, equipada con platos calefactores, y adaptándola mediante el montaje de resistencias eléctricas programables por medio de un sistema termométrico, dotado de temporizador de dimensiones de trabajo de 50x60 cm fabricada por la empresa: Construcciones Dupra S.L de Castalla (Alicante).

#### **Determinación del coeficiente de absorción acústica**

El procedimiento para medir la absorción acústica mediante el tubo de impedancia acústica, se basa en la norma ISO 10534-2 [3] Determinación del coeficiente de absorción acústica y de la impedancia acústica en tubos de impedancia. Parte 2: Método de la función de transferencia. El tubo de impedancia acústica es un tubo rígido de sección circular, con una fuente de sonido en un extremo, un porta muestras en el extremo opuesto y dos micrófonos. El esquema del equipo para medir el coeficiente de absorción acústica se muestra en la Figura (2)

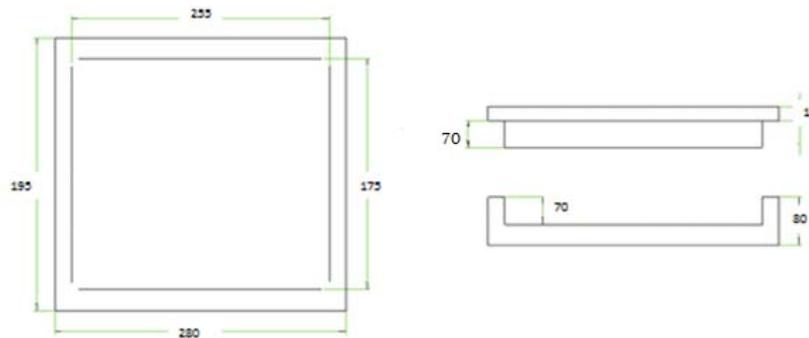


Figura 1. Plano del molde de aluminio con frontal abatible.

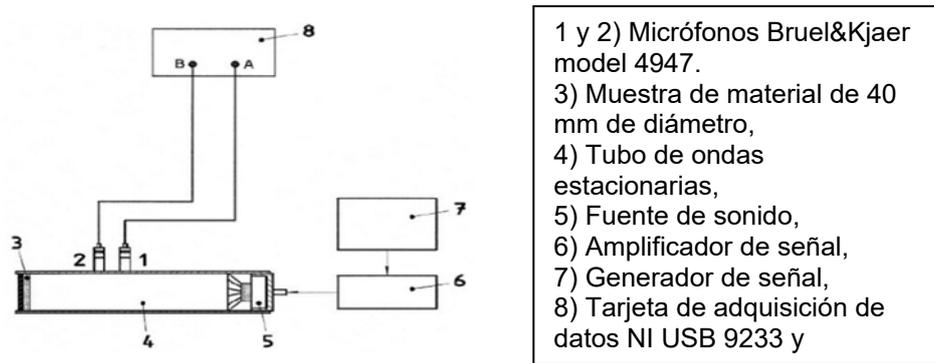


Figura 2. Esquema del montaje del tubo de impedancia acústica: ISO 10534-2.

Para comparar las propiedades absorbentes del sonido de estos nuevos materiales se obtiene la curva de absorción acústica en función de la frecuencia. El coeficiente de absorción acústica se determina con la siguiente Ecuación:

$$\alpha = 1 - |r|^2$$

$r$  es el coeficiente de reflexión que se determina mediante la siguiente Ecuación:

$$r = \frac{H_{12} - H_1}{H_2 - H_{12}} e^{-2i(k_0 x_1)}$$

Dónde:  $H_{12}$  es la función de transferencia compleja,  $H_i$  es la función de transferencia de la onda incidente,  $H_R$  es la función de transferencia de la onda reflejada,  $k_0$  es el número de onda complejo,  $x_1$  es la distancia desde la muestra hasta el micrófono más alejado. El coeficiente de reflexión varía entre 0 y 1 en función de si el material se comporta como absorbente o reflectante acústico, respectivamente.

### Ensayo de tracción

Estos ensayos se han realizado con la utilización de una máquina de ensayos de gradiente constante de alargamiento. Figura (3) Concretamente el modelo DO-FB005TN de la marca Zwick/Roell [2].

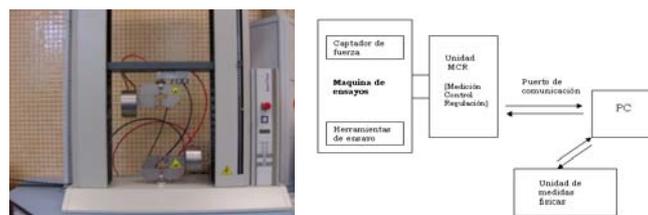


Figura 3. Máquina de ensayos de gradiente constante de alargamiento.

**Determinación de la porosidad**

La estructura de los materiales absorbentes porosos de naturaleza fibrosa consiste básicamente en un esqueleto, en nuestro caso flexible. El aire existente en el interior del material poroso-fibroso, es obligado a moverse produciéndose pérdidas de energía por el rozamiento con las fibras del material. Los poros del material, deben estar intercomunicados entre sí. La porosidad de un material ( $\phi$ ) se puede definir [4] como la relación existente entre el volumen de aire que ocupan, los poros existentes dentro de un material y el volumen total del material poroso, Figura (4). Si denominamos ( $V_E$ ) al volumen del esqueleto y ( $V_A$ ) al volumen de aire dentro del material, podemos definir ( $V_T$ ) como el volumen total del material poroso.

$$\phi = \frac{V_A}{V_T} = \frac{V_A}{V_A + V_E}$$



Figura 4. Croquis porosimetría método directo.

**Determinación de la Tortuosidad**

Este parámetro adimensional representa las características internas del esqueleto de los materiales porosos absorbentes, estando relacionado con la porosidad, morfología de los poros, variación de la sección recta del poro y las derivaciones y conexiones con otros poros, La metodología extendida para determinar este parámetro se basa en la analogía entre las propiedades acústicas y las eléctricas de materiales granulares no conductores [5]. La diferencia de presión entre las dos caras de una muestra de un material poroso que es atravesada por un flujo de aire es:

$$\Delta P = R \cdot \phi$$

Donde  $R$  es la resistencia que muestra el material al paso del flujo de aire y  $\phi$  es el flujo de aire. Teniendo en cuenta la similitud con el campo eléctrico, Figura (5) la diferencia de tensión  $\Delta V$  entre ambos lados de la muestra producirá un paso de corriente eléctrica  $I$ , para una resistencia eléctrica del material  $R_{elec}$

$$\Delta V = R_{elec} I$$

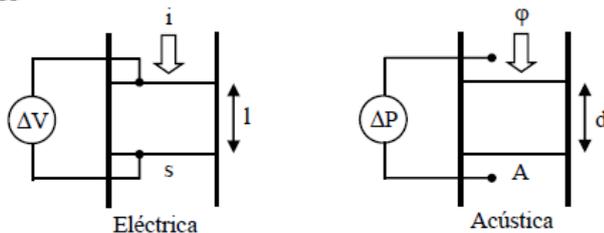


Figura 5. Similitud flujo de aire con el campo eléctrico.

La metodología seguida es hacer pasar una corriente que circula a través del electrolito con el material insertado entre los dos electrodos y medir la diferencia de tensión. Posteriormente se repite el ensayo sin el material absorbente. La expresión para determinar la tortuosidad  $\alpha_\infty$  es:

$$\alpha_\infty = \frac{\rho_{mat}}{\rho_{elec}} \phi$$

Con  $\rho_{mat}$  la resistividad eléctrica con material y electrolito,  $\rho_{elec}$  la resistividad eléctrica del electrolito y  $\phi$  la porosidad.

Las resistividades están relacionadas con la resistencia eléctrica y dependen de la superficie de los electrodos  $s$  y su separación  $d$ .

### Resistencia específica al flujo.

La determinación de la resistividad al flujo de aire [6], evalúa la oposición que ejerce un material poroso al paso de un flujo de aire a través de él, Figura (6) El termino resistividad parte de la consideración, de la resistencia de una muestra al paso de una corriente de aire que se puede definir, como la relación entre la caída de presión ( $\Delta P$ ) entre ambos lados y el flujo ( $F$ ) que la atraviesa siendo la resistencia al flujo de aire ( $\sigma_F$ ) Ecuación:

$$\sigma_F = \frac{\Delta P}{F}$$

$$(P_o \cdot m^{-2} \cdot s = kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1})$$



Figura 6. Equipo de resistencia al flujo.

## REFERENCIAS

- [1] UNE-EN ISO 9092:2011. *No tejidos. Definición*
- [2] UNE-EN ISO 9073-18 *Determinación de la resistencia y el alargamiento a la rotura de materiales no tejidos mediante el ensayo de tracción por agarre. (ISO 9073-18:2007)*
- [3] UNE-EN 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. (ISO 10534-2:1998).*
- [4] Yvan Champoux, Michael R. Stinson, and Gilles A. Daigle *Physics Division, National Research Council, Ottawa, Ontario KJA OR6, Canada*
- [5] R.J. Brown, *Geophysics*, 45 (1980) 1269-1275.
- [6] UNE -EN 29053-1994 *Determinación de la resistencia al flujo de aire.*

## Análisis de modelos matemáticos para la caracterización de materiales pulverulentos

A. Nadal<sup>1</sup>, M. Boix<sup>2</sup>, F. Parres<sup>1</sup>, M. A. Peydró<sup>1</sup>, A. Macías-García<sup>3</sup>

(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; fraparga@dimmm.upv.es*

(2) *Departamento de Matemática Aplicada, Escola Politècnica Superior d'Alcoi. Universitat Politècnica de València, Plaça Ferrandis i Carbonell, 1; 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 del ajuste de la distribución granulométrica del polvo GTR (Ground Tire Rubber) del tipo: 1-3 mm y CTR (Crumb Tire Rubber) del tipo 4-7 mm a los modelos de Rosin-Rammler, Gates-Gaudin-Schuhmann (que se emplean para el control de molienda) y a un modelo polinómico. El material a emplear es GTR y CTR de diferente granulometría; ambos materiales provienen del triturado de NFUs (Neumáticos Fuera de Uso) o ELT (End of Life Tires) como se conoce en la terminología anglosajona.

### INTRODUCCIÓN

El reciclado de neumáticos es hoy una necesidad creciente por la problemática medioambiental que su depósito genera. En EE.UU: se generan 250 millones de NFUs todos los años. En España es difícil de evaluar debido a que existen diferentes empresas encargadas de la gestión de los neumáticos fuera de uso, pero no es difícil aventurar que 250 Tm de NFUs son generados anualmente. Uno de los pasos más efectivos para su reciclado es el triturarlos, en principio para disminuir el volumen ocupado y en segundo lugar poder emplear este residuo en diferentes aplicaciones. El control del triturado en el caso de CTR y de la molienda en el GTR es pues fundamental, dado que los suministros de material en grano se encuentran en las empresas estandarizado como 0.2-0.7, 1-3, 4-7, etc. Los usuarios ya se han acostumbrado a la utilización de este tipo de productos y un cambio en el proceso de transformación, puede suponer una modificación importante de las propiedades de los productos fabricados con estas granulometrías. Los neumáticos, una vez molidos (GTR) o triturados (CTR), se pueden utilizar en aplicaciones de ingeniería civil, por ejemplo; como un aditivo en el pavimento de carreteras, superficies de zona de juegos como producto aglomerado con adhesivo o bien sinterizado mediante un proceso de termocompresión; se utiliza también en los suelos de uso agrícola para aminorar los procesos de compactación, entre otros. El proceso de triturado y/o molienda puede ser criogénico o no criogénico, siendo el proceso criogénico el que da un triturado de mayor calidad y exento de contaminantes (ASTM D-5603-96)[1].

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las Tabla 1 y la Tabla 2 muestran los valores obtenidos en gramos retenidos y acumulados en cada tamiz para el GTR de 1-3 mm y el CTR de 4-7 mm respectivamente.

**Tabla 1.** Masa retenida y acumulada en gramos en cada tamiz (GTR(1-3 mm))

luz de malla (mm)	Peso tamiz (g)	Peso total (g)	Retenido (g)	Acumulado (g)	Acumulado (/1)
0	350	350	0	0	0
0,063	305,6	306,2	0,6	0,6	0,00150451
0,125	312,4	312,4	0	0,6	0,00150451
0,25	316,2	316,2	0	0,6	0,00150451
0,5	342,4	356,8	14,4	15	0,03761284
1	370,8	605,4	234,6	249,6	0,62587763
2	397,6	546,8	149,2	398,8	1
4	434,6	0	0	398,8	1
8	454,2	0	0	398,8	1

**Tabla 2.** Masa retenida y acumulada en gramos en cada tamiz (CTR(4-7 mm))

luz de malla (mm)	Peso tamiz (g)	Peso total (g)	Retenido (g)	Acumulado (g)	Acumulado (/1)
0	350	350,2	0,2	0,2	0,00066489
0,063	305,6	305,8	0,2	0,4	0,00132979
0,125	312,4	312,2	0	0,4	0,00132979
0,25	316,2	316,2	0	0,4	0,00132979
0,5	342,4	342,2	0	0,4	0,00132979
1	370,8	371,2	0,4	0,8	0,00265957
2	397,6	527,6	130	130,8	0,43484043
4	434,6	604,4	169,8	300,6	0,99933511
8	454,2	454,4	0,2	300,8	1

En primer lugar, se realizó un estudio para comprobar si la función de distribución granulométrica se ajustaba a alguno de los modelos más utilizados en la bibliografía [2-9]. Se propusieron dos modelos: el de Rosin-Rammler y el de Gates-Gaudin-Schuhmann. La distribución Rosin-Rammler se usa habitualmente para describir la distribución del tamaño de partículas generadas por molienda. Los modelos de la función de distribución  $F(d)$  para ambos modelos son los siguientes:

- Rosin-Rammler

$$F(d) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{d}{l} \right)^m \right] \quad (1)$$

donde  $F(d)$  es la Función de distribución,  $d$  es el diámetro de la partícula,  $m$  es el parámetro de forma de la distribución y  $l$  es el parámetro de tamaño.

Si aplicamos logaritmos neperianos dos veces a la función de distribución (1) y representamos esta función tomando como eje de abcisas el  $\ln(d)$ , el resultado será una recta donde podremos determinar los valores tanto de  $m$  como de  $l$ .

- 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.

Al aplicar logaritmos a la expresión (2) se obtiene la expresión:

$$\log F(d) = m \log d - m \log d_{max} \tag{3}$$

y al representar esta función tomando como eje de abscisas el **log d**, el resultado será una recta donde podremos determinar los valores tanto de **m** como de **d<sub>max</sub>**. Una vez estudiados estos dos modelos, se pasó a estudiar la aproximación de la distribución granulométrica a un polinomio de grado n. Se muestran a continuación los resultados obtenidos.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mostramos en primer lugar los resultados obtenidos para el GTR (1-3 mm) al aproximar por el modelo de Rosin-Rammler y Gates- Gaudin-Schuhmann así como el coeficiente de determinación **R<sup>2</sup>** obtenido (que para el modelo de regresión simple coincide con el cuadrado del coeficiente de correlación de Pearson). Los resultados obtenidos para el CTR (4-7 mm) son similares. De la expresión (1), aplicando logaritmos neperianos dos veces, se tiene:

$$-\ln(1 - F(d)) = \left(\frac{d}{l}\right)^m \Rightarrow \ln(-\ln(1 - F(d))) = m \ln(d) - m \ln(l) \quad [y = mx + n] \tag{4}$$

**Tabla 3.** Masa retenida y acumulada en gramos en cada tamiz GTR(1-3 mm)

d	F(d)	x=ln(d)	y=ln(-ln(1-F(d)))
0	0		
0,063	0,00150451	-2,76462055	-6,49853293
0,125	0,00150451	-2,07944154	-6,49853293
0,25	0,00150451	-1,38629436	-6,49853293
0,5	0,03761284	-0,69314718	-3,26130185
1	0,62587763	0	-0,01697084
2	1	0,69314718	
4	1	1,38629436	
8	1	2,07944154	

$$\left. \begin{aligned} m &= 2,34475053 \\ n &= -m \ln(l); \\ n &= -1,30799654 \rightarrow l = 1,7468958 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} y &= 2,34x - 1,31 \Rightarrow F(d) = 1 - e^{-\left(\frac{d}{1,75}\right)^{2,34}} \\ R^2 &= 0,78255825 \end{aligned} \tag{5}$$

Realizando un estudio análogo, encontramos, para el GTR (1-3 mm) en el modelo de Gates-Gaudin-Schuhmann

$$\left. \begin{aligned} m &= 1,7245458 \\ n &= -m \log(d_{max}); \\ n &= -1,00317424 \rightarrow d_{max} = 3,81683556 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} y &= 1,72x - 1 \Rightarrow F(d) = \left(\frac{d}{3,82}\right)^{1,72} \\ R^2 &= 0,8538585 \end{aligned} \tag{6}$$

A continuación, se estudió el ajuste de una función polinómica **p(x)** a los **m** pares de puntos.

$$p(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n \tag{7}$$

Se probaron varios grados (**n > 1**) en el polinomio (**n < m**) encontrándose un mejor ajuste para n > 2 que en los modelos descritos con anterioridad. A modo de ejemplo, la

representación de la línea de tendencia con  $n=3$  para el GTR (1-3 mm) aparece en la Figura 1 (A) y para el CTR (4-7 mm) en la Figura 1 (B).

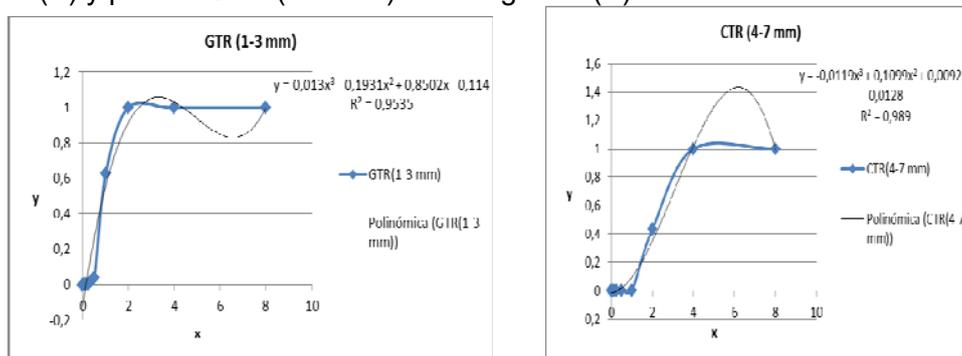


Figura 1. Ajuste polinómico de grado 3. Línea de tendencia (A) para GTR, (B) para CTR.

## CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio de la composición granulométrica del GTR y del CTR mediante el tamizado y posteriormente se ha estudiado su ajuste a un modelo determinado. Han sido aplicados dos modelos ampliamente utilizados en la bibliografía: el de Rosin-Rammler y el de Gates-Gaudin-Schuhmann y un modelo polinómico. La calidad del ajuste ( $R^2$ ) a las dos primeras distribuciones no supera el 86% tanto en la granulometría 1-3 mm como en la de 4-7 mm por lo que no se considera un ajuste adecuado para describir la distribución de los tamaños de partículas de molienda. Con el estudio de una función polinómica, se encontró un mejor ajuste (superior al 95%) para grados mayores a 2.

## REFERENCIAS

- [1] ASTM D-5603-96, Standard Classification for Rubber Compounding Materials - Recycled Vulcanizate Particulate Rubber.
- [2] Nadal A., Investigación del reciclado de neumáticos a requisitos elastoméricos por técnicas de termocompresión. Tesis doctoral. Editorial Universidad Politécnica de Valencia (2004).
- [3] Perry R.H. Manual del Ingeniero Químico. Madrid: McGraw-Hill, 20-6,20-8 (2001).
- [4] Macías-García A., Cuerda-Correa E., Díaz-Díez M.A. Application of the Rosin-Rammler and Gates-Gaudin-Schuhmann models to the particle size distribution analysis of agglomerated cork. *Materials Characterization* 52, 159-164 (2004).
- [5] Ferrer- Giménez C., López Martínez J., Nadal-Gisbert A., Cuerda-Correa E.M., Macías-García A. Characterisation of elastomer prepared from ground tyre rubber: morphological and granulometric study. *Plastics, Rubber and Composites* 38 (5), 195-200 (2009).
- [6] Nadal A., Boix M., Parres F., Agud L., Crespo E., Macías-García A. Modelling the compression behavior of ground tyre rubber. *A. Mat.-wiss. u. Werkstofftech* 47 (4), 326-334 (2016).
- [7] Nadal A., Boix M., Crespo J. E., Macías-García A. Evaluación de la granulometría del GTR mediante los modelos de Rosin-Ramler y de Gates-Gaudin-Schuhman. Libro actas III Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias. Universidad Politécnica de Valencia (2015).
- [8] Nadal-Gisbert A. V., Crespo-Amorós J. E., Parres-García F., López-Martínez J. Investigation of the influence of the GTR in the elaboration of composite materials with thermoplastic matrix. IICIM (Portugal-Badajoz) (2009).
- [9] Crespo J. E., Nadal A. V., Parres F., Maderuelo R., Macías A. Investigation of the acoustic properties of EPDMCR recycled products obtained by means of thermal-compression. ACE-x-(2008).

## Método Ashby para selección de material: Lama de persiana

E. Ramis Claver<sup>(1)</sup>, A.V. Nadal-Gisbert<sup>(2)</sup>, J.M. Gadea Borrell<sup>(3)</sup>

(1) e-mail: [enracla@epsa.upv.es](mailto:enracla@epsa.upv.es)

(2) Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)

(3) Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)

### RESUMEN

El Método elección y selección de materiales a través del programa CesEdupack, nos permite un proceso de selección de materiales en el campo de la ingeniería de materiales. En los procesos de investigación de nuevos materiales es una herramienta muy útil para ubicar nuestros nuevos materiales y sus ventajas e inconvenientes respecto al universo de materiales existentes al mercado.

### INTRODUCCIÓN

#### Fundamento del Método Ashby [1-2]

El proceso de elección y selección supone en cualquier aplicación para un producto la consideración de dos o más propiedades del material a utilizar. Propiedades que pueden ser mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas y químicas. El método se basa en la determinación de los índices de rendimiento que nos permitirán hacer el proceso de elección y selección. Estos índices se representan mediante la siguiente expresión:

$$IR = y^n/x$$

Donde IR (índice de rendimiento), y (propiedad del material), n (valor numérico que depende del sistema de cargas), x (propiedad del material)

En el proceso de elección y selección se pueden emplear varios de estos índices, en función de los requerimientos que exijamos al producto. El método se basa en métodos cuantitativos y en concreto en el proceso maximin o minimax (se emplea también en teoría de decisión).

Ashby plantea la necesidad de elaborar una función objetivo que pueda ser separada en otras tres funciones independientes:

$$F(x) = H(y)G(z)Z(w)$$

Tan solo si esto es posible esta separación, el proceso de elección y selección se podrá realizar.

Se plantea max (min) una función objetivo (ej. (minimizar masa, maximizar rigidez). Se obtiene una ecuación 1

Se plantea una restricción max (min), (ej. Maximizar tenacidad, minimizar coste). Se obtiene otra ecuación 2.

Se elimina la variable dependiente de la selección (área, radio)

Se obtiene la función objetivo a maximizar/minimizar:

$$\min F(x) = H(y)G(z)Z(w)$$

H(y) contiene parámetros funcionales (ej carga a soportar (definida))

G(z) contiene parámetros geométricos (ej, altura de una columna (definido))

Z(w) contiene las propiedades del material. Índice de rendimiento.

Luego:

$$\min F(x) = \min H(y)G(z)Z(w)$$

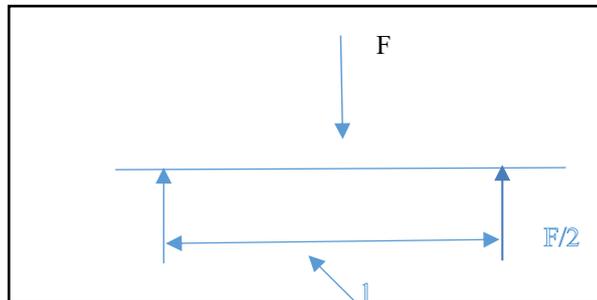
$$\min F(x) \Rightarrow \min Z(w) \Leftrightarrow \max(1/Z(w))$$

Las gráficas de elección y selección fueron implementadas en un programa informático elaborado por GRANTA DESIGN (Construtor y Selector). La Universitat Politècnica de València dispone de una versión educacional CESEdupack, cofinanciada por el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales.

## EJEMPLO DE APLICACIÓN

### Elección y selección de materiales para una lama de persiana resistente y ligera.

Planteamos el sistema de cargas: Flexión (figura 1)



**Figura 1.** Sistema de cargas: Flexión.

Planteamos la función objetivo a partir de una de los requerimientos exigidos: ligera

$$\text{Min } m = \rho l A$$

Donde:  $\rho$  es la densidad, A es la sección de la lama y l la longitud de la lama.

Planteamos la restricción a partir de una de los requerimientos exigidos: Resistente.

Max resistencia (flexión):

$$\sigma = (M_f(\max)) / W(\text{módulo resistente}) \leq \sigma_f / S_f$$

Módulo resistente para una sección circular  $A^2 / 4\pi$

Donde  $M_f$  es el momento flector,  $W$  el módulo resistente  $\sigma_f$  es la tensión de fallo y  $S_f$  el coeficiente de seguridad.

Eliminando la variable dependiente de la selección;  $A$  y operando obtenemos:

$$\text{Min } m \Rightarrow \text{Min } \rho / \sigma_f^{2/3} \Leftrightarrow \text{Max } \sigma_f^{2/3} / \rho$$

Con este índice rendimiento entramos en el CES Edupack

Seleccionamos el nivel 1 y la opción “universo de materiales”. Aparecen a la izquierda de la pantalla el conjunto de materiales sobre el que realizaremos la selección. Figura 2.

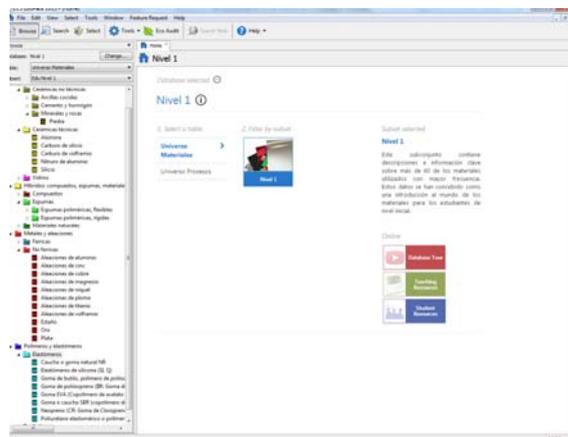


Figura 2. Nivel de elección y selección.

Como ya hemos determinado nuestro índice elegimos las opciones de propiedades  $Y$  y también  $x$ . Figura 3.

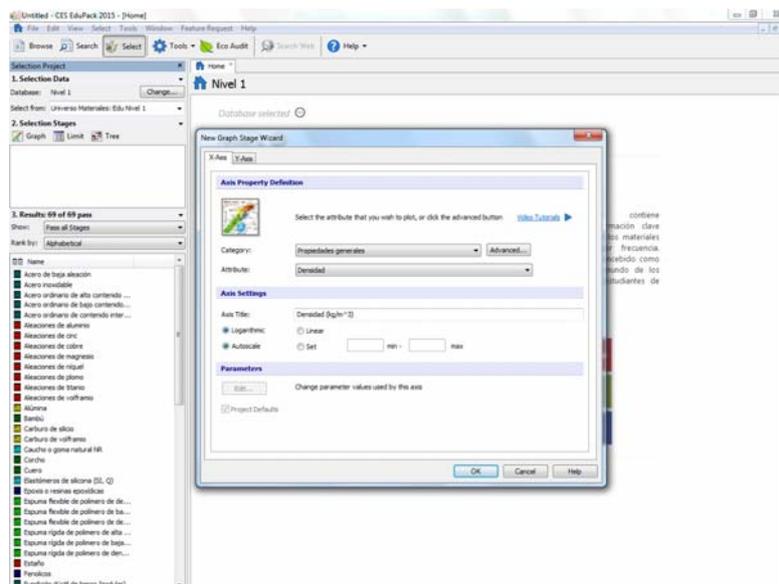


Figura 3. Elección de propiedad del eje  $y$  / el eje  $x$

Al introducir el índice de rendimiento, la solución del proceso de elección y selección aparece en la Figura 4:

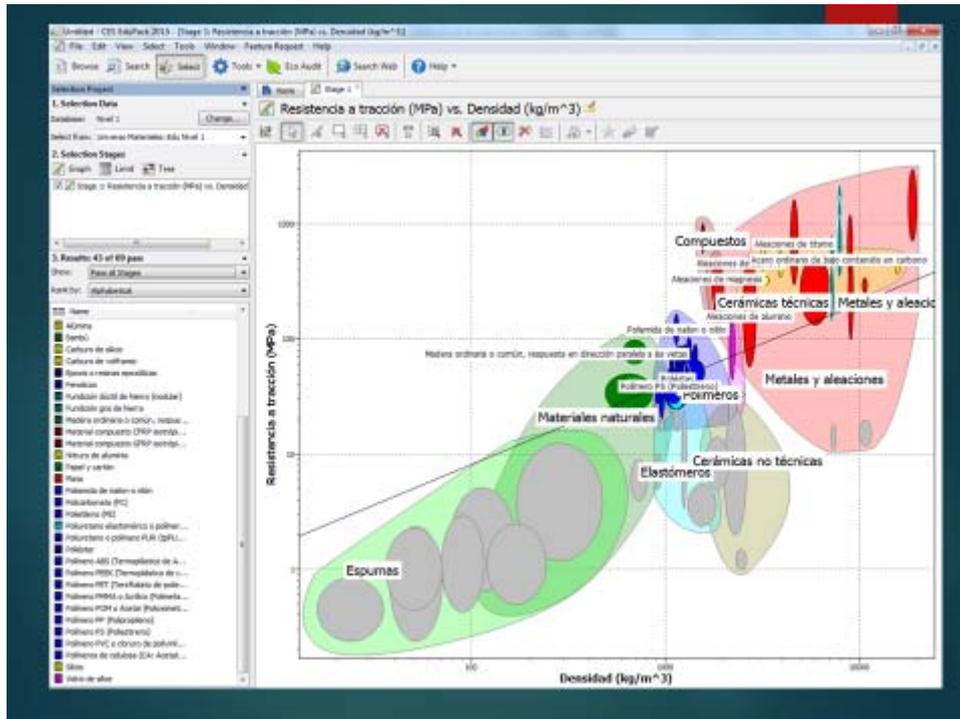


Figura 4. Conjunto de materiales candidatos a la selección.

Como vemos el programa nos elige un conjunto de materiales, naturales, poliméricos, metálicos y materiales compuestos que compiten entre ellos, evidentemente entre ellos aparece el PVC, la madera y las aleaciones de aluminio, materiales que están presentes en los productos elaborados en el mercado, pero también nos propone otros que son alternativa para este tipo de productos y a los materiales actualmente empleados.

## CONCLUSIONES

Para todos aquellos que trabajamos en nuevos materiales, la caracterización de estos nuevos materiales y su ubicación en las gráficas de Ashby es casi indispensable reservar un apartado en nuestros artículos para el método y las gráficas de Ashby ubicando nuestros materiales en el universo de materiales existentes en el mercado.

## REFERENCIAS

- [1] Ashby M.F. *Materials Selection in Mechanical Design*. Ed. Butterworth-Heinemann. Oxford (2000).
- [2] Ashby M.F et al. *Materials Engineering, Science, Processing and Design* Ed. Butterworth-Heinemann. Oxford (2008).

## **Sustancias tipo húmicas como aditivo en el proceso foto-Fenton: caracterización mediante técnicas de fluorescencia, EEM-PARAFAC**

**S.García-Ballesteros, A.Amat, A.Arques, R.F. Vercher, A.Domenech**  
*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*

### **RESUMEN**

Matrices de emisión excitación (EEM) obtenidas mediante fluorimetría han sido empleadas para caracterizar la transformación de sustancias tipo húmicas (STH), procedentes de residuos sólidos urbanos, cuando son empleadas como aditivo en el proceso foto Fenton. Para ello se definieron tres sistemas de estudio; en el primero se estudió la interacción SHL-Fe(III) a diferentes pH; en el segundo se llevaron a cabo una serie de experimentos fotoquímicos en ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de nuevo a diferentes pH; por último en el tercer sistema se llevaron a cabo una serie de experimentos fotoquímicos en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, también a diferentes pH. PARAFAC (en inglés Parallel Analysis Factor) fue empleado para caracterizar las EEM obtenidas en cada uno de los experimentos y a cada uno de los diferentes pHs estudiados. Tres componentes fueron identificados en todos los casos.

### **INTRODUCCIÓN**

Recientemente se ha demostrado la capacidad de sustancias tipo húmicas, procedentes de residuos sólidos urbanos, de expandir la región de pH del proceso foto-Fenton hasta valores cercanos a la neutralidad, dicha capacidad parece estar debida a la interacción entre STH y el hierro [1]. Por otro lado la espectroscopia de fluorescencia es una herramienta muy útil en el análisis de materia orgánica disuelta (MOD) puesto que su concentración y composición química influyen en la forma e intensidad del espectro de fluorescencia [2]. La capacidad de PARAFAC para descomponer EEMs en componentes independientes (fluoróforos) ha sido demostrada en diferentes estudios [3]. Este estudio pretende investigar, media el uso de la espectroscopia de fluorescencia, por un lado la interacción STH-Fe(III) y por otro la transformación de las STH en el proceso foto-Fenton, todo ello a diferentes pH.

### **MÉTODOS EXPERIMENTALES**

Este estudio se ha dividido en tres sistemas diferentes: en el Sistema 1 (S1) se midieron las EEMs de una disolución de STH de 20mg/L combinada con disoluciones de Fe(III) a diferentes concentraciones (0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5 y 6 mg/L), las mismas medidas se realizaron a pH 3, 5 y 7, obteniéndose de esta forma tres sets de datos (uno para cada pH estudiado) compuesto de 13 EEM cada uno de ellos (una por cada concentración de Fe); en el Sistema 2 (S2) una disolución de 20mg/L de STH fue combinada con una disolución de 5mg/L de Fe(III) y la mezcla fue irradiada durante 24h (tomando muestras a diferentes tiempos de irradiación), el

mismo procedimiento se llevó a cabo a pH 3, 5 y 7; por último en el Sistema 3 (S2) estudiamos la degradación de las STH en el proceso foto-Fenton añadiendo  $H_2O_2$  a la misma mezcla empleada el S2, en este caso el tiempo de irradiación fue de 8h y de nuevo el proceso fue llevado a cabo a pH 3, 5 y 7.

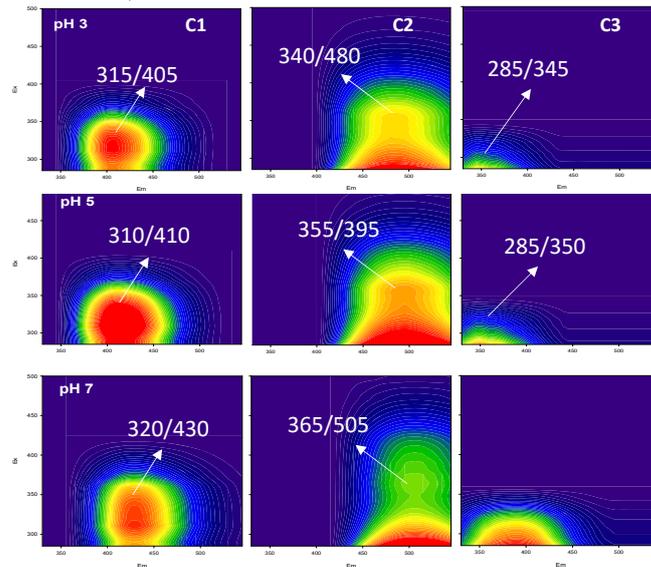
Para la obtención de las EEM se empleó un espectrofluorímetro modular QuantaMaster, se midieron los espectros de emisión desde 300 a 600 nm cada 5nm variando la longitud de onda de excitación desde 250 hasta 550 también cada 5nm. Para la medida del espectro de absorbancia en el UV-visible se empleó un espectrofotómetro Helios Gamma, se midieron espectro de absorbancia de 250 a 600 nm cada 1nm. Los experimentos del S2 y S3 se llevaron a cabo en un vaso pyrex de 250 mL irradiado con un simulador solar de laboratorio (Sun 200, ABET Technologies) equipado con una lámpara de Xenon de 550 W. Un vaso de vidrio pyrex fue empleado como filtro para eliminar la radiación por debajo de los 300 nm.

El procesamiento de los diferentes dataset obtenidos incluye un acondicionamiento de las EEM que consistió en: resta del blanco (EEM del agua MQ), correcciones de efectos de filtro interno (mediante el empleo de los espectros de absorbancia) y la eliminación de las dispersiones Ryleigh y Raman. Los diferentes dataset de EEM debidamente acondicionados fueron sometidos a PARAFAC empleando el software Matlab 2008 y la toolbox n-way [4]. El número apropiado de componentes en cada uno de los casos fue decidido usando una combinación del valor del core consistency obtenido en cada caso y el análisis de los residuales. Por último en el S1 se calculó la constante de complejación del Fe(III) con cada uno de los componentes obtenidos mediante PARAFAC empleando el molelo de Ryan y Webber.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Sistema 1:** La forma e intensidad de las EEM de las STH obtenidas son similares para los tres pH estudiados (3, 5 y 7), caracterizadas por un máximo a las longitudes de onda de ex/em de 320/430 nm. Estos picos son característicos de las sustancias tipo-Húmicas. Respecto a la variación de las EEM con la concentración de Fe(III) se observó una disminución en la intensidad de fluorescencia con el incremento de la concentración de Fe(III). Se observó la misma tendencia en los tres pH estudiados. El análisis mediante PARAFAC indicó que la señal de fluorescencia se podía descomponer en tres componentes (fluoróforos diferentes) (Figura 1). El resultado fue el mismo para los tres valores de pH estudiados.

La variación de la intensidad de fluorescencia con el incremento de la concentración de Fe(III) fue representada para cada uno de los componentes. Los resultados muestran una disminución de la intensidad con el incremento de la concentración Fe(III) en los C1 y 2, mientras que la intensidad del C3 no varía para los pH 3 y 5 y aumenta a pH 7 con el aumento de la concentración de Fe(III)



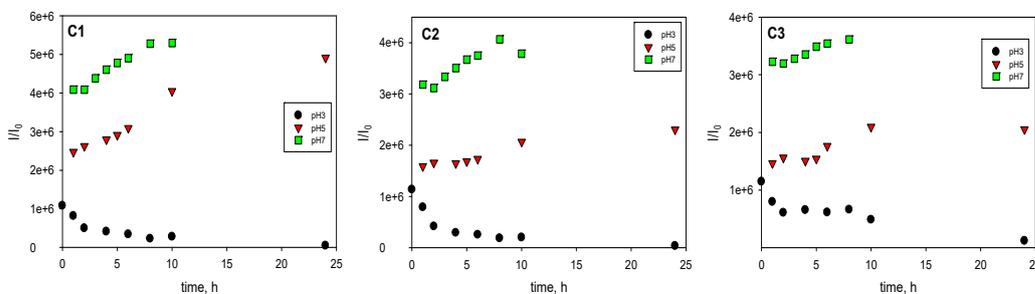
**Figura 1.** Gráficas de contorno de cada uno de los componentes (C1, C2 y C3) obtenidos mediante PARAFAC para los pH 3, 5 y 7.

Nos centramos en C1 y C2 para el cálculo de la constante de complejación (Tabla 1), como vemos el valor de la constante es relativamente mayor para el pH5 en ambos casos, C1 y C2.

**Tabla 1.** Valores de la constante de complejación para C1 y C2 a pH 3, 5 y 7.

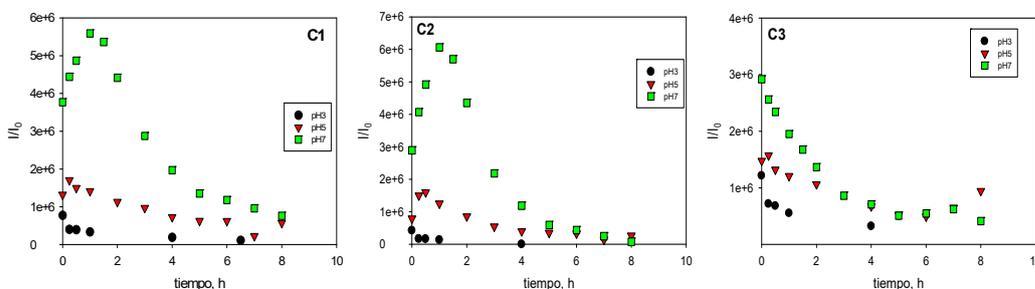
pH	logK-C1	logK-C2
3	5.79	6.04
5	6.57	6.77
7	5.18	5.18

**Sistema 2:** En este caso de nuevo todas las EEMs pudieron descomponer satisfactoriamente mediante PARAFAC en 3 tres componentes para los tres valores de pH estudiados. Los cambios en la intensidad de fluorescencia con el tiempo de irradiación (Figura 2) muestran un incremento de la intensidad con el incremento del tiempo de irradiación para C1, C2 y C3 a pH 5 y 7, mientras que a pH 3 la intensidad decrece con el incremento del tiempo de irradiación, sin embargo, una reducción del carbono orgánico disuelto (COD) de aproximadamente el 75% fue observado en la misma escala de tiempo.



**Figura 2.** Cambios en la intensidad de fluorescencia con el tiempo de irradiación para C1, C2 y C3 a pH 3, 5 y 7 en el Sistema 2.

**Sistema 3:** De nuevo las EEMs de este sistema se pudieron descomponer en tres componentes independiente para los valores de pH estudiados. Se represento el cambio en la intensidad de fluorescencia con el tiempo de tratamiento (figura 3) observándose un pico para los C1, 2 y 3 a pH 5 y 7, el cual ocurre antes para el pH5 que 7.



**Figura 2.** Cambios en la intensidad de fluorescencia con el tiempo de irradiación para C1, C2 y C3 a pH 3, 5 y 7 en el Sistema 3.

## CONCLUSIONES

- ✓ La capacidad de las HLS de aumentar la region de pH del foto-Fenton hasta valores cercanos a la neutralidad se debe a la interacción entre éstas y elFe(III)
- ✓ El incremento de emision con el tiempo de irradiacion observado en el Sistema” (HLS + Fe(III) + hv) puede estar asociado con la (foto)disociación del complejio Fe(III)-HLS.
- ✓ En el Sistema3 Los picos observados en los perfiles de intesidad son una combinación de dos efectos:
  - El incremento inicial inducido por la (foto)dosiciación del complejio Fe(III)-HLS
  - La oxidación de los fluoroforos debida a los radicales OH

## AGRADECIMIENTOS

Los autores quiere agradecer el soporte económico al Ministerio de economía y competitividad (CTQ2015-69832-C4-4-R), a la Union Europea (645551-RISE-2014, MAT4TREAT), a la Generalitat Valenciana, Conselleria d’Educació, Cultura i Esport (GV/2015/074), y la a la beca predoctoral de S. García-Ballesteros.

## REFERENCIAS

- [1] Gomis, L. Carlos, A. Bianco Prevot, A.C.S.C. Teixeira, M. Mora, A.M. Amat, R. Vicente, A. Arques, “Bio-based substances from urban waste as auxiliaries for solar photo-Fenton treatment under mild conditions: Optimization of operational variables”, *Catalysis Today*, 240 (2015) 39-45.
- [2] A.C. Stedmon, R. Bro, “Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial, *Limnol Oceanogr: Methos* 6 (2008), 572-579.
- [3] Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D., Bro, R., "Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques, PARAFAC" *Anal. Methos* 5 (2013) 6557
- [4] Andersson C.A., Bro R., “The N-way toolbox for MATLAB”, in: <http://www.models.kvl.dk/source>

## Análisis de sensibilidad de modelos con salidas vectoriales. Aplicaciones termohidráulicas

S.Carlos<sup>(1)</sup>, D. Ginestar<sup>(2)</sup>, S. Martorell<sup>(1)</sup>,

(1) *Departament d'Enginyeria Química i Nuclear*  
*Universitat Politècnica de València Camí de Vera s/n, València, (València)*

(2) *Departament de matemàtica Aplicada*  
*Universitat Politècnica de València Camí de Vera s/n, València, (València)*  
*e-mail: scarlos@iqn.upv.es*

### RESUMEN

Las simulaciones termohidráulicas son una herramienta necesaria en la evaluación de la seguridad en las centrales nucleares. Los códigos de simulación necesitan una serie de parámetros que, en muchos, casos son inciertos o no se conocen y cuya determinación puede afectar a la respuesta del código y, por tanto, a la seguridad de la planta. Sin embargo, en muchos casos las salidas que proporciona el código varían con el tiempo o el espacio y la influencia de los parámetros que determinan si la planta se encuentra en situación segura, es posible que varíe a lo largo del tiempo o el espacio. Por ello, para determinar cuáles son los parámetros más influyentes sobre la salida de un determinado código se necesita un estudio de sensibilidad que tenga en cuenta la característica vectorial de la salida del mismo. En este trabajo, se exploran dos aproximaciones para realizar los estudios de sensibilidad de parámetros sobre salidas vectoriales de un código termohidráulico.

### INTRODUCCIÓN

En seguridad nuclear se utilizan códigos de simulación que predicen la evolución de la planta en una determinada secuencia accidental. TRACE [1] es el código que se está validando para que sea el código de referencia en los análisis de seguridad de plantas nucleares. En la entrada del código aparecen numerosos parámetros inciertos o desconocidos que pueden afectar a la respuesta del mismo, por lo que es interesante realizar un análisis de sensibilidad y determinar aquéllos que más afectan a la respuesta. Suponemos que la salida del código,  $y$ , se puede representar mediante una función (1).

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

donde  $x_i$ , con  $i$  variando de 1 hasta  $k$  son los parámetros de entrada al código que se pretenden estudiar.

### Análisis de sensibilidad de modelos con salidas vectoriales

Se ha escogido un experimento de secado de núcleo realizado en la instalación del Royal Institute of Technology (RIT) [1], y se ha construido el modelo para TRACE, 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 muestra como varía el perfil axial de temperatura a los 18 s de transitorio, en función de los valores de los parámetros. Para la realización del análisis de sensibilidad de la simulación se han elegido los parámetros expuestos en la Tabla

1, y su rango de variación. Como variable de salida se ha estudiado el perfil de temperatura en la pared a los 18 s.

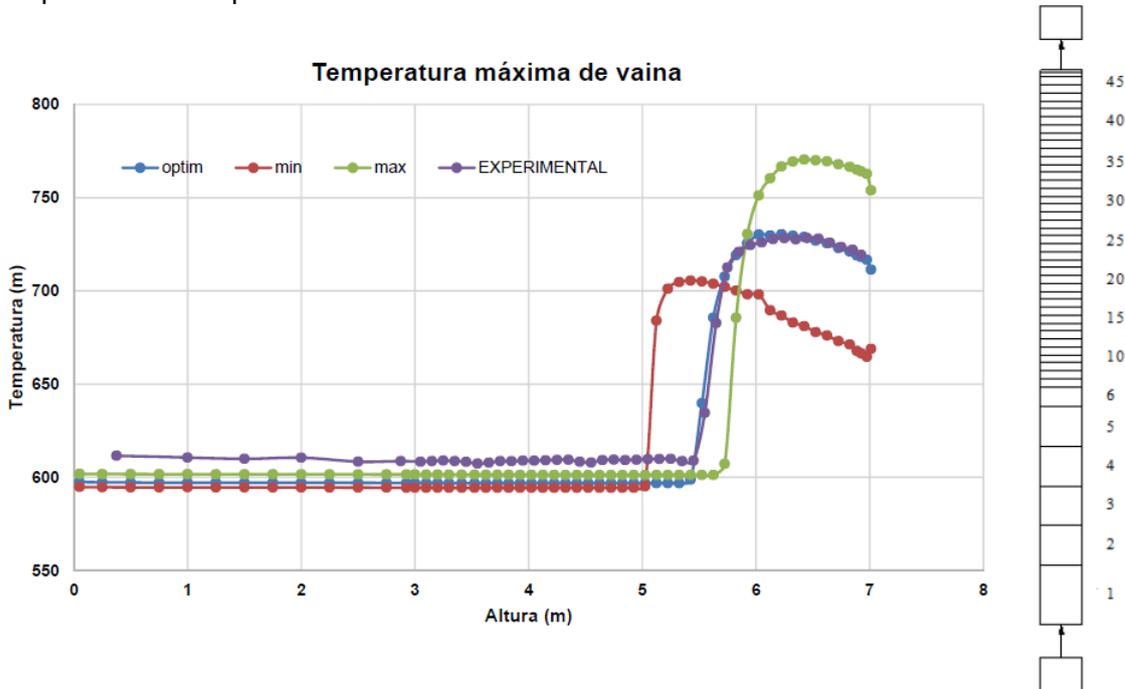


Figura 1. Modelo de la Instalación y perfil axial de temperatura.

Tabla 1. Variables seleccionadas en el estudio de sensibilidad

V1	Pe ∈ [11.46, 14.01]	Presión en la entrada (MPa)
V2	ΔP ∈ [0.0015, 0.15]	Incremento presión entrada salida (MPa)
V3	m ∈ [0.25, 0.41]	Flujo másico entrada (kg/s)
V4	Pow ∈ [14000, 18000]	Potencia lineal (KW/m)

Tras el muestreo, para cada conjunto de parámetros se obtiene un vector de temperaturas. Así, la variable de salida puede escribirse como una matriz, cuyas columnas representan los distintos perfiles de temperatura. Cada perfil puede expresarse en función de la base canónica tal como:

$$T = \begin{pmatrix} t_1(x_1) & \dots & t_m(x_1) \\ t_1(x_2) & \dots & t_m(x_2) \\ \vdots & & \vdots \\ t_1(x_n) & \dots & t_m(x_n) \end{pmatrix}, \quad t(x) = \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ \vdots \\ t_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n t_i e_i, \quad (2)$$

Una primera opción para realizar el análisis de sensibilidad de la variable vectorial consiste en descomponerlo en n análisis de sensibilidad escalares, uno para cada en cada posición de los termopares, ti. Se calcula un índice de sensibilidad por parámetro para cada posición del termopar, lo que normalmente lleva a tratar con un problema de dimensión elevada y puede ocasionar que sea necesario un tamaño muestral mayor para obtener resultados fiables. Otra forma de abordar el problema consiste en utilizar una técnica de reducción de la dimensión. En este trabajo se ha utilizado la técnica de componentes principales. Así, la matriz de temperaturas expuesta en (2), se puede descomponer en valores singulares de modo que se obtiene (3):

$$T = U \Sigma V^T \quad (3)$$

Donde  $U \in R^{n \times n}$  y  $V \in R^{m \times m}$ , donde  $n$  representa el número de valores del vector temperatura y  $m$  el tamaño de la muestra, son matrices cuyas columnas son ortogonales y  $\Sigma$  es una matriz con elementos solo en la diagonal. Cada perfil de temperatura puede expresarse como combinación lineal de las columnas de  $U$  (4):

$$t_j(x) = \sum_{i=1}^k a_{ij} U_i \quad (4)$$

donde los  $a_{ij}$  son las amplitudes asociadas a cada vector  $U_i$ , y  $k$  es menor que  $n$ . El problema a resolver es el cálculo de un índice de sensibilidad por parámetro y por componente principal, lo que reduce la dimensión del mismo.

## RESULTADOS

Se han utilizado tres muestreos distintos para generar el conjunto de perfiles de temperatura. El método de Morris y el método FAST cubren el espacio de selección de valores de parámetros con un coste computacional razonable [2]. El tercer método consiste en realizar un muestreo factorial completo implementado en la librería multisensi [3]. La Figura 2 muestra los resultados obtenidos utilizando el muestreo factorial, en ella se observa que el parámetro más importante en la zona monofásica es la presión a la entrada mientras que en la zona bifásica es la potencia. Utilizando el muestreo del método FAST los resultados son análogos a los observados en la Figura 2, sin embargo el método de Morris no ha proporcionado resultados claros en la zona bifásica y es necesario un tamaño mayor de la muestra.

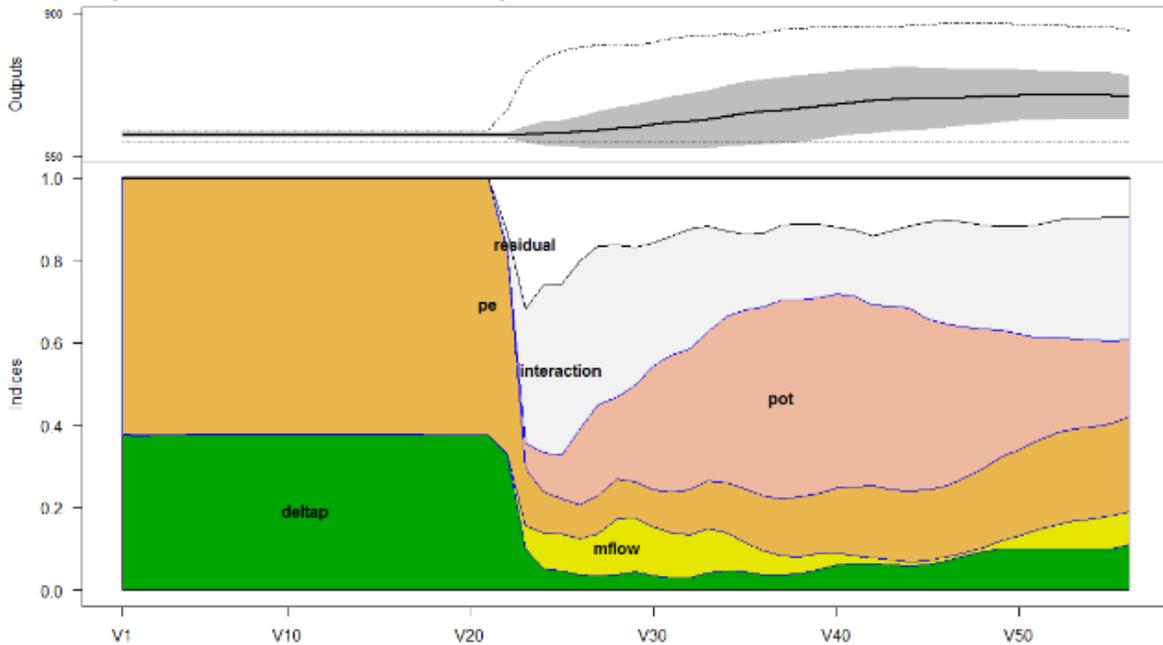


Figura 2. Transformación en problemas escalares, muestreo factorial.

Para la segunda aproximación se han obtenido 4 componentes principales (PC), reduciendo la dimensión del problema al calcular un índice de sensibilidad por parámetro y por PC. La Figura 3 muestra los resultados obtenidos con el muestreo FAST y con el muestreo factorial. Se observa que la potencia aparece como parámetro importante en el PC1 y PC2, que son los más importantes para definir el perfil de temperaturas. En el muestreo factorial completo se obtiene que el peso del PC1 es del 64.1% y el del PC2 del 20.9%, es decir explica el 85% de toda la muestra. Además, utilizando el muestreo factorial completo se puede definir para cada parámetro un

índice de sensibilidad para toda la evolución de la temperatura, denominado Global Sentitivity Index (GSI). En este estudio los valores de GSI obtenidos para cada variable son: potencia 0.5878, presión de entrada 0.2315, flujo de entrada 0.2292 y diferencia de presiones 0.08525. Por tanto, de forma global, el parámetro que más influye en el perfil de la temperatura es la potencia.

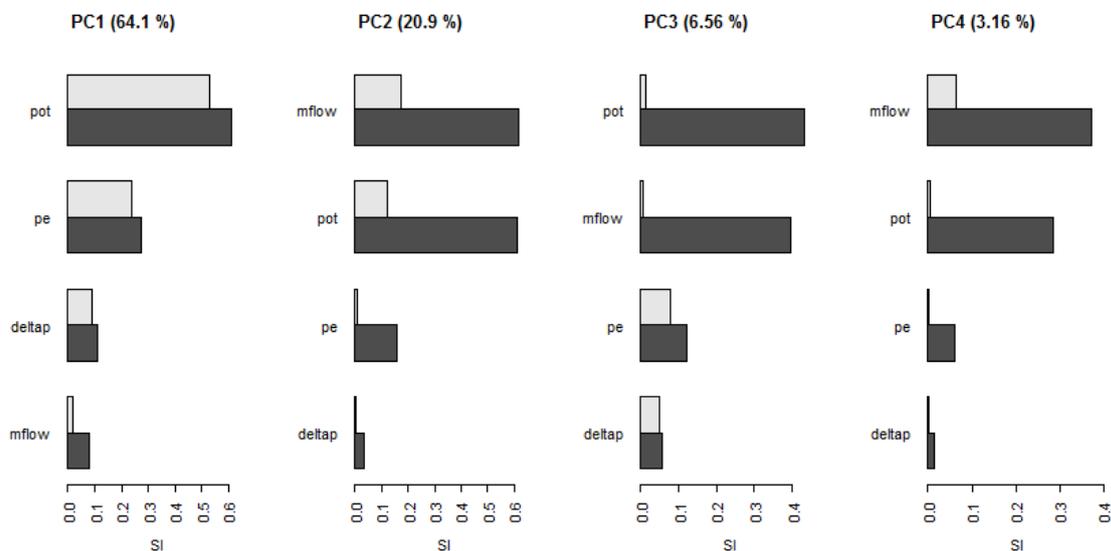


Figura 3. Índices de sensibilidad utilizando PCA, muestreo factorial.

## CONCLUSIONES

En general, las salidas de los códigos termohidráulicos son vectoriales por lo que el análisis de sensibilidad de los parámetros del código debe tener en cuenta esta característica. Se han propuesto dos aproximaciones: Dividir el problema vectorial en problemas escalares o realizar una reducción de la dimensión mediante PCA. Utilizando esta última aproximación y utilizando el muestreo factorial es posible obtener un índice de sensibilidad global de cada parámetro para todo el perfil de temperatura.

## AGRADECIMIENTOS

Consejo de Seguridad Nuclear a través del Acuerdo CSN/UPV SIN/4078/2013/640.

## REFERENCIAS

- [1] Nilsson L. Assessment of RELAP5/MOD3 against twenty-five post-dryout experiments performed at the Royal Institute of Technology. NUREG/IA-0094. (1993)
- [2] Carlos S., Ginestar D., Martorell S. Métodos para el análisis de sensibilidad de transitorios termohidráulicos. III CONGRESO I+D+i CAMPUS DE ALCOI. Julio 2015.
- [3] Matieyendou L., Herv'e M. and David M. Multivariate sensitivity analysis to measure global contribution of input factors in dynamic models. Reliability Engineering and System Safety, 96, 450-459 (2011).

## Valorización de los residuos sólidos obtenidos como subproducto en la elaboración del vino

**J. Boronat, R.F. Vercher**

*Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. Grupo Procesos de Oxidación Avanzada  
Escuela politécnica superior de Alcoy, Universidad Politécnica de Valencia.  
Plaza Ferrándiz y Carbonell 03801 Alcoy (Alicante)  
e-mail: rverche@txp.upv.es*

### RESUMEN

Estudio de la valorización de los residuos sólidos obtenidos como subproducto en la elaboración del vino, para su utilización como materia prima en la industria cosmética. Para ello, en este trabajo se ha experimentado distintas variables para encontrar las condiciones óptimas de extracción de compuestos fenólicos presentes en los residuos sólidos de la uva, tras la producción vitivinícola.

### INTRODUCCIÓN

Según la Organización Internacional de la vid y del vino (OIV) la producción de vino mundial del año 2012 fue de unos 31.123 miles de hectolitros. Durante el procesado de uva se produce una importante cantidad de residuos sólidos, que representan aproximadamente el 20% de materia seca de la uva vendimiada. La pulpa de la uva contiene sustancias que tiene efectos beneficiosos para la salud, tales como fibra (17-21%), taninos (16-27%), compuestos polifenólicos (2-6.5%), lípidos (7-12%), azúcares (3%) y ácido tartárico [1]. En concreto, los polifenoles, objetivo de este trabajo y principalmente ácido elágico, quercetina y el resveratrol tienen una gran importancia debido a sus propiedades antioxidantes. Por tanto, la utilización de los residuos de la producción vitivinícola como materia prima para la producción de compuestos bioactivos, puede constituir una alternativa interesante. Hay que destacar que en los últimos años la industria del sector cosmético está desarrollando una intensa labor en la cosmética natural, ganando adeptos entre los consumidores preocupados por su salud y por el medio ambiente.

El objetivo del estudio ha sido obtener un método adecuado para la extracción de los polifenoles que contienen los residuos producidos en una pequeña bodega ubicada en la comarca del Comptat, que actualmente son usados como fertilizantes para sus viñas.

### MÉTODOS EXPERIMENTALES

#### Toma y análisis de las muestras

El compuesto de partida de este trabajo es un bagazo procedente de una microviña de la comarca del Comtat con diferentes variedades de uva negra como es la uva Monastrell, Garnacha, Garnacha Tintorera y Bonicaire, por otro lado uva blanca se encuentra la uva Malvasía, Merseguera y Garnacha Blanca.

El análisis de las muestras para la determinación del contenido de polifenoles totales se llevó a cabo mediante la extracción con equipo Soxhelt y posterior medida utilizando método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu.

### Ensayos

En primer lugar se prepararon las disoluciones patrón de ácido gálico. En el caso que se presenta realizamos una disolución madre de 100 mg/L de ácido gálico, a partir de esta disolución se prepararan 10 ml de disoluciones diluidas de concentraciones crecientes de ácido gálico entre 0 y 16 ppm, según se especifica en la Tabla 1.

**Tabla 2.** Concentración (mg/L) de la curva patrón de ácido gálico.

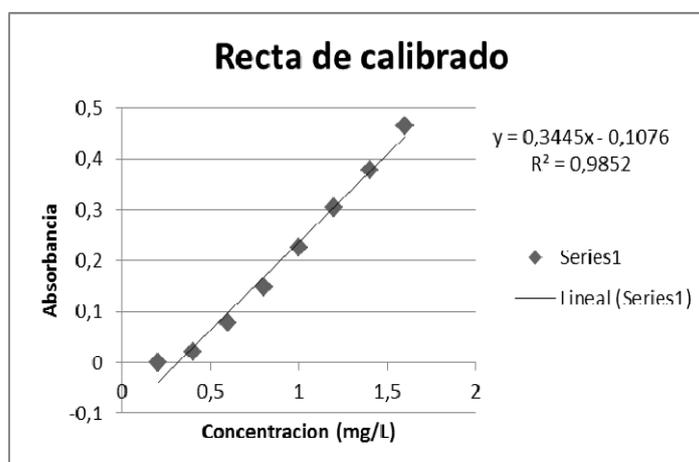
Muestra nº		1	2	3	4	5	6	7	8
Reactivos (ppm)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Ácido gálico (mL)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6
Agua (mL)	10	9,8	9,6	9,4	9,2	9	8,8	8,6	8,4

Tras realizar las 8 disoluciones y transcurridos 8 min. de reposo para estabilizar la reacción se procedió a realizar la medida de la absorbancia a una longitud de onda de 765 nm. como se observa en la Tabla 2.

**Tabla 3.** Mediciones de absorbancia recta de calibrado de ácido gálico

Muestra nº	Concentración (mg/L)	Absorbancia
1	0,2	0,000
2	0,4	0,022
3	0,6	0,078
4	0,8	0,147
5	1,0	0,226
6	1,2	0,305
7	1,4	0,378
8	1,6	0,464

Representados los datos de la tabla utilizando soporte informático, se obtuvo la recta de calibrado de la Figura 1, a partir de la cual se determinó la cantidad de polifenoles totales de nuestra muestra.



**Figura 1.** Representación gráfica recta de calibrado ácido gálico

Se pesaron muestras de 50 gramos de bagazo homogenizado mediante proceso mecánico de trituración en molinillo doméstico de café, empaquetados en cartuchos de papel de filtro en el equipo de extracción Soxhlet. Con el objetivo de encontrar las condiciones de extracción más idóneas se realizaron varios ensayos modificando el tipo de disolventes y tiempo de extracción que fueron de 6,4 y 3 horas.

Solvente 1. Etanol: Acetato de etilo: Agua en relación (65:30:5 % v/v) [2].

Solvente 2. Metanol: Agua: Ácido Acético (90:9.50:0.5 % v/v) [3].

Solvente 3 .Etanol: Agua (1:1 % v/v) [4].

### Fundamento teórico

El ensayo Folin-Ciocalteu se utiliza como medida del contenido en compuestos fenólicos totales en productos vegetales. Este reactivo es una mezcla de wolframato sódico y molibdato sódico en ácido fosfórico y reacciona con los compuestos fenólicos presentes en la muestra [5].

La oxidación de los polifenoles presentes en la muestra, causa la aparición de una coloración azulada que presenta un máximo de absorción a 765 nm, y que se cuantifica por espectrofotometría en base a una recta patrón de ácido gálico. Se trata de un método preciso y sensible, que puede padecer numerosas variaciones, fundamentalmente en lo relativo a la cantidad de muestra a analizar, concentración de reactivos y tiempo de reacción.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido de polifenoles de la muestra de bagazo estudiada con diferentes solventes y tiempos de extracción se muestran en los resultados en la Tabla 3.

Se pudo comprobar que transcurridas cuatro horas, el rendimiento de la extracción no variaba considerablemente, por lo que se decidió fijar el tiempo en 4 horas.

**Tabla 4.** Polifenoles totales extraídos de la muestra medido en mg Eq Ácido Gálico (GAE)

Ensayo	Solvente	Tiempo	Cantidad de polifenoles
1	1	6	1,3548
2	2	6	3,2894
3	1	3	1,6754
4	2	3	3,8228
5	3	4	5,3108
6	3	6	4,8261
7	3	4	3,9930
8	3	4	4,3761

## CONCLUSIONES

Es posible la valorización del subproducto vitivinícola mediante la extracción de compuestos poli fenólicos.

Se propone como método óptimo de extracción para las características de este tipo de bagazo la mezcla compuesta por Etanol Agua 1:1, durante un tiempo de 4 horas en equipo de extracción Soxhlet, empleando como método de medida el ensayo Folin-Ciocalteu

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecer al Departamento de Ingeniería Textil y Papelera la cesión de sus instalaciones para la realización de este trabajo

## REFERENCIAS

- [1] "Manual de Compuestos Bioactivos a partir de Residuos del Procesado de la Uva" Bioactive-Net, 2008.
- [2] Berradre M., Gonzalez C., Sulbaran B. y Fernandez V. "Contenido de polifenoles y actividad antioxidante de extractos de semilla de uva (*Vitis vinifera*) variedad Malvasia y Tempranillo", *Rev.Fac.Agron (Luz)*,30: 619-631 (2013).
- [3] Frida I.A., Cornejo R. "Recuperación de compuestos fenolicos de bagazo de uva roja (*Vitis Vinifera*) por microondas y métodos convencionales". (2012)
- [4] Drosou C., Kyriakopoulou K., Bimpilas A., Tsimogiannis D., y Krokida M. "A comparative study on different extraction techniques to recover red grape pomace polyphenols from vinification by products" *Industrial Crops and products*, vol.75, part B, 30, 141-149. (2015).
- [5] Jensen J.S., Blachez B., Egebo M., y Meyer A.S. "Rapid Extraction of Polyphenols from Red Grapes" *American Journal of Enology and Viticulture* 58, 451-461(2007)

## **Detección de eventos en señales de acelerometría durante la marcha**

**A. Camacho<sup>(1)</sup>, P. Bernabeu<sup>(1)</sup>, P. Perez<sup>(2)</sup>, R. Llinares<sup>(1)</sup>**

*(1) Departamento de Comunicaciones, Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoi, (Alicante)  
e-mail: acamacho@dcom.upv.es*

*(2) GIBD / Universidad de Valencia  
Carrer de Gascó Oliag 3, 46010 València (València)*

### **RESUMEN**

El análisis del movimiento mediante el uso de acelerómetros para la obtención de parámetros biomecánicos permite comparar de forma cuantitativa los beneficios e inconvenientes de distintos tipos de ejercicios. Este trabajo se enmarca dentro de un estudio comparativo entre los ejercicios de marcha y marcha nórdica.

Para el análisis de estos dos ejercicios se han utilizado los mismos procedimientos empleados en el análisis de señales de carrera. Sin embargo, debido a las diferencias existentes entre la señal de acelerometría en carrera, los algoritmos no proporcionan resultados correctos por lo que se deben modificar. El primer paso para el análisis de estas señales consiste en la detección de su periodo. Los métodos de detección del periodo en una señal de carrera no funcionan con señales de marcha por lo que en este trabajo se analizan distintas formas de detectar el periodo.

### **INTRODUCCIÓN**

Los acelerómetros se vienen utilizando con éxito desde hace varias décadas en biomecánica para analizar distintos tipos de actividades deportivas con el fin de mejorar la eficiencia de algunos movimientos, para evitar que se produzcan lesiones en deportistas o para analizar los movimientos en marcha [1]. También se ha utilizado el análisis de señales de acelerometría para medir el periodo y longitud de un paso mediante la identificación de los instantes de contacto del pie con el suelo [2].

En este estudio se han utilizado dos acelerómetros triaxiales (uno en la tibia y otro en la cabeza), para registrar los movimientos de los individuos con el fin de analizar la atenuación en la transmisión de fuerzas. Tanto en marcha como en marcha nórdica el movimiento del tronco, la cabeza y la pierna siguen patrones repetitivos por lo que las señales de acelerometría en los tres ejes tienen forma periódica.

El análisis temporal de la señal de acelerometría aplicado a atletismo, permite estudiar la influencia del movimiento en la aparición de lesiones o dolores en la espalda. En este trabajo se plantea el uso de técnicas similares a las aplicadas en los casos anteriores para el análisis de la marcha y marcha nórdica en personas mayores. Debido a las diferencias de los movimientos de este sector de la población en comparación con el atletismo (más lento y suave) la detección de los puntos de contacto con el suelo e incluso la cadencia de la señal resulta más compleja por lo que en este trabajo se plantean distintas técnicas para mejorar la detección.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Toma de muestras y análisis.

Se ha trabajado con un grupo de 58 voluntarios 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 mientras realizaban las actividades de marcha y marcha nórdica para tres velocidades diferentes: velocidad de confort (aquella en la que cada individuo se encontraba más cómodo), velocidad lenta y velocidad rápida para poder extraer y comparar parámetros en distintas situaciones. La grabación de las señales se realizó en una superficie plana en instalaciones interiores.

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 anómalos 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.

### Detección de los puntos de interés

En la detección de los puntos de interés se utilizó un esquema mostrado en la Figura 1 (que ha proporcionado buenos resultados en el análisis de señales de acelerometría en carrera [3])

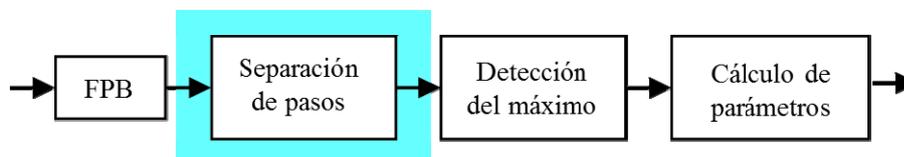


Figura 1. Esquema de procesamiento de señales de acelerometría

El primer bloque representa un filtro de Butterworth fase cero paso bajo (implementación forward-backward [4]) con frecuencia de corte de 5Hz utilizado para eliminar el ruido de la señal y el segundo, es un bloque destinado a la separación de la señal en sus distintos pasos y basado en la autocorrelación de la señal. Los dos últimos bloques se utilizan para el cálculo de parámetros biomecánicos.

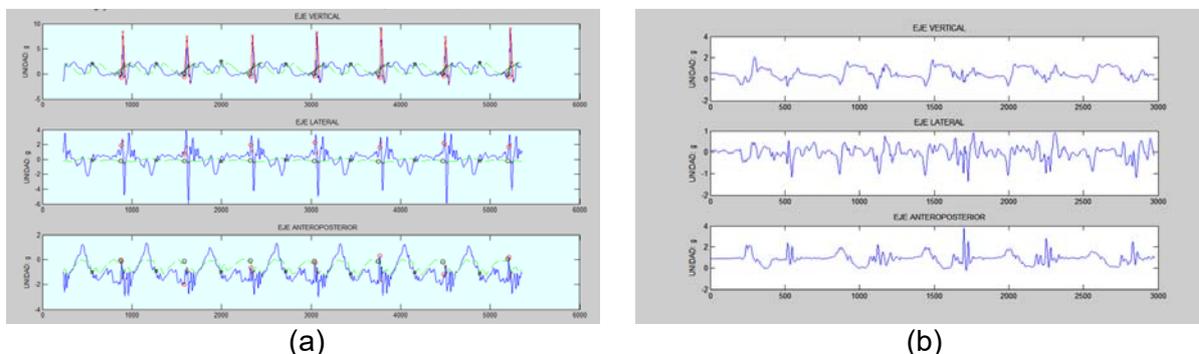
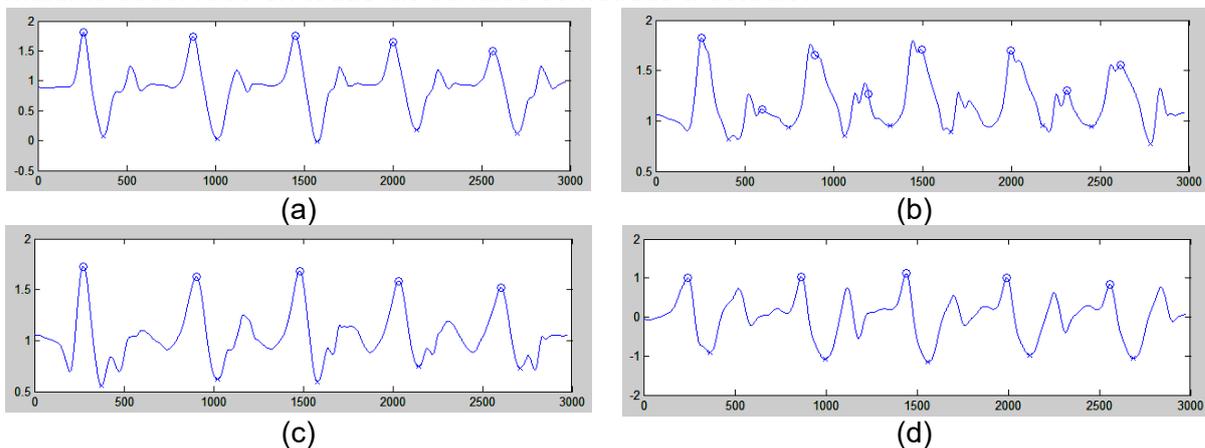


Figura 2. Señal de acelerometría en carrera (a) y marcha (b)

La señal de acelerometría medida en el eje vertical, proporciona información suficiente para la detección del periodo de la señal y la separación de los pasos en el caso de la carrera pero no proporciona resultados adecuados en el caso del análisis de la marcha y marcha nórdica. Esto se debe principalmente a las diferencias observadas en la forma de las señales tal y como se puede apreciar en la Figura 2. Por un lado, la amplitud de la señal en acelerometría es mayor en la carrera que en las dos modalidades de marcha analizadas, por otra parte, en el caso de la marcha, la forma de la señal es diferente en cada individuo y en ocasiones no se observa periodicidad en ningún eje. El presente estudio se explora la posibilidad de combinar la información tridimensional proporcionada por los ejes del acelerómetro para mejorar la detección del periodo y la separación de los pasos contenidos en la señal. Para esto se ha combinado la información de los ejes de la señal tridimensional para formar una señal unidimensional con la que realizar la estimación del periodo. Se han analizado las siguientes combinaciones:

- Eje vertical: es el eje que habitualmente presenta mayor amplitud y se ha utilizado con éxito en el análisis de señales de carrera.
- Módulo: Es un valor positivo que se obtiene como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la aceleración en cada eje.
- Proyección en la dirección de aceleración media: Se ha calculado la media de la aceleración en cada uno de los ejes con el fin de obtener un vector tridimensional que apunta en la dirección de la aceleración media de la señal sobre el que se ha proyectado el vector aceleración instantánea.
- Componente principal: Se realiza un análisis de componentes principales y se selecciona la primera componente principal [5].

Una vez calculada la señal unidimensional con cada uno de los métodos anteriores, se ha estimado el periodo de ésta utilizando la autocorrelación: se ha obtenido el máximo en la autocorrelación para los valores comprendidos entre el periodo mínimo y el máximo observado en todas las señales sometidas a estudio.



**Figura 3.** Combinaciones unidimensionales de los tres ejes del acelerómetro: mejor eje (a), módulo (b), proyección g (c), componente principal (d)

La Figura 3 muestra la forma de onda de las señales unidimensionales formadas a partir de la señal tridimensional de marcha representada en Figura 2 (b) y los máximos de la señal en cada uno de los periodos (calculados tras la detección del periodo que se expone en el párrafo anterior). En la figura se observa que, en este caso, el análisis de todas las señales unidimensionales (excepto el módulo de la aceleración Figura 3 (b)) permite detectar correctamente el periodo de la señal estudiada.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al no disponer de modelos de la señal de aceleración obtenida mediante una combinación lineal de las componentes en los ejes cartesianos, el método utilizado para la detección del periodo debe ser muy simple y no utilizar ninguna información sobre la forma de onda de la señal analizadas (simplemente la combinación de los datos en los tres ejes y la autocorrelación). El método aplicado al cálculo de señales de acelerometría en carrera (basado en el análisis del eje vertical) produce resultados

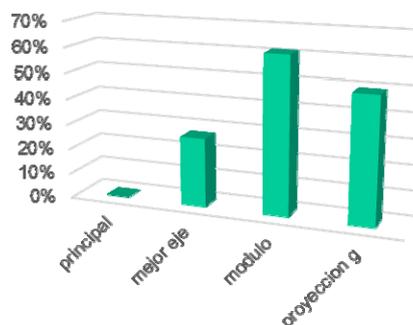


Figura 4. Eficiencia en la detección

erróneos al trabajar con señales de marcha en el 27% de los casos (figura 4). Este valor es similar al obtenido en señales de carrera, pero en ese caso el resultado se puede mejorar utilizando información relativa a la forma de onda de la señal mientras que en el caso de señales de marcha se puede reducir utilizando el análisis de componentes principales. Los otros métodos analizados en este trabajo no proporcionan resultados adecuados.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha propuesto un método para la detección automática del periodo en señales tridimensionales de acelerometría en marcha y marcha nórdica. Esto permitirá desarrollar aplicaciones para el cálculo automático de parámetros biomecánicos de las señales que permitan establecer diferencias cuantitativas entre los ejercicios de marcha y marcha nórdica.

## 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). Exp. GV/2015/067.

## REFERENCIAS

- [1] Smidt G.L., Arora J.S. and Johnston R.C., "Accelerographic analysis of several types of walking," *American Journal of Physical Medicine & Rehabilitation*, vol. 50, 285, (1971).
- [2] Evans A., Duncan G., Gilchrist W., "Recording accelerations in body movements" *Medical and Biological Engineering and Computing*, vol. 29, 102-104, (1991).
- [3] Camacho A., Llinares R., et al, "Influence of accelerometer signal filtering on automatic detection of gait impact parameters," *Int. J. Adv. Digit. Signal Process.* 3, 1-4, (2016).

## Comunicación a través del neuromarketing: análisis de equipos de Electroencefalografía (EEG)

D. Fenollar<sup>(1)</sup>, D. Juárez<sup>(1)</sup>, V. Tur-Viñes<sup>(2)</sup>

*(1) Departamento de Organización de Empresas, Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)  
e-mail: jnavarla@iqn.upv.es*

*(2) Facultad de Economía y Empresariales, Universidad de Alicante  
Carretera San Vicente del Raspeig s/n, San Vicente del Raspeig, (Alicante)*

### RESUMEN

La comunicación publicitaria es aquella que intenta persuadir al consumidor de la compra de cualquier producto o servicio. El neuromarketing analiza la eficiencia de la comunicación publicitaria en el consumidor con equipos y metodologías pertenecientes a las neurociencias para determinar cuáles son las reacciones naturales e involuntarias de este. La Electroencefalografía (EEG) forma parte de las técnicas del neuromarketing y es la que se ocupa de medir las ondas eléctricas emitidas por nuestro cerebro en las diferentes regiones del mismo. En este trabajo se explicarán los principales proveedores de equipos de EEG así como dónde se está utilizando dicha técnica sobretodo en comunicación. Se observará que en la mayoría de estudios las zonas del cerebro parietal posterior y temporal son las más íntimamente relacionadas con las emociones, produciéndose mayor recuerdo cuanta más actividad (ondas Beta de alta frecuencia) existe en dichas zonas mientras dura el estímulo publicitario.

### OBJETIVOS

En este artículo se pretende realizar un análisis de la comunicación publicitaria a través del neuromarketing, y en concreto de la electroencefalografía. Se explicará en qué consiste esta técnica así como las principales marcas que comercializan equipos para EEG, comparando las prestaciones y características que diferencian a una de otra. Finalmente se expondrán las principales aplicaciones de esta técnica desde un punto de vista del marketing, es decir, para la optimización de las comunicaciones y los productos y packaging.

### INTRODUCCIÓN

#### La Comunicación

La comunicación publicitaria ha supuesto en España representa aproximadamente un 1,4% del PIB, lo que significa que es cada vez más utilizada por las empresas para persuadir a su público objetivo de la compra de sus productos o servicios [1] [2]. Existe una tendencia actual en las estrategias de comunicación de las empresas a basar las comunicaciones e incluso las marcas en sentimientos, a diferencia del pasado. Esto se debe a la relación directa que existe entre entre las marcas que despiertan emociones en el consumidor y la intención de compra de sus productos o incluso el recuerdo de las mismas en la mente del usuario[3].

#### El Neuromarketing

La disciplina que mide las reacciones involuntarias de los consumidores frente a estímulos publicitarios se llama neuromarketing. Este nombre es debido a que utiliza, para medir y cuantificar las reacciones, instrumentos propios de las neurociencias (como pueden ser el eye tracking, la respuesta galvánica de la piel, el ritmo cardiaco, o la electroencefalografía entre otras).

Estas técnicas se utilizan para realizar y complementar estudios de mercado de una forma diferente, ya que permite la cuantificación de reacciones involuntarias, teniendo la certeza de que lo que se está comunicando es óptimo para el consumidor [4].

### La Electroencefalografía (EEG)

La técnica de las neurociencias que registra los impulsos eléctricos que emiten las neuronas es la electroencefalografía. En el campo del neuromarketing se realizan ensayos de EEG para determinar cuál es la actividad cerebral del sujeto consumidor al mostrarle estímulos publicitarios y en qué región del cerebro se produce.

Existen 4 grandes zonas en las que podemos dividir la corteza cerebral (a grandes rasgos) como se observa en la Figura 1: la zona frontal, parietal, occipital y temporal. Cada una de estas zonas experimenta una subida de actividad cuando dependiendo de por qué sentido se producen los estímulos. Para el campo del neuromarketing las dos más importantes son el área occipital y temporal. El lóbulo occipital contiene las áreas visuales primarias y las de asociación visual. El temporal se ocupa de procesar estímulos auditivos y relacionarlos con los visuales, además de tener una zona que está relacionada con la memoria a largo plazo. Esto es debido a que se los estímulos que generan emociones son los que se recuerdan a largo plazo [3], y a que la dicha región está relacionada con la amígdala, la cual añade un tono emocional a los inputs sensoriales y a la memoria [5].

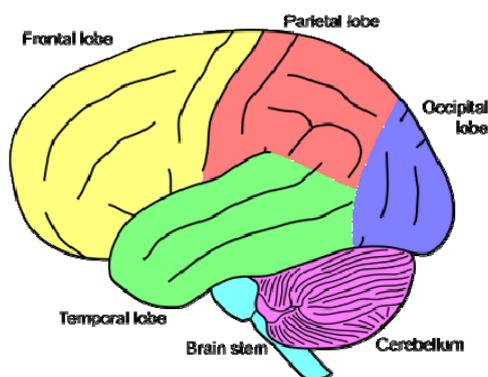


Figura 1. Zonas cerebrales (fuente: wikipedia.com)

Por otra parte existen 5 tipos de ondas (4 de las cuales son más comunes) que emite el cerebro, como se observa en la Figura 2, de más lentas (menor actividad cerebral) a más rápidas (mayor actividad cerebral): Las ondas Delta (1-4 Hz), las que emite el cerebro en sueño profundo y sin soñar. Estas ondas son emitidas por los niños recién nacidos, dado que un adulto por su actividad diaria y sus recuerdos no es capaz de llegar a este punto de actividad cerebral; Las ondas Theta (4-8 Hz), las cuales se producen cuando el cerebro está en la fase REM del sueño, o cuando se está relajado o meditando; Las ondas Alfa (8-12 Hz) cuando el individuo está despierto pero relajado; Las ondas Beta (12-20 Hz) son las que produce un cerebro con una actividad normal del día a día. Las ondas Beta de cerca de los 20 Hz se corresponden con un

estado de excitación e intensa actividad cerebral; Finalmente se encuentran las ondas Gamma (>20 Hz), las cuales se producen en estados de ansiedad y pánico del cerebro. En estados donde predominan las ondas Gamma es imposible relajarse o dormir[6].



Figura 2. Ondas cerebrales (fuente: taringa.net)

## LA ELECTROENCEFALOGRAFÍA, PROVEEDORES Y APLICACIONES

### Principales proveedores

La Tabla 5 muestra las principales empresas fabricantes y distribuidoras de equipos de EEG, así como las características más comunes a tener en cuenta a la hora de adquirir un equipo de electroencefalografía.

Como se observa, tener una alta frecuencia de refresco es importante a la hora de tener una mayor precisión en los datos. Las bandas de frecuencias ofrecen información sobre las frecuencias del cerebro que son capaces de captar los equipos. El número de canales corresponde al número de puntos que dispone el equipo para captar las ondas cerebrales. Finalmente ambas marcas disponen de equipos que puede ponerse un sujeto en movimiento por ser pequeños y poco invasivos además de inalámbrico.

Tabla 5. Principales proveedores de equipos de electroencefalografía.

	Emotiv	ABM
Frecuencia de Refresco (Hz)	128, 256	256
Bandas de Frecuencias (Hz)	0,2 - 43	0,2 – 60
Nº Canales	5, 14	4, 10, 24
Transportable	✓	✓
Inalámbrico	✓	✓

### Aplicaciones

En el área del neuromarketing podemos encontrar la electroencefalografía para la realización de estudios sobre cualquier diseño, ya que cualquiera de ellos suscita emociones en el consumidor, que son las que van a generar recuerdo. Dentro del capó de diseño se está trabajando en diseño de producto[7], utilizando la imagen cerebral para medir la interacción, la curva de aprendizaje o incluso la satisfacción del usuario con un producto.

En el capó de la publicidad se está trabajando en la aplicación del EEG para detectar el grado de memorización de spots publicitarios, observando que los más recordados son aquellos en los que se produce una activación de la zona parietal posterior y el

área prefrontal [8]. De la misma forma se trabaja también para observar qué emociones producen ciertos spots televisivos en los consumidores, midiendo así el grado de felicidad y de aburrimiento [9] [10].

Pero no solo se utiliza la imagen cerebral para estímulos visuales. Actualmente existen estudios que determinan que determinados tipos de música suscitan emociones tan positivas en el consumidor, que éste es capaz de recordar lo que está observando en el momento que la música suena [11].

## CONCLUSIONES

La técnica de la electroencefalografía permite registrar la actividad cerebral de un consumidor frente a un estímulo publicitario, ya sea visual o auditivo, con lo que se puede determinar qué emociones está sintiendo dicho sujeto. Se determina en la mayoría de estudios que las zonas del cerebro parietal posterior y temporal son las más íntimamente relacionadas con las emociones, produciéndose mayor recuerdo cuanta más actividad (ondas Beta de alta frecuencia) existe en dichas zonas mientras dura el estímulo publicitario. Por otra parte se concluye el potencial de ésta técnica para la realización de estudios de neuromarketing, y su amplia utilidad, no solo para estímulos visuales, sino para cualquier tipo de estímulo.

## REFERENCIAS

- [1] Sánchez M.A., "Estudio Infoadex de la Inversión Publicitaria en España," (2016).
- [2] Melorose J., Perroy R., and Careas S., "Radiografía de la industria publicitaria en España," *Statew. Agric. L. Use Baseline 2015*, vol. 1, (2015).
- [3] Rampl L.V., Opitz C., Welpel I.M., and Kenning P., "The role of emotions in decision-making on employer brands: insights from functional magnetic resonance imaging (fMRI)," *Mark. Lett.*, 361-374,(2014).
- [4] Fugate D.L. and Fugate D.L., "Neuromarketing : a layman ' s look at neuroscience and its potential application to marketing practice," (2014).
- [5] Román Lapuente F., Del Pino Sánchez M., and Rabadán M.J., *Tratado de neuropsicología clínica: Tema 2 Organización y Función cerebral.* (2010).
- [6] Buzsáki G., *Rhythms of the Brain.* (2009).
- [7] Barre J., Afonso-Jaco A., Buisine S., and Aoussat A., "Brain Imaging And Product Design: Towards New Evaluation Methods," *Trav. Hum.*, vol. 78, 3, 217-238 (2015).
- [8] Soranzo R., "Brain activity related to the memorization of TV commercials Brain Activity Related to the Memorization of TV Commercials," (2016).
- [9] Lewinski P., "Don't look blank, happy, or sad: Patterns of facial expressions of speakers in banks' YouTube videos predict video's popularity over time.," *J. Neurosci. Psychol. Econ.*, vol. 8, no. 4, 241-249, (2015).
- [10] Yilmaz B., et al. "Like/dislike analysis using EEG: Determination of most discriminative channels and frequencies," *Comput. Methods Programs Biomed.*, vol. 113, no. 2, 705-713, (2014).
- [11] Lin (Y.P.), Yang Y.H, and Jung T.P., "Fusion of electroencephalographic dynamics and musical contents for estimating emotional responses in music listening," *Front. Neurosci.*, vol. 8, no. 8 pp. 1-14, (2014).

## Comunicación a través del neuromarketing: análisis de equipos de seguimiento ocular (Eye Tracking)

**D. Fenollar<sup>(1)</sup>, D. Juárez<sup>(1)</sup>, V. Tur-Viñes<sup>(2)</sup>**

*(1) Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales, Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)  
e-mail: djuarez@upv.es*

*(2) Facultad de Economía y Empresariales, Universidad de Alicante  
Carretera San Vicente del Raspeig s/n, San Vicente del Raspeig, (Alicante)*

### RESUMEN

El neuromarketing es una disciplina dentro del marketing que aplica las técnicas e instrumentos de medición de las neurociencias para la realización de estudios de mercado basados en las reacciones inconscientes de los consumidores. El seguimiento ocular (Eye Tracking) es una de las técnicas del neuromarketing que se ocupa de determinar la fijación de la mirada del consumidor tanto en diseños como en productos o comerciales de tv. En este artículo se van a explicar las principales marcas proveedoras, las características diferenciadoras entre ellas así como todas las aplicaciones donde se están utilizando dichos equipos.

### OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son, por una parte, realizar un análisis de la comunicación publicitaria desde el punto de vista del neuromarketing, es decir, aplicando equipos correspondientes a las neurociencias para el estudio del consumidor y en concreto equipos de seguimiento ocular (o eye tracking). Por otra parte, se pretende realizar una comparativa de las principales marcas comerciales de equipos de eye tracking con la intención de ofrecer una visión de las principales características a la hora de obtener un eye tracker. Finalmente, se mostrarán algunas de las aplicaciones del eye tracking tanto a nivel clínico como de la optimización de la comunicación.

### INTRODUCCIÓN

#### La Comunicación

La comunicación publicitaria ha supuesto en España una inversión de 11.742,2 millones de euros en 2015, lo que representa aproximadamente un 1,4% del PIB y un aumento de un 4,7% con respecto a la inversión de 2014[1], [2]. Esto significa que la comunicación publicitaria es cada vez más utilizada por las empresas para persuadir a su público objetivo de la compra de sus productos o servicios.

Actualmente, y a diferencia de en el pasado, la comunicación publicitaria se basa en comunicar emociones. Esto es debido a que existe una correlación entre las marcas que despiertan emociones, teniendo el proceso de toma de decisiones de los consumidores a favor de estas[3].

#### El Neuromarketing

El neuromarketing es la disciplina dentro del marketing que analiza las reacciones involuntarias del consumidor utilizando los instrumentos propios de las neurociencias (electroencefalografía, resonancia magnética funcional, respuesta galvánica de la piel,

ritmo cardiaco, seguimiento ocular... entre otros), tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo.

El neuromarketing permite la realización de estudios de mercado de una forma diferente a las habituales, a través del análisis de las respuestas de los consumidores a estímulos publicitarios, marcas, música... Esta disciplina se combina con otras del marketing para unos mejores resultados en el lanzamiento o reorientación de las estrategias de marketing y comunicación de las empresas.

### **El Eye Tracking**

Dentro del neuromarketing encontramos diferentes técnicas para la realización de estudios sobre atención y atracción de los consumidores. Una de ellas es el eye tracking o seguimiento ocular, la cual se trata de una técnica cuantitativa (ya que ofrece resultados de lo que se está midiendo en una escala numérica).

El eye tracking realiza el seguimiento de la pupila del consumidor mientras se le muestra desde un cartel o spot publicitario hasta un lineal o cualquier situación real en la que interactúe con una marca, de forma que se genera un mapa de calor que indica, con un gradiente de azul a rojo, las zonas en las que menos ha parado la mirada (azul) y las que más (rojo).

## **EL EYE TRACKING, TECNOLOGÍAS Y SISTEMAS**

### **Diferentes tecnologías en el seguimiento ocular y características**

Para hacer el seguimiento de los ojos se utilizan diferentes técnicas que se basan, o bien en el seguimiento del globo ocular y la pupila, o bien en la detección de los músculos que interaccionan en cada momento, traduciéndose en el consiguiente movimiento del ojo.

Uno de los métodos más utilizados en el pasado para hacer el seguimiento de los ojos es el de la **Electro-Oculografía**, la cual se sigue utilizando actualmente, sobretodo en ensayos clínicos relacionados con el sueño[4], [5], con la finalidad de detectar trastornos del sueño. Más recientemente se está trabajando en intentar solucionar los problemas de movilidad de la gente mediante estudios con electrooculografía[6].

Otro de los métodos mediante el que se puede medir el seguimiento de los ojos son las **lentes de contacto esclerales**, las cuales consisten en lentes de contacto esclerales normales con dos filamentos de un material conductor mediante los cuales se genera un campo magnético que cambia de intensidad en función de la posición del ojo.

El mayor problema de estos métodos radica en la invasión que suponen cuando son colocados en el objeto del estudio, de forma que se hace complicado actuar de forma normal y condiciona, aunque sea de forma leve, los resultados.

Por ello el último método para realizar ensayos de eye tracking es no invasivo, con lo que se tiene la ventaja de no condicionar los resultados del ensayo. Este método es el de **reflexión infrarroja de la pupila**, por la cual el equipo en cuestión, que está equipado con una o más cámaras infrarrojas y uno o más emisores de rayos infrarrojos, emite rayos infrarrojos que rebotan en la pupila y son leídos por las cámaras infrarrojas. Este equipo puede trabajar de dos formas diferentes: 1º

iluminando la pupila leyendo los movimientos de la misma o; 2º haciendo la pupila negra y leyendo los reflejos de los haces infrarrojos en la córnea.

Para la realización de estudios de neuromarketing los equipos más utilizados de eye tracking son los últimos mencionados, como se verá en el apartado de aplicaciones.

### Principales proveedores

Se puede observar una diferencia notable de características entre los 3 primeros proveedores (Tobii, SMI y Eye Tracking) con respecto a los dos siguientes (Gaze point, y Eye Tribe). En primer lugar la frecuencia de refresco o de toma de datos en el caso de los 3 primeros proveedores es mayor, con lo que se consigue una precisión mayor de toma de datos. De igual forma con los grados de apreciación y los puntos de calibración, lo que muestra claramente que se trata de marcas más profesionales, que a la vez tendrán un precio superior. La mayor de las diferencias se puede observar en la posibilidad de hacer el seguimiento ocular en imágenes reales, lo cual es posible con las marcas de mejores características pero no con Gaze Point o Eye Tribe (Tabla 6).

**Tabla 6.** Principales proveedores de equipos de eye tracking.

	TOBII	SMI	Eye Tracking	Gaze Point	Eye Tribe
Frecuencia de Refresco (Hz)	50 - 120	120 - 500	30 - 2000	60	30 - 75
Apreciación (Grados)	0,4	0,4	0,4	0,5 - 1	0,5 - 1
Puntos de Calibración	1	2, 5, 9	-	5, 9	6, 9, 12
Transportable	✓	✓	✓	✓	✓
Brillo de pupila	✓	✓	✓	✓	✓
Negro de pupila	✓	✓	✓	X	X
Video*	✓	✓	✓	✓	✓
Foto*	✓	✓	✓	✓	✓
Web*	✓	✓	✓	✓	✓
3D*	✓	✓	✓	X	X

\*Video, foto y web se refiere a si el software permite analizar un video, una foto o la interacción con una web. Por otra parte 3D se refiere a poder realizar ensayos de eye tracking en un lugar físico, no a través de una pantalla, sino en las 3 dimensiones del espacio real (normalmente se suelen llevar los eye trackers montados sobre los ojos con gafas).

### Aplicaciones

Existen múltiples aplicaciones del seguimiento ocular en el campo de la medicina, para detectar enfermedades como la esquizofrenia o el autismo[7], o también para interactuar con objetos como sillas de ruedas y demás, mediante softwares específicos para personas con diversidad funcional[8], [9].

A nivel de neuromarketing se utiliza el eye tracking, y en concreto la electrooculografía, para analizar la toma de decisiones de diferentes usuarios y los elementos que influyen en dicha toma de decisiones[10].

El eye tracking se puede utilizar tanto para comparar la repercusión de las marcas en los lineales reales de supermercados y cómo se relacionan con las ventas[11] como para simular dichos supermercados en realidad virtual para estudiar el mismo proceso de compra y repercusión de dichas marcas[12].

## CONCLUSIONES

El eye tracking, utilizado para estudiar el comportamiento involuntario de los consumidores, ofrece información muy clara y fácilmente visible acerca de la reacción ocular de dichos usuarios. Con técnicas de eye tracking se podrán optimizar los diseños tanto de cartelería, web, anuncios o incluso lineales reales de supermercado para ajustar los elementos a la trayectoria visual normal para estos, haciendo que la marca (o elementos de la marca) deseados causen el mayor impacto en el consumidor final.

## REFERENCIAS

- [1] Sánchez M. A., “Estudio Infoadex de la Inversión Publicitaria en España,” (2016).
- [2] Melorose J., Perroy R., and Careas S., “Radiografía de la industria publicitaria en España,” *Statew. Agric. L. Use Baseline 2015*, vol. 1, 2015. *Statew. Agric. L. Use Baseline 2015*, 1, (2015).
- [3] Rampl L. V., Opitz C., Welpel I. M., and Kenning P., “The role of emotions in decision-making on employer brands: insights from functional magnetic resonance imaging (fMRI),” *Mark. Lett.*, 361–374, (2014).
- [4] Virkkala J., Hasan J., Värri A., Himanen S. L., and Müller K., “Automatic sleep stage classification using two-channel electro-oculography,” *J. Neurosci. Methods*, 166:1, 109–115, (2007).
- [5] Virkkala J., Hasan J., Värri A., Himanen S.-L., and Müller K., “Automatic detection of slow wave sleep using two channel electro-oculography,” *J. Neurosci. Methods*, 160:1, 171–177, (2007).
- [6] Barea R., Boquete L., Mazo M., and López E., “System for assisted mobility using eye movements based on electrooculography,” *IEEE Trans. Neural Syst. Rehabil. Eng.*, 10: 4, 209–218, (2002).
- [7] Sasson N. J., Pinkham A. E., Weittenhiller L. P., Faso D. J., and Simpson C., “Context Effects on Facial Affect Recognition in Schizophrenia and Autism: Behavioral and Eye-Tracking Evidence,” *Schizophr. Bull.*, 42:3, 675–683, (2016).
- [8] Pasqualotto T., Emanuele Matuz, Federici S., Ruf C., Bartl M., Belardinelli M. O., Birbaumer N., and Halder S., “Usability and Workload of Access Technology for People With Severe Motor Impairment: A Comparison of Brain-Computer Interfacing and Eye Tracking,” 29: 10, 950–957, (2015).
- [9] Eid N., Mohamad A. Giakoumidis and El Saddik A., “A Novel Eye-Gaze-Controlled Wheelchair System for Navigating Unknown Environments: Case Study With a Person With ALS,” *Electr. Electron. Eng. INC*, 4, 558–573, (2016).
- [10] Marandi R. Z. and Sabzpoushan S. H., “Qualitative modeling of the decision-making process using electrooculography,” *Behav. Res. Methods*, 47:4, 1404–12, (2015).
- [11] Chandon P., Hutchinson J. W., Bradlow E. T., and Young S. H., “Does In-Store Marketing Work? Effects of the Number and Position of Shelf Facings on Brand Attention and Evaluation at the Point of Purchase,” *J. Mark.*, 73:6, 1–17, (2009).
- [12] Bigné E., Llinares C., and Torrecilla C., “Elapsed time on first buying triggers brand choices within a category: A virtual reality-based study,” *J. Bus. Res.*, 69:4, 1423–1427, (2016).

## Diseño y modelización del proceso de ósmosis directa para el aprovechamiento y reutilización de las aguas de remojo y baño de cromo en la industria de curtidos

**J. Lora-García<sup>(1)</sup>, A. Valor<sup>(1)</sup>, M. Arteaga<sup>(2)</sup>, E.S. Oporto<sup>(2)</sup>, N.I. Pinaya<sup>(2)</sup>**

*(1) Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante) e-mail: jlora@iqn.upv.es, avalor@iqn.upv.es*

*(2) Universidad Católica Boliviana "San Pablo" Av. 14 de Septiembre esquina C. 2 (Obrajes) #4807 La Paz, Bolivia e-mail: maryarteaga88@gmail.com, erika.oportop@gmail.com, natalia.pinaya@gmail.com*

### RESUMEN

Este trabajo desarrolla ensayos de Ósmosis Directa (Forward Ósmosis-FO) utilizando una membrana HTI, con una solución de arrastre (Draw Solution-DS) de NaCl. Los ensayos realizados tomaron en cuenta tiempos prolongados, variaciones de temperatura, y una solución de alimentación de la descarga real de los baños de lavado del proceso de curtición a nivel industrial (Feed Solution-FS). El flux de agua ocurrido a través de la membrana fue ajustado en un modelo matemático definido, que fue validado con los ensayos realizados, así también se elaboró un modelo que permite realizar valoraciones concretas para el cálculo del área de membrana requerido a escala industrial.

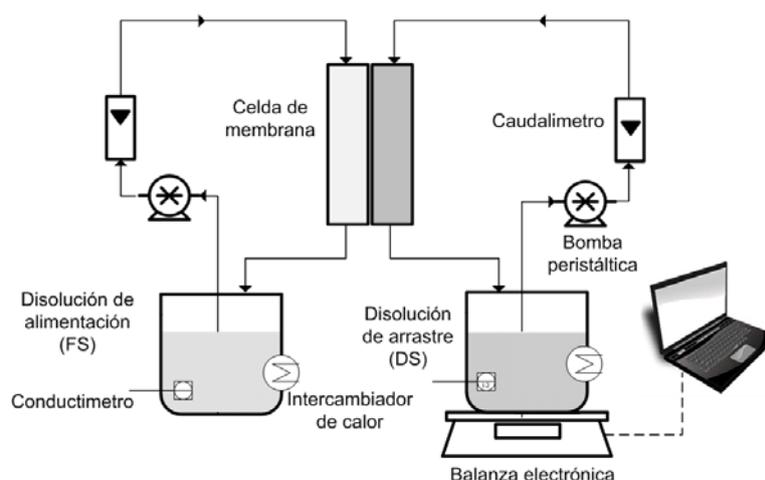
### INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional y el desarrollo de actividades, como ser la industria, minería, agricultura e hidrocarburos, han ido ejerciendo una presión sobre los recursos hídricos actuales, teniéndose que recurrir a la búsqueda de nuevas fuentes y a la reutilización de aguas residuales, lo que ha impulsado el desarrollo de tratamiento alternativos, entre ellos, el tratamiento por membranas, que se ha convertido en una parte importante de los procesos de potabilización y reutilización del agua. En comparación a otras tecnologías de membrana, la ósmosis directa no requiere de presión hidráulica adicional lo que significa un consumo bajo o nulo de energía, además del aminoramiento en el ensuciamiento de la membrana.

En vista de que las descargas de la industria de curtido presentan elevadas concentraciones de contaminantes (cromo III como uno de los principales) y un alto consumo de agua, se ha visto conveniente investigar la aplicabilidad de la ósmosis directa para la concentración de estos elementos contaminantes y reutilización del agua tratada.

### MÉTODOS EXPERIMENTALES

**Materiales y Métodos:** Para los ensayos de FO se puso en marcha una planta piloto descrita en la figura 1. Con el fin de sujetar la membrana e incrementar la turbulencia en el permeado, se utilizaron rejillas espaciadoras. Se utilizó una membrana de triacetato de celulosa con un soporte de pantalla de poliéster incorporado, cuenta con un rechazo de sales de 99% fabricada por HTI OsMem™ CTA-ES Membrane.



**Figura 1.** Esquema Planta Piloto de experimentación de osmosis directa, con almacenamiento de datos del incremento de peso en DS.

El primer conjunto de ensayos se realizó con una FS preparada sobre una disolución de NaCl con una concentración equivalente a la del cromo III presente en la descarga industrial objetivo. Como DS se empleó una disolución de NaCl con una concentración de 0.43 M. Los últimos ensayos se realizaron con una disolución de agua residual del subproceso de curtido de una curtiembre de la Comunidad Valenciana y utilizando una DS de igual concentración en relación a ensayos anteriores.

**Procedimientos experimentales:** Los parámetros de experimentación adoptados fueron: Caudal de alimentación de la FS 2L/min, Caudal de alimentación de la DS 1l/min; Orientación de la membrana en FO. Las observaciones y recopilación de datos fueron dirigidas a la variación de la concentración (obtenida a partir de la conductividad) de la FS y DS en el tiempo.

Después de calibrar el equipo con ensayos de prueba, se realizó un primer ensayo con un tiempo de operación de 8 h, y una temperatura de operación de 20°C; este ensayo se tomó como patrón para calibrar el modelo matemático. El segundo ensayo fue realizado con el fin de observar posibles variaciones en un tiempo de operación mayor; que duró 32 h. Los siguientes ensayos se realizaron fijando temperaturas de operación de 10°C, 15°C, 20°C y 25°C; su duración fue de 4h cada uno.

Finalmente, para el último ensayo se mantuvo la evaluación del comportamiento del flux de permeado en el tiempo; la duración del ensayo fue de 40 h, y la temperatura de operación se fijó en 20°C.

## MODELIZACION

Se estudiaron dos modelos matemáticos, el primero simula el flux de agua ( $J_w$ ) producido por osmosis directa entre la FS y DS a través de la membrana semipermeable escogida, considerando un flux del soluto ( $J_s$ ) reducido. El segundo modelo representa el funcionamiento básico del tratamiento considerando una operación en estado estacionario, una concentración variable a lo largo de los canales de flujo y los parámetros de temperatura y densidad constantes en cada semi celda.

**Flux de agua por FO:** Se partió del modelo de MacCutcheon [1], descrito por las siguientes ecuaciones:

$$Jw = A[\pi D, b \exp(-Jw K) - \pi F, b \exp(\frac{Jw}{K})] \quad (1)$$

Para ajustar esta ecuación a las condiciones estudiadas, se tomaron los datos experimentales de los ensayos en laboratorio obteniendo las presiones osmóticas de la DS y la FS, representadas por  $\pi D, b$  y  $\pi F, b$  respectivamente, en función del tiempo.

Por otro lado, se tomaron valores de bibliografía para los coeficientes: permeabilidad de la membrana al agua ( $A$ ) [2] y transporte de masa relacionado al canal del flujo de la FS ( $k$ ). Además, se definió el coeficiente de resistencia al transporte de masa en el sustrato poroso ( $K$ ) como variable de ajuste, para encontrar su valor se linealizó la ecuación (1) para que la pendiente de la recta conseguida representara el coeficiente "K".

Una vez ajustado el modelo se generó un script de programación para calcular el valor de  $Jw$  para cada diferencia de presión osmótica, y se compararon los valores obtenidos a partir de datos experimentales con relación a los valores teóricos.

**Evaluación para escala industrial:** Se partió del balance de materia en las semiceldas de la DS y de la FS, obteniéndose ecuaciones diferenciales para resolver las concentraciones de DS ( $Cd$ ) y de FS ( $Cf$ ), en función de la distancia ( $x$ ) [3]. La ecuación (2) describe la variación de la concentración con FS, y la ecuación (3) la variación de la concentración de la DS en flujo  $Ff$  a contracorriente con el flujo  $Fd$ .

$$Cf(x) = \left( Cf_0 + \frac{Js_0}{Jw_0} \right) e^{\frac{B}{Ff} Jw x} - \frac{Js}{Jw} \quad (2)$$

$$Cd(x) = \left( Cd_0 - \frac{Js_0}{Jw_0} \right) e^{\frac{B}{Fd} Jw (L-x)} - \frac{Js}{Jw} \quad (3)$$

Se tomaron en cuenta parámetros experimentales ( $Cd$ ,  $Cf$  y caudales), valores de bibliografía ( $A$ ,  $B$ ), y los valores calculados ( $K$  obtenido de modelo anterior,  $k$ ,  $Jw$  y  $Js$ ). Estos datos fueron procesados en un script de programación, fijándose la concentración final deseada (7g/L), y finalmente se calculó la longitud de membrana necesaria.

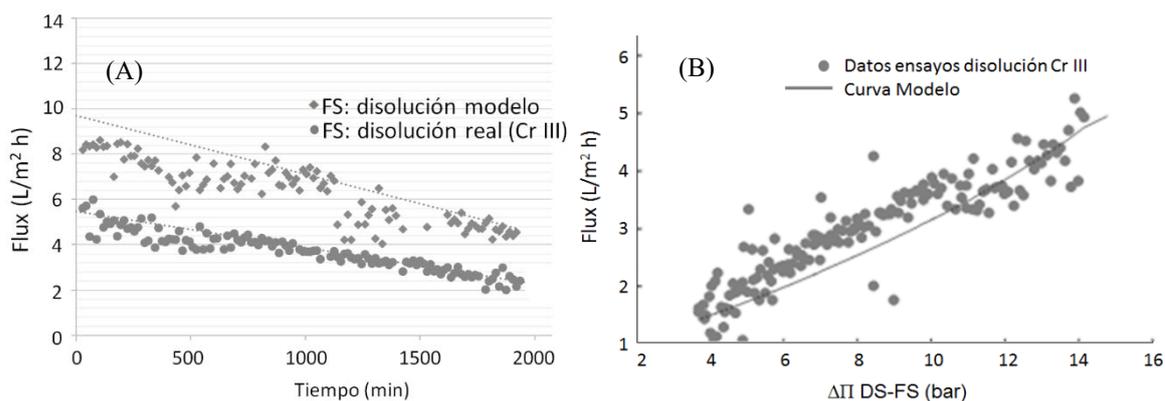
## RESULTADOS

**Ensayos de laboratorio:** En todos los ensayos realizados la variación del volumen vs el tiempo se ha mostrado lineal. El tiempo afecta levemente este comportamiento.

En el primer grupo de ensayos la reducción del flux de agua en el tiempo muestra un comportamiento escalonado. En las primeras horas se presenta la mayor reducción de la serie y la tendencia posterior es de estabilización del flux. En el segundo grupo de ensayos la ratio de reducción es constante, previéndose la anulación del flujo a un tiempo  $t$ , que dependería de la concentración inicial de la DS (ver Figura 2A).

**Modelización:** El modelo definido consiguió un índice de error y desviación estándar de 0.031 y 0.173 respectivamente, sobre sus datos de origen; la Figura 2B muestra la correlación indicada. Fue validado demostrando su aplicabilidad en ensayos de duración prolongada y variación de temperatura. Los comportamientos encontrados para las diferentes variaciones modeladas se corresponden con las de bibliografía. En el modelo obtenido para el funcionamiento a escala industrial, se evaluaron los parámetros de longitud de membrana, incremento de la concentración de la DS e

incremento de la relación de caudales DS/FS. Los resultados obtenidos muestran una variación claramente no lineal de la longitud total en función a la concentración en la DS. La optimización con respecto a la concentración de la DS resulta ser para una molaridad de 1.7. Por otra parte, la variación de la ratio entre el caudal de la DS y el caudal de la FS; indica que solo tiene efecto sobre el flux de agua mientras es menor a 2. Mayores valores no representan un cambio notable en el flux de agua. Con ello se fijaría una relación de caudales DS/FS menor a 1.0 como parámetro para optimizar costos de operación.



**Figura 3.** (A) Flux de agua vs tiempo a diferentes tipos de alimento con DS con 25 NaCl gr/L (B) Correlación grafica del modelo ajustado a datos ensayo. Índice de error 0.031 y desviación estándar 0.173

## CONCLUSIONES

Se ha comprobado en los ensayos que según las concentraciones y conductividades iniciales de la disolución de alimentación la variación del flux es muy baja por lo que se recomienda indagar otro tipo de disoluciones con variado potencial osmótico.

El modelo adoptado (McCutcheon) puede representar las condiciones caracterizadas del afluente de curtiembre. Sin embargo, requiere de ajustes adicionales. La modelización realizada para aplicación industrial confirmó la importancia de la concentración en la determinación del área de membrana y de la relación de caudal entre la DS y FS, cuando se fija una concentración determinada de recuperación.

## REFERENCIAS

- [1] Jeffrey R McCutcheon, Menachem Elimelech: Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis, *Journal of Membrane Science* 284, 237–247 (2006).
- [2] Sung-Min Shim, Woo-Seung Kim: A numerical study on the performance prediction of forward osmosis process, *Journal of Mechanical Science and Technology* 123, 1180-1189 (2013).
- [3] Chalida Klaysom, Tazhi Y. Cath, Tom Depuydt, Ivo F. J. Vankelecom: Forward and pressure osmosis: potential solutions for global challenges in energy and water supply, *Chem. Soc. Rev.* 42, 6959-6989 (2013)

## Evaluación de membranas de ultrafiltración de polisulfona para la eliminación de coloides en aguas residuales de la industria papelera

A. Valdez-Vega<sup>(1)</sup>, D. Pereira-Peláez<sup>(1)</sup>, Mayko Rannany S. Souza<sup>(2)</sup>,  
J. Lora-García<sup>(2)</sup>

(1) Universidad Católica Boliviana "San Pablo"; Av. 14 de Septiembre esquina Calle 2 #4807 (Obrajes). La Paz, Bolivia. e-mail: alejandrovaldezv@gmail.com; danielpereiraia@gmail.com

(2) Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medio Ambiente (ISIRYM), Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi. Alicante, España e-mail: maykorss@gmail.com; jlora@iqn.upv.es

### RESUMEN

Los efluentes de las depuradoras de aguas residuales de industrias de papel reciclado contienen elevados niveles de carga de contaminantes, que deben ser eliminados mediante técnicas convencionales de tratamiento, las que en algunos casos son insuficientes para cumplir los límites permisibles establecidos en la normativa vigente, por lo que tienen que ser conducidos a una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) Municipal para su posterior tratamiento. Sin embargo, estos efluentes presentan un tipo de materia orgánica biodegradable en estado coloidal y pueden ser sometidos a un proceso adicional de ultrafiltración (UF) para eliminar los coloides y reutilizar las aguas. Es así, que en una primera etapa de ensayos experimentales se caracterizaron membranas de *polisulfona* (PS) de distinto tamaño de poro (*cut-off*): 100, 50, 30 y 10 kDa, y en una segunda etapa, se hicieron ensayos con muestras de efluentes del clarificador secundario (industria de papel reciclado), a fin de seleccionar la membrana más adecuada. Los resultados muestran que la *permeabilidad* se encuentra en el rango de 51.83-42.64 (L/m<sup>2</sup>\*h\*bar) con una disminución de *turbidez* desde 3.21 hasta 0.08 NTU. La membrana con tamaño de poro de 10 kDa, presenta las mejores prestaciones en cuanto a permeabilidad y rechazo de coloides.

### INTRODUCCIÓN

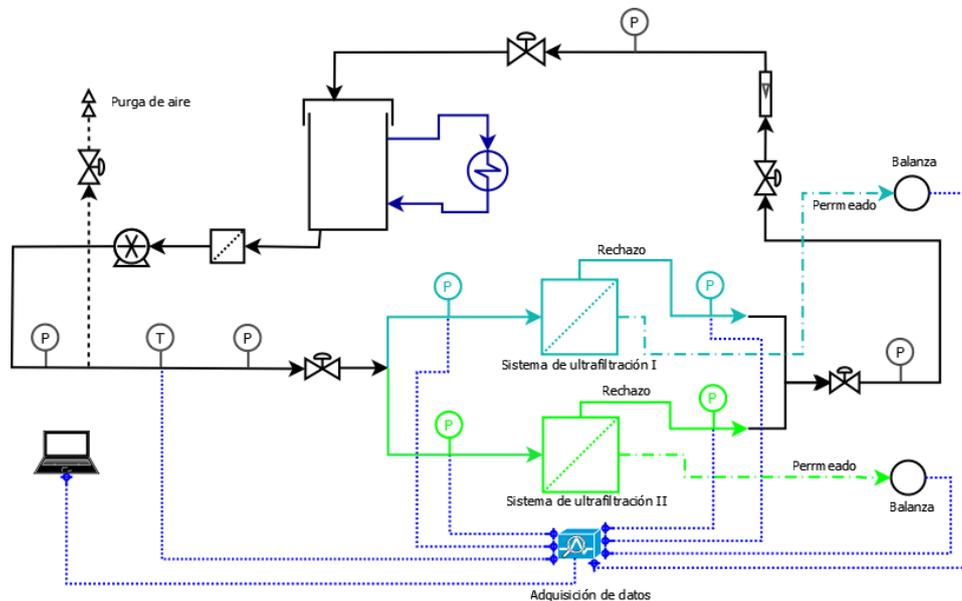
Las aguas residuales de la industria papelera contienen alta carga de materia orgánica biodegradable y elevado caudal. En el caso de efluentes de la fabricación de papel reciclado, los parámetros de calidad de agua se encuentran en los siguientes rangos: pH 6.2 - 7.8, DQO 3380 - 4930 mg/L; *Demanda Bioquímica de Oxígeno* (DBO<sub>5</sub>) 1650 - 2565 mg/L; *Sólidos Suspendidos Totales* (SST) 1900 - 3138 mg/L y la relación DBO<sub>5</sub>/DQO 0.49 - 0.52 [1]. La industria papelera dispone de depuradoras propias, pero dicha depuración de sus efluentes no alcanza los límites permisibles establecidos en la normativa vigente, por lo que deben ser conducidos a una EDAR Municipal, ocasionando problemas en las condiciones operativas de diseño. Asimismo, la creciente escasez del recurso hídrico, requiere de aplicación de tecnologías para la reutilización de los efluentes tratados, siendo que se evaluará la ultrafiltración (UF) como una opción para eliminar los coloides de los efluentes provenientes de un clarificador secundario. Esta técnica de separación por membrana, permite eliminar la

DQO con una eficiencia de 85 - 90% [2], virus, bacterias, macromoléculas con peso molecular menor a 100000 g/mol y rechazar coloides de tamaño entre 0.001 – 0.1  $\mu\text{m}$ .

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Planta piloto experimental

Con el fin de realizar los ensayos experimentales, se seleccionó una membrana de UF de la firma comercial *Synder Filtration* con cuatro *cut-off* diferentes: 100, 50, 30 y 10 kDa. Dichos ensayos se realizaron en una planta piloto de UF (ver Figura 1), que consta de un depósito de 10 litros, bomba de pistones 3CP1241 con variador de frecuencia que trabajó en un rango de presiones de 0.5 - 4 bar y hasta un caudal de 5 L/min, un módulo de membrana plana con dos celdas en paralelo de área efectiva de 154.8  $\text{cm}^2$ . Además, dispone de adquisición de datos mediante software LabVIEW, con registros adicionales de pesos, presiones y temperatura.



**Figura 1.** Diagrama detallado de un sistema de ultrafiltración (UF) en paralelo (con recirculación).

### Ensayos experimentales

Los ensayos experimentales se dividieron en dos etapas, en la primera se caracterizó cada membrana con agua osmotizada para determinar su permeabilidad y resistencia intrínseca en un intervalo de *presión trans-membrana (PTM)* de 2 a 0.5 Bar, compactando previamente cada membrana a una presión de 4 Bar durante al menos tres horas. En la segunda etapa, se realizaron ensayos con agua residual de una industria papelera de la Comunidad Valenciana (previamente filtrada a 5  $\mu\text{m}$ ), a fin de evaluar el comportamiento del *flux de permeado*, *Resistencia intrínseca de la membrana ( $R_m$ )* y *de la torta ( $R_t$ )*, seleccionándose la membrana más adecuada con respecto a la permeabilidad y rechazo de coloides.

### Análisis fisicoquímico de parámetros de calidad de agua y potencial z

En cada ensayo experimental, las muestras de efluente y permeado fueron analizadas determinando los siguientes parámetros de calidad: *pH*, *Temperatura*, *Conductividad Específica (CE)*, *Turbidez*, *Sólidos Sedimentables*, *SST*, *Amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)*, *Nitratos (NO<sub>3</sub>)* y *la DQO*, así como el *potencial Z*.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Permeabilidad y resistencia intrínseca de las membranas

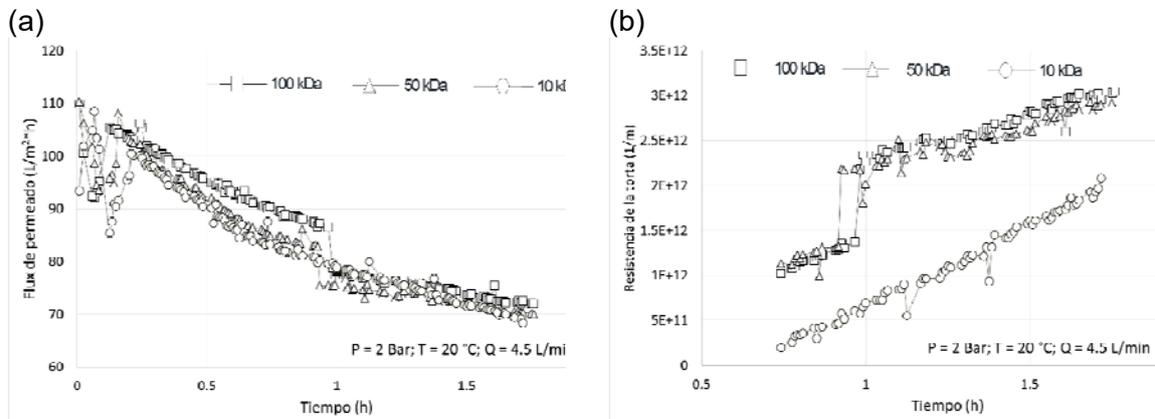
El procesamiento de datos permitió evaluar las condiciones de operación del módulo de membranas. Los niveles de permeabilidad (condiciones estables), fueron de: 51.83, 48.91, 47.99, 42.64 (L/m<sup>2</sup>\*h\*Bar) y la *R<sub>m</sub>*: 6.93, 7.35, 7.49 y 8,43\*10<sup>12</sup> (m<sup>-1</sup>), para los cut-off de 100, 50, 30 y 10 kDa respectivamente, calculada mediante la siguiente fórmula:

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu * R_m} \quad (1)$$

$J_p$  = Flux de permeado (L/m<sup>2</sup>\*min)  
 $\Delta P$  = Caída de presión a través de la membrana (Bar)  
 $\mu$  = Viscosidad absoluta (N\*seg/m<sup>2</sup>)  
 $R_m$  = Resistencia intrínseca de la membrana (m<sup>-1</sup>)

De acuerdo a los resultados obtenidos, y la cercanía entre permeados (50 kDa-30 kDa), se utilizó únicamente la membrana de 50 kDa para los siguientes ensayos.

### Eficiencia de membranas con efluentes de industria papelera



**Figura 2.** Se realizaron ensayos con efluentes del clarificador secundario de la industria papelera. (a) Variación del flux de permeado versus tiempo, (b) Comportamiento Resistencia de la torta (*R<sub>t</sub>*).

En la Figura 2a se puede observar la disminución del flux de permeado con el tiempo (ensuciamiento progresivo), siendo semejante el comportamiento en las tres membranas, observándose a partir de una hora la superposición entre las membranas de 50 y 10 kDa. Además, se calculó la *Resistencia de la torta (R<sub>t</sub>)*, presentando los resultados gráficos en la Figura 2b, observándose que presenta un comportamiento similar para las membranas de 100 y 50 kDa, mientras que para la membrana de 10 kDa los valores son inferiores.

## Análisis fisicoquímico y potencial z

En la Tabla 1, se puede observar notoriamente variaciones en la *Turbidez* (3.21-0.08 NTU) del 97.39% y en la concentración de la *DQO* (100.33-66 mg/L): 34.22%. La distribución de *potencial z*, se encuentra en el rango de -100 (mV) a 100 (mV) para la muestra clarificador secundario y alcanza valores en un rango cercano al punto isoeléctrico o cero después de UF con 10 kDa.

**Tabla 1.** Resultado del análisis fisicoquímico de parámetros de calidad de agua

Parámetro	Dep 1	P 100 kDa	P 50 kDa	P 10 kDa
Temperatura	26.30	18.07	19.77	19.17
pH	8.30	8.85	8.89	8.76
Conductividad Específica	4.20	3.00	3.00	4.00
Sólidos Sedimentables	<LD	<LD	<LD	<LD
Sólidos Suspendedos Totales				
Turbidez	3.21	0.08	0.11	0.08
Amonio	0.00	0.32		0.31
Nitratos	0.00	260.02		307.73
Demanda Química de Oxígeno	100.33	56.00	42.00	66.00

Unidades en mg/L, excepto Temperatura (°C), Conductividad Específica (mS/cm) y Turbidez NTU.  
<LD: Menor al límite de detección del método. Dep: efluente depuradora clarificador secundario. P: flux de permeado.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados del análisis fisicoquímico de parámetros de calidad de agua, se observa una notoria disminución en la *Turbidez* del 97.39% y *DQO* de 34.22%, y que el potencial Z alcanza un rango cercano al punto isoeléctrico o cero (10 kDa), comportamiento que se puede asociar a la eliminación de coloides.

Los resultados obtenidos, permiten establecer que la membrana de 10 kDa presenta condiciones de permeado estable con flux similar a un cut-off de 50kDa, elevada eficiencia en la eliminación de coloides (*Turbidez*), menor resistencia de torta y alta selectividad (tamaño de poro), por lo representa una alternativa viable para la UF del efluente de la industria papelera y posterior reutilización de las aguas.

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María José Corbatón, e Ing. M. Sc. José Luis Soler, investigadores del ISYRIM, a la Dra. Fernanda López y al Dr. Antonio Abad profesores de la UPV y Antonia Valor, Técnico Superior de laboratorio de la UPV.

## REFERENCIAS

- [1] Zwain, H.M., Hassan, S.R., Zaman, N.Q., Aziz, H.A., Dahlan, I., 2013. The start-up performance of modified anaerobic baffled reactor (MABR) for the treatment of recycled paper mill wastewater. J. Environ. Chem. Eng. 1, 61–64.
- [2] Zaidi A, Buisson H, Sourirajan S, Wood H. Ultra-and nano-filtration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in the pulp and paper industry. Water Sci Technol 1992; 25(10):263–76.

## **Reducción de sulfatos por osmosis inversa en aguas para consumo humano de la represa de Milluni fuente de abastecimiento en la ciudad de La Paz – Bolivia**

**Luis Hilarión Quispe Ticona <sup>(1)</sup>, Jaime Lora García <sup>(2)</sup>, Mayko Rannany S. Sousa <sup>(2)</sup>**

*(1) Empresa Pública Social de Agua y Saneamiento (EPSAS) La Paz-Bolivia; Universidad Católica Boliviana "San Pablo" Av. Las Américas No. 705, Villa Fátima  
email: luisquispe2012@gmail.com*

*(2)*

*(3) Instituto de Seguridad Industrial, Radio física y Medio Ambiente, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi – Alicante  
e-mail: jlora@iqn.upv.es*

### **RESUMEN**

La Planta de Tratamiento de Agua Potable Achachicala potabiliza aguas de origen superficial almacenadas en la represas de Milluni con un exceso de metales pesados y otros compuestos, entre los que destacan los sulfatos. Los metales son eliminados por tratamientos convencionales (floculación, sedimentación, filtración y desinfección), mientras que la concentración de sulfatos se mantiene constante a la salida del tratamiento, en ocasiones sobrepasando los límites recomendados de la reglamentación técnico-sanitaria española que establece como valor orientador de calidad 250 mg/l y según las guías para la calidad del agua potable de la Organización Mundial de la Salud (tercera edición) por lo general, considera que el deterioro del sabor es mínimo cuando la concentración es menor que 250 mg/l. El objeto del proyecto es reducir la concentración de sulfatos en el agua mediante osmosis inversa (OI), basada en un fenómeno físico relacionado con la eliminación de iones disueltos en una solución, mediante el paso de una membrana parcialmente permeable. Los resultados obtenidos a nivel experimental muestran la viabilidad de la OI para reducir la concentración de sulfatos del agua con valores de flux similares a los definidos por el fabricante de la membrana ESNA1 (Dow Chemical), con un rechazo prácticamente del 100%. Este hecho permite estimar la viabilidad económica del proceso a escala industrial.

### **INTRODUCCIÓN**

Existen muchas fuentes de agua dulce con exceso de sulfatos lo cuales no es posible su eliminación por tratamientos convencionales entonces es necesario recurrir a tratamientos no convencionales como procesos de evaporación que representa elevados costos de tratamiento por el elevado costo energético. Lo que ofrecemos es poder eliminar los sulfatos por proceso de osmosis inversa ya que es una técnica de fácil operación.

La ósmosis es el flujo del solvente (agua) de una solución diluida a la concentrada por difusión simple a través de una membrana semipermeable sin gasto de energía.

Si utilizamos una presión superior a la presión osmótica, un efecto contrario a la ósmosis se logra, al presionar fluidos a través de la membrana y sólo las moléculas de menor peso pasan del otro lado. Los sólidos disueltos totales al generar esta presión quedan retenidos en la membrana y sólo pasa el agua, a esto se le llama ósmosis inversa.

La membrana de osmosis inversa es una película delgada de poliamida (formado sobre una capa base de polisulfona) que es un material de gran resistencia química, las membranas deben ser capaces de:

- Aguantar altas presiones de funcionamiento > 30 bar
- Resiste alteraciones extremas en el pH (2 a 12).
- Puede ser expuesto a aguas de alimentación de alta temperatura, <40 °C.
- Resistente a todos los microorganismos

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Materiales y Métodos

#### Selección de la membrana

Para los ensayos de OI se utilizó un elemento de membrana ESNA1-2540 de DOW Chemical con las siguientes características técnicas: caudal = 2,4 m<sup>3</sup>/d, área = 2,37 m<sup>2</sup>;  $J_w = 42,21$  L/m<sup>2</sup>h; presión aplicada = 10,30 bares; temperatura máxima 445 °C.

Los ensayos se llevaron a cabo en una planta piloto (ver figura 1) que consta de un tanque de 100 litros, una bomba de pistones CAT PUMPS 1221, una válvula de regulación de presión y un variador de frecuencia.



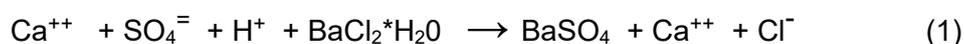
Figura 1. Planta piloto de osmosis inversa

#### Tipos de ensayos

Para caracterizar la membrana se utilizó ozonizada (<3 µs/cm), con variaciones de presión de 5 a 15 bares y flujo de agua concentrada de 6 l/min, mientras para los ensayos de eliminación de sulfatos se utilizó una disolución modelo de 800 mg/l de sulfatos y mismo rango de presión y flujo.

#### Técnicas analíticas

Para la determinación de sulfatos presentes en el agua se puso a punto un método espectrofotómetro a 420 nm de longitud de onda, basado en la precipitación del ión sulfato con cloruro de bario en un medio ácido de acuerdo a la siguiente fórmula:



Se requiere de un solvente acondicionador, que contiene glicerina y alcohol, para modificar la viscosidad de la muestra y así permitir que el precipitado de BaSO<sub>4</sub> se mantenga en suspensión, produciendo valores de turbidez estables

### Otras determinaciones

Su midió también la conductividad con un equipo GLP 31 con compensador de temperatura, para validar los resultados, puesto que el único ion presente en altas concentraciones es el sulfato.

### Modelo Matemático

En todos los conjuntos de experimentos, el permeado se recicla con el fin de mantener la concentración de la solución de alimentación constante. El flujo de agua a través de la membrana  $J_w$  se estimó por la siguiente ecuación:

$$J_w = K \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2)$$

Donde  $J_w$  es el flujo de agua,  $K$  es la permeabilidad,  $\Delta P$  es la diferencia de presión a través de la membrana, y  $\Delta \pi$  es la presión osmótica.

La presión osmótica es determinada a través de la ecuación modificada de Van't Hoff .

$$\pi = N_{\text{ion}} R_g T C \quad (3)$$

El rendimiento en términos de rechazo de un sistema de ósmosis inversa puede ser determinada mediante el índice de recuperación es un indicador importante del desempeño OI. La recuperación de una membrana o de un sistema general de OI, puede ser calculado por:

$$R_w = \frac{Q_p}{Q_f} \quad (4)$$

Donde  $Q_p$  es la tasa de flujo volumétrico de permeado y  $Q_f$  es la tasa de flujo volumétrico de alimentación.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

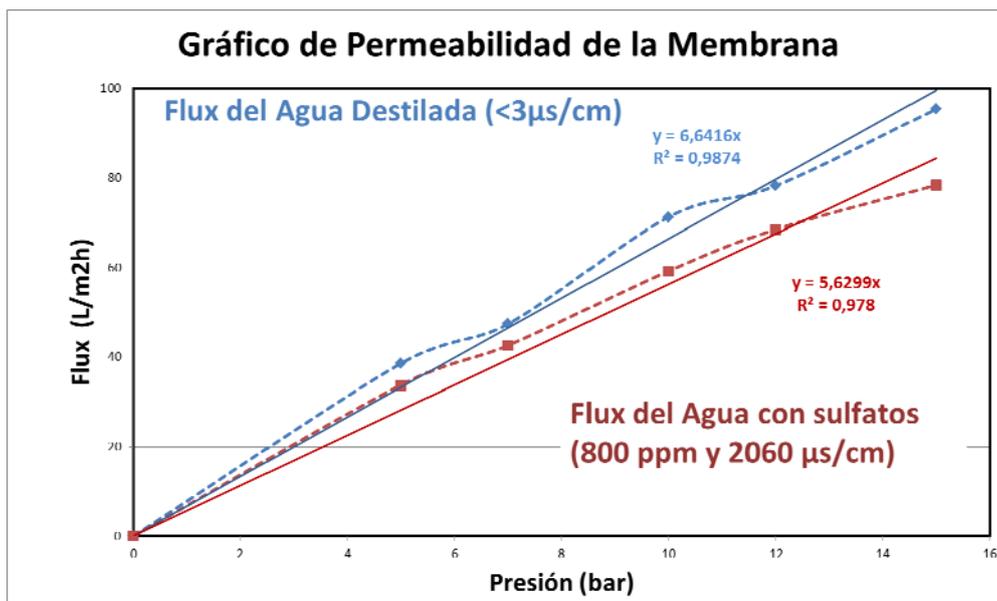


Figura 2. La caracterización de la membrana con agua destilada y agua modelo con concentraciones elevadas de sulfatos (800 ppm)

Existe variación según el gráfico de permeabilidad de la membrana debido a que existe resistencia de la membrana al agua con sulfatos, lo cual es lógico debido a que estos compuestos están quedándose retenidos en la capa activa de la membrana y aumentando la presión osmótica por lo tanto el flux es menor.

Los resultados de las determinaciones físico químicas (conductividad y concentración de sulfatos) antes y después del proceso en la planta piloto de osmosis inversa demuestran la remoción total del contaminante específico según se demuestra en las tabla 1 y tabla 2 índice de rechazo.

**Tabla 1. Remoción de Sulfatos**

Presión bar	Sulfatos Permeado mg/l	Sulfatos Concentrado mg/l	Índice de Rechazo (%)
15	0,76	857	99,9
12	0,38	795	100,0
10	0,38	786	100,0
7	0,38	767	100,0
5	0,38	757	100,0
			<b>99,9</b>
Sulfatos de la muestra problema mg/l		806	

**Tabla 2. Remoción de Conductividad**

Presión bar	Conductividad Permeado $\mu\text{s/cm}$	Conductividad Concentrado $\mu\text{s/cm}$	Índice de Rechazo (%)
15	8,04	2890	99,6
12	7,11	2840	99,7
10	7,23	2740	99,6
7	8,41	2530	99,6
5	8,74	2480	99,6
			<b>99,6</b>
Conductividad de la muestra problema $\mu\text{s/cm}$		2060	

Según la Tabla 1, el proceso de OI rechaza el 100 % de los iones sulfatos con variaciones de presión desde 5 a 15 bares y flujo de rechazo constante a 6 l/min. Para validar estos resultados se trabajó también con valores de conductividad en las mismas muestras según la Tabla 2, demostrando de esta forma la efectividad del proceso de osmosis inversa en la eliminación de sulfatos

## CONCLUSIONES

El método de Osmosis Inversa para eliminar sulfatos es adecuado y eficiente ya que se logra eliminar prácticamente el 100 % de todos los solutos.

Dada la excelente calidad del agua obtenida no sería necesario tratar toda el agua de abastecimiento. La solución de diseño plantearía la mezcla ajustada con el permeado obtenido.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos a la Universitat Politècnica de València por el acceso a sus laboratorios y manejo de los equipos necesarios que permitieron realizar este trabajo de investigación y al IV Congreso I+D+i Campus de Alcoi, Creando Sinergias por permitirnos participar demostrando que el trabajo específico 29 es efectivo, dando por cumplido el objeto de este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] Mark Wilf et al. The Guidebook to Membrane Desalination Technology. ISBN 0-86689-065-3 Balaban Desalination Publications. L' Aquila haly (2007)
- [2] J. Lora. El agua y la tecnología de membranas. Conferencia en Master de Tecnología del agua UPV. Alcoi (2016)
- [3] Fichas técnicas de las membranas de osmosis inversa dowchemical (2015)
- [4] Guías para la calidad de agua potable, tercera edición OMS Ginebra (2004)
- [5] Estándar Métodos edición 22, Joint Editorial Board (2012)
- [6] Guidelines for Drinking-water Quality, FOURTH EDITION World Health Organization (2011)

## Estudio del efecto de la ozonización en la reducción de la producción de fangos en un reactor SBR y su influencia en el rendimiento del proceso de depuración de aguas residuales.

M.R. Angulo Reyes <sup>(1)</sup>, M.F. López Pérez <sup>(2)</sup>, A. Valor Rizo <sup>(2)</sup>

(1) *Departamento de Ingenierías y Ciencias Exactas Universidad Católica Boliviana "San Pablo" Regional Tarija Calle Colón entre Bolívar e Ingavi, Zona Central, Tarija-Bolivia*  
email: rosvalvaangulo@ucbtja.edu.bo

(2) *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

La inadecuada gestión de las aguas residuales en Bolivia, específicamente en la ciudad de Tarija, ocasiona que los fangos formados como subproducto de la depuración sean fuente de contaminación ambiental y amenaza a la salud de las personas. Esto lleva a buscar metodologías que reduzcan la producción de fangos, en lugar de tratarlos una vez generados, manteniendo la eficiencia del proceso.

Se plantea en este trabajo, el estudio del efecto de la ozonización del agua residual durante el proceso de depuración, para la reducción de la producción de fangos y su influencia en el rendimiento del mismo, empleando un reactor SBR.

### INTRODUCCIÓN

En la Unión Europea (UE), paralelamente al aumento de la cobertura de saneamiento y consecuente incrementado de la producción de fangos, se han endurecido las restricciones legales sobre el destino que pueden tener estos fangos [1], lo que ha incrementado exponencialmente los costes de tratamiento, pudiendo representar hasta el 50% del coste total de operación de una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) [2]. Esto ha impulsado la investigación y desarrollo de tecnologías que permitan minimizar la producción de fangos *in situ* en lugar de tratarlos posteriormente, estas tecnologías incluyen tanto métodos físicos, químicos como biológicos [3].

Referencias de varios estudios de reducción de fangos por métodos oxidativos, tanto con ozono como con dióxido de cloro como oxidantes [4,6,7] que muestran resultados sobre la reducción de fangos con valores que van desde el 20%, hasta el 70% [3] dan buenas perspectivas de continuar en esa línea de investigación.

En este trabajo se presentan los resultados, a escala de laboratorio, de aplicar ozonización a una fracción de los fangos generados en un reactor SBR, con el objetivo de reducir la producción excedentaria de fangos y evaluar cómo se modifica el rendimiento del proceso de depuración.

### MATERIALES Y MÉTODOS.

#### Condiciones de Operación.

Se trabajó en un reactor SBR con un volumen de líquido de 4 litros. El reactor SBR trabajó en ciclos de 8 horas (3 ciclos/día). Los fangos provenientes de una depuradora local fueron aclimatados a la alimentación por un periodo de 2 semanas previas a los ensayos. Se empleó para la alimentación agua residual artificial. La alimentación se fijó en promedio en 550 mgO<sub>2</sub>/L DQO.

### Análisis Físicoquímicos.

De cada muestra se midió antes y después de la ozonización: sólidos suspendidos totales (SST), nitrógeno amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), pH, conductividad. Además, se midió la DQO al inicio y final de cada ciclo ozonizado.

### Ensayos de Ozonización.

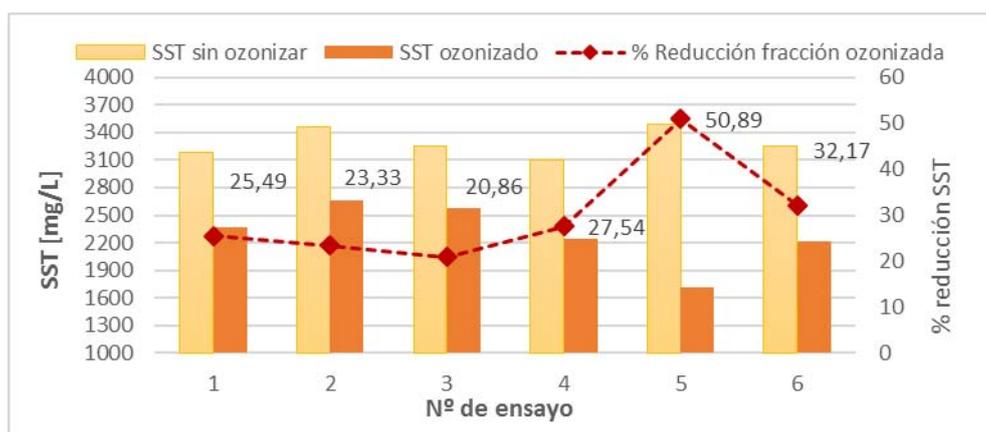
Para ozonizar se empleó un generador de ozono, marca Anze, el equipo se reguló a una relación  $\text{O}_2/\text{O}_3$  de 2.5 L/min. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía como óptimo [4,5] se ensayó una concentración de ozono de 0,05g  $\text{O}_3/\text{g}$  SST.

El ozono se burbujeo directamente al licor de mezcla, dentro de un reactor tubular. Se ozonizó por lotes, aproximadamente el 20% del volumen del fango en el biorreactor, al inicio de la fase anóxica, se fijó el tiempo de contacto de acuerdo a la concentración de SST. Una vez transcurrido este tiempo, los fangos fueron inmediatamente devueltos al reactor SBR.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Reducción de Fangos.

Se midió los SST en la alícuota del licor de mezcla a ozonizar antes y después del tratamiento, determinando una reducción promedio de SST del 30,04%, con un máximo de 50,89 % durante el quinto tratamiento y un mínimo de 20,86% (figura 1).

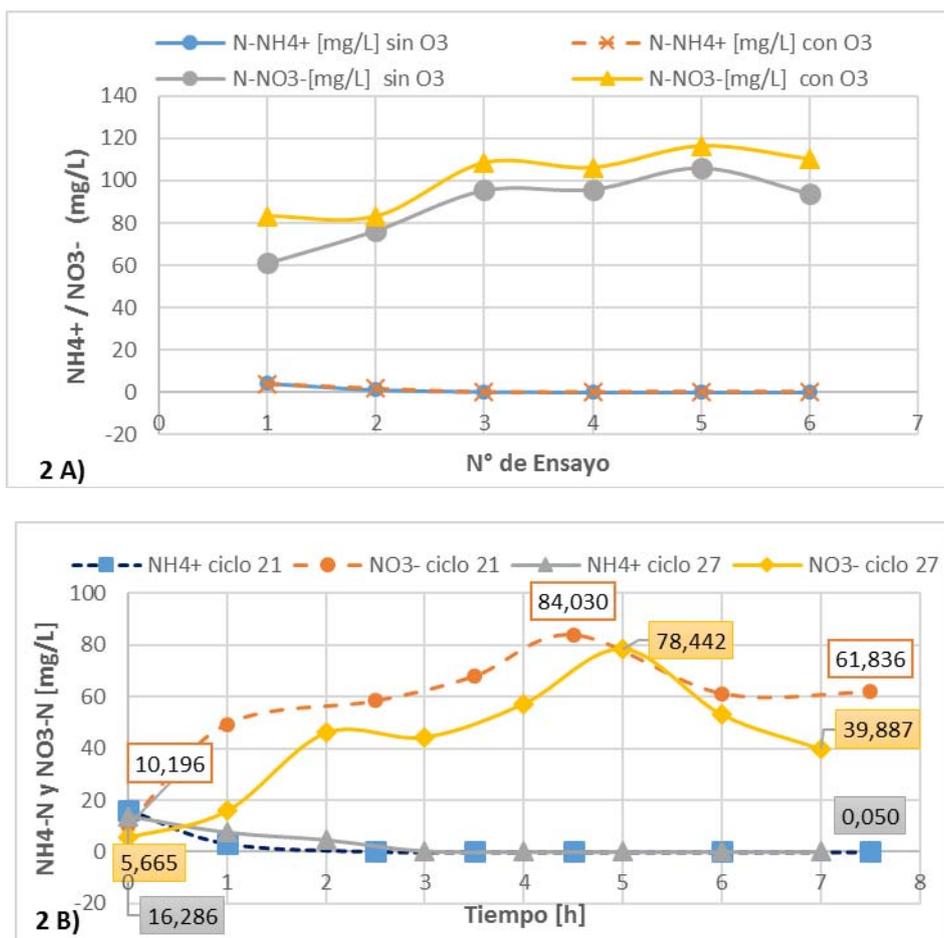


**Figura 1.** Comparación de la cantidad de SST en el licor de mezcla antes y después de la ozonización y porcentaje de reducción en la fracción ozonizada.

La disminución en los SST en el fango ozonizado no se ha reflejado en la misma proporción en la cantidad de fangos obtenidos al final del cultivo, siendo el promedio de reducción de SST del 18,66 % algo inferior a lo indicado en la bibliografía de entre el 25 y hasta el 50% en ensayos a largo plazo. [4,5]

### Efecto Sobre el Proceso de Nitrificación.

Se ha reportado incrementos en la desnitrificación que ocurre en reactores SBR tras la ozonización [6], pero en este trabajo no se evidenció este hecho. La concentración de nitratos aumentó en todos los casos, en promedio en un 13,2% en el licor de mezcla ozonizado, respecto a la misma muestra antes de ozonizar (figura 2A). Acerca de la concentración de nitrógeno amoniacal, ésta se incrementó en más del 100% después de la ozonización.



**Figura 2** A) concentración de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  antes y después de la ozonización. B) Evolución de las concentraciones de nitrato y amoníaco en una muestra control vs. la concentración en una muestra ozonizada.

Sin embargo, como se puede apreciar en la figura 2 B, a pesar de su incremento, el comportamiento de la oxidación del nitrógeno amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ) no se modificó radicalmente entre la muestra ozonizada y la sin ozonizar. Al contrario del comportamiento de la nitrificación, que como se ve comparando las curvas anteriores, en la muestra sin ozonizar (línea segmentada) al finalizar la fase anóxica se aprecia un descenso en la concentración de  $\text{NO}_3^-$  congruente con el proceso de desnitrificación que debe llevarse a cabo en esa etapa, proceso que no es apreciable en la muestra ozonizada. Estos resultados difieren de otras investigaciones a largo plazo, que afirman que la ozonización mejora la desnitrificación [7], la causa probablemente esté en la disminución del número de bacterias desnitrificantes viables, por el tratamiento con ozono. Hay varios factores que pueden modificar el efecto de la ozonización sobre las bacterias heterótrofas: el tamaño del floculo, la edad del fango, la ecología de los fangos, etc.

### Efecto sobre la remoción de la DQO

La disminución de los SST no afectó apreciablemente el rendimiento del proceso de depuración, el rendimiento bajó inicialmente a cerca del 80% pero conforme se fueron adaptando las bacterias, el porcentaje de remoción fue subiendo hasta casi alcanzar el promedio de 98,14% anterior a la ozonización.

## CONCLUSIONES

La ozonización de una fracción del licor de mezcla en un reactor SBR, no afectó el rendimiento del proceso, manteniéndose el promedio de remoción de DQO por encima del 90%.

No se verificó incremento en el proceso de desnitrificación reportado en estudios a largo plazo, por el contrario, hay un incremento en la concentración de  $\text{NO}_3^-$  a la salida del proceso lo que, en el caso de considerar el reúso de las aguas tratadas, este parámetro debe ser evaluado cuidadosamente.

Se verificó una reducción promedio de la producción de fangos del 18,66 % de SST algo inferior a lo reportado en la bibliografía en ensayos a largo plazo.

Se recomienda prolongar el estudio para verificar las tendencias mostradas en los resultados alcanzados en la disminución de DQO y SST, además de poder así estudiar el comportamiento de las bacterias desnitrificantes.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Laboratorio de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoy y al personal responsable del mismo, por permitir utilizar sus instalaciones y equipos para este estudio, así como por la colaboración brindada para la realización de los ensayos.

## REFERENCIAS

- [1] Directiva N° 86/278/CEE. Directiva del Consejo de 12 de junio de 1986. Documento en línea. Disponible en: <http://goo.gl/9PgQqp>. Fecha de consulta 10 de julio de 2016.
- [2] Davis R. D., Hall J. E. Production, treatment and disposal of wastewater sludge in Europe from a UK perspective. *Eur Water Pollut Control* 1997;7(2):9–17.
- [3] Foladori P., Andreottola G., Ziglio G. *Sludge Reduction Technologies in Wastewater Treatment Plants*. IWA Publishing, (2010).
- [4] Chua, L., Yanb, S., Xingb, X. H., Sunc X., Jurcic, B. Progress and perspectives of sludge ozonation as a powerful pretreatment method for minimization of excess sludge production. *Water Res.* vol. 43 1811 – 1822. (2009)
- [5] Boehler, M., Siegrist, H. Partial ozonation of activated sludge to reduce excess sludge, improve denitrification and control scumming and bulking. *Water Sci. Technol.* 49 (10), 541–49. (2004)
- [6] Dytczaka, M. A.; Londryb, Kathleen L.; Siegristc, H.; Oleszkiewicz; J. A. Ozonation reduces sludge production and improves denitrification. *Water Res.*, 41. 543 – 550 (2007)
- [7] Hassani A. H., Nejaei A. and Torabian A. Excess Sludge Minimization in Conventional Activated Sludge Pilot Plant by Three Chemical Matters. *Int. J. Environ. Res.*, 5(4):981-988, Autumn 2011 ISSN: 1735-6865

## Influencia de la Microestructura de Agregados Granulares Ligeros en el Comportamiento Acústico

R. Maderuelo-Sanz<sup>(1)</sup>, A. Nadal-Gisbert<sup>(2)</sup>, J.E. Crespo-Amorós<sup>(2)</sup>, J.M. Barrigón-Morillas<sup>(3)</sup>, F. Parres-García<sup>(2)</sup>, E. Juliá-Sanchis<sup>(2)</sup>, L.M. Pérez-Pérez<sup>(2)</sup>

(1) Instituto Tecnológico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcción, INTROMAC. Campus Universidad de Extremadura, 10071, Cáceres, España.

e-mail: rmaderuelo@intromac.com

(2) Universitat Politècnica de València, Campus d'Alcoi, Plaza de Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 – Alcoi, España.

(3) Departamento de Física Aplicada. Escuela Politécnica, Universidad de Extremadura, 1003, Cáceres, España.

### RESUMEN

En este trabajo se investiga el comportamiento acústico de materiales granulares ligeros fabricados con perlita, arlita y vermiculita con resina de poliuretano. Estos materiales pueden ayudar a controlar el ruido sustituyendo a otros materiales que carecen de suficiente resistencia estructural requiriendo protecciones que suponen un sobrecoste. Las ventajas de usar estos materiales compuestos en aplicaciones acústicas, como barreras acústicas, vienen de combinar ligereza con resistencia, estabilidad química y bajo coste. Además, estos materiales resisten mejor en ambientes agresivos que los clásicamente utilizados, como las lanas de roca. Las propiedades acústicas se han obtenido a partir de la normativa ISO 10534-2: 1998. Se ha estudiado su microestructura a partir de propiedades como porosidad, tortuosidad y resistencia al flujo, estudiando su influencia con el comportamiento acústico a partir del coeficiente de absorción acústica y de la impedancia acústica.

### INTRODUCCIÓN

La contaminación acústica se ha convertido en un problema que necesita soluciones inmediatas. La mejora en la calidad de vida y el continuado crecimiento de la población agrava este problema que tiene una influencia directa en la salud [1, 2]. Son muchos los productos comerciales que ayudan a minimizar estos problemas. Suelen ser productos espumados o basados en fibras naturales. Sin embargo, estos productos carecen de suficiente resistencia estructural y requieren la aplicación de elementos de protección contra ambientes agresivos [3].

En recientes trabajos, los materiales granulares se han estudiado para diferentes aplicaciones acústicas debido a sus propiedades para la absorción y para el aislamiento acústico. Este tipo de materiales, combinados con resinas de poliuretanos o de epoxy, adquieren un considerable grado de resistencia y de durabilidad con un alto valor de absorción acústica [4 – 7]. Algunos de estos materiales son triturados de neumático [8, 9], partículas de sílex [10], cáñamo [11] y arcillas expandidas [12]. Asdrubali y Horoshenkov caracterizaron experimentalmente el comportamiento acústico de mezclas de gránulos de arcillas expandidas, demostrando que la porosidad tiene una influencia importante. Vasina *et aliter* estudiaron las propiedades acústicas de arcillas expandidas granulares usando aglutinantes cementantes con una

dimensión del agregado por debajo de 3,5 mm, presentando un buen comportamiento acústico. Bartolini *et al* estudiaron compuestos de arcilla expandida y epoxy con una concentración del 10% de aglutinante, demostrando un buen comportamiento acústico y una alta resistencia mecánica.

En este trabajo **la perlita, la arlita y la vermiculita** (Fig. 1) se han caracterizado para mostrar su comportamiento acústico. La **perlita** es una roca de origen volcánico con estructura amorfa y con un alto volumen de agua en su interior. Su densidad se encuentra en el rango de 30 a 150 kg/m<sup>3</sup>. La perlita se usa en áreas como materiales de construcción, agricultura, industria médica y química. La arlita expandida se usa en construcciones de hormigón aligerado. Ray *et al* investigaron la utilización de residuo fino de perlita como alternativa a algunos materiales cementantes. Comparada con otros materiales como la vermiculita, la arcilla expandida, el esquisto, la piedra pómez o la lana mineral, una importante ventaja es su coste.

Por otra parte, la **arlita** es un agregado ligero comercial en España. Su composición básica consiste en silicatos de aluminio hidratados. Su densidad oscila de 325 a 750 kg/m<sup>3</sup>. Existen distintas variedades de arlita aptas para diferentes aplicaciones: aislamiento, aplicaciones geotécnicas, jardinería, estructuras ligeras prefabricadas, losas de hormigón y morteros refractarios, entre otras.

Otro material es la **vermiculita**, estando formada por una mezcla de aluminio, magnesio y silicatos de hierro en forma de estructura laminar. Su densidad oscila de 60 a 130 kg/m<sup>3</sup>. La vermiculita ha sido objeto de investigación debido a sus notables propiedades físicas y químicas como su baja conductividad térmica, comportamiento refractario y su gran capacidad de intercambiar cationes. Estas propiedades hacen de la vermiculita un material apto para distintas aplicaciones industriales.



**Figura 1.** Izquierda: Arlita. Centro: Perlita. Derecha: Vermiculita.

Por tanto, el objetivo de este trabajo se centra en el estudio de la microestructura de estos tres materiales, mezclados con distintas concentraciones de resina de poliuretano relacionando la influencia de sus propiedades físicas con su comportamiento acústico.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Propiedades no acústicas: Porosidad, Tortuosidad y Resistividad al Flujo

Se define **porosidad**,  $\Omega$ , como la relación entre el volumen de aire dentro de la muestra, y el volumen total:

$$\Omega = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_s} \quad (1)$$

donde  $\rho_m$  es la densidad aparente de la muestra y  $\rho_s$  es la densidad del material granulado.

Por su parte, la **tortuosidad**,  $q$ , es un parámetro estructural adimensional que muestra la influencia de la estructura interna en la velocidad del flujo a través del material. Depende sólo de la geometría de los poros y se ha medido con el método de Brown.

Siendo  $\rho_c$  y  $\rho_f$  las resistividades del material saturado y del fluido, respectivamente. La tortuosidad viene dada por la expresión:

$$q = \Omega \cdot \frac{\rho_c}{\rho_f} \quad (2)$$

Donde  $\Omega$ , es la porosidad de la muestra.

Por su parte, la resistividad al flujo,  $\sigma$ , es una de las características más importantes y depende de la porosidad del material y del tamaño del poro. En este trabajo, se ha determinado con la expresión:

$$\sigma = \frac{9\mu(1-\Omega)}{2r_b^2\Omega^2} \frac{5(1-\Omega)}{5-9\Theta^{1/3}+5\Theta-\Theta^2} \quad (3)$$

donde  $\Theta=0.675(1-\Omega)$  y  $\mu$  es la viscosidad dinámica del aire ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

### Propiedades acústicas

Para evaluar las propiedades acústicas de las muestras (la impedancia superficial y el coeficiente de absorción acústica), se ha utilizado la técnica del tubo de impedancia acústica en el rango de frecuencias de 100 a 5000 Hz.

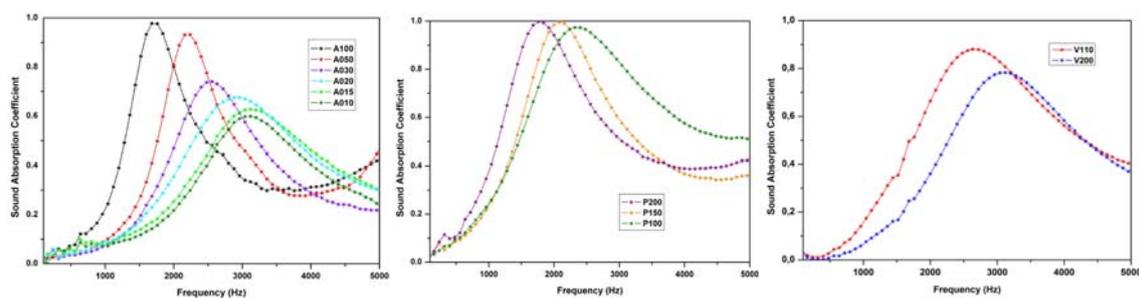
## RESULTADOS

La Tabla 1 muestra los valores obtenidos de las propiedades no acústicas.

**Tabla 1.** Propiedades físicas y no acústicas de las muestras.

Muestra	Tamaño de partícula (mm)	Porosidad	Tortuosidad	Resistividad al flujo ( $\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Espesor (mm)	Concentración del aglutinante (%)
A100	3 – 4	0,697	1,738	1409	22,1	100
A050	3 – 4	0,706	1,687	1371	22,1	50
A030	3 – 4	0,714	1,545	1338	21,8	30
A020	3 – 4	0,751	1,475	1189	21,4	20
A015	3 – 4	0,783	1,404	1062	22,4	15
A010	3 – 4	0,786	1,364	1050	21,4	10
P200	2 – 3	0,765	1,834	1770	21,0	200
P150	2 – 3	0,777	1,665	1697	21,4	150
P100	2 – 3	0,785	1,542	1647	21,2	100
V110	0,5 - 3	0,862	1,774	1168	20,8	110
V200	0,5 - 3	0,837	1,864	1326	20,1	200

Las siguientes gráficas (Fig. 2) muestran el coeficiente de absorción acústica para las distintas muestras de arlita, perlita y vermiculita.



**Figura 2.** Coeficiente de absorción acústica de las muestras: a) Arlita, b) Perlita, c) Vermiculita.

## CONCLUSIONES

Los resultados muestran que es posible conseguir un buen comportamiento acústico a ciertas frecuencias en este tipo de materiales. Es posible controlar las frecuencias en las que se quiere conseguir unas determinadas características de acondicionamiento acústico dependiendo de la concentración de aglutinante que se utilice. En este caso, el aglutinante es una resina de poliuretano (KEFREN 572), que proporciona suficiente elasticidad para favorecer la disipación de la energía acústica en el interior de la estructura porosa.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración de PERLINDUSTRIA S.L. (Vallirana, España).

## REFERENCIAS

- [1] Barrigón, J.M., Gómez V., Rey, G., Vílchez-Gómez, R. J. *Acoust. Soc. Am.* 128, 86-92 (2010).
- [2] Murphy, E., King, E.A. *Appl. Acoust.* 72, 487-494 (2011).
- [3] Vasina, M., Hughes, D.C., Horoshenkov, K.V., Lapcík Jr, L. *Appl. Acoust.* 67, 787-796 (2006).
- [4] Benkreira, H., Khan, A., Horoshenkov, K.V. *Chem. Eng. Sci.* 66, 4517-4171 (2011).
- [5] Neithalath, N., Weiss, J., Olek, J. *Cem. Concr. Compos.* 26, 359-70 (2004).
- [6] Shebl, S.S., Seddeq, H.S., Aglan, H.A. *Constr. Build. Mater.* 25, 3903-3908 (2011).
- [7] Kim, H.K., Lee, H.K. *J. Sound. Vibration.* 329, 866-879 (2010).
- [8] Pfretzschner, J., Rodríguez, R.M. *Polym. Test.* 18, 81-92 (1999).
- [9] Horoshenkov, K.V., Swift, P. *Appl. Acoust.* 62, 665-690 (2001).
- [10] Horoshenkov, K.V., Swift, P. *J. Acoust. Soc. Am.* 110, 2371-2378 (2001).
- [11] Glé, P., Gourdon, E., Arnaud, L. *Appl. Acoust.* 72, 249-259 (2011).
- [12] Bartolini, R., Filippozzi, S., Princi, E., Schenone, C., Vicini, S. *Clay. Sci.* 48, 460-465 (2010).

## Variaciones de resistencia en laminados biodegradables

**J. Fontoba Ferrándiz, J. E. Crespo, F. Parres García, A.V. Nadal Gisbert**  
*Grupo de Investigación en Caracterización y Aplicaciones de Ecomateriales (GICAE),  
Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales  
Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy, (Alicante)  
e-mail: jorge.fontoba.ferrandiz@gmail.com*

### RESUMEN

La búsqueda de alternativas a los materiales tradicionales empleados en la absorción acústica, lleva a la realización de diversas investigaciones para la obtención de placas de biocomposites por infusión de resinas biodegradables y fibras de refuerzo /o tejidos de naturaleza lignocelulósicos de origen natura con el objetivo que estos materiales sean más amigables y respetuosos con el medio ambiente. Una vez concluido el proceso de infusión, se realizará el estudio de la caracterización mecánica concretamente la resistencia máxima a la tracción de los distintos biocomposites con el fin de analizar su comportamiento. Y a posteriori realizar un estudio comparativo con los composites tradicionales (fibra de vidrio y resina de poliéster).

### INTRODUCCIÓN

El mercado de productos naturales ha establecido en las últimas décadas la aplicación de procedimientos amigables y respetuosos con el medio ambiente, lo que ha originado el incremento de las normas de calidad y la optimización de los estudios en laboratorios. Se han dedicado años de investigación en la obtención de biocomposites reforzados con fibras lignocelulósicas naturales, estos estudios conllevan al conocimiento de las propiedades de los materiales y de las técnicas industriales para satisfacer las necesidades de las aplicaciones a las que se van a destinar [1].

En los últimos años se ha producido un crecimiento rápido en el uso de los materiales reforzados con fibras sintéticas en la mayoría de los sectores industriales. Este crecimiento se ha debido a que sus propiedades y costes de producción les han permitido reemplazar a los materiales tradicionales como los metales en un gran número de aplicaciones. Las fibras naturales como refuerzo en composites de matriz polimérica han recibido una gran atención en las últimas décadas debido a propiedades como su baja dureza; la cual minimiza el nivel de desgaste en los equipos de procesado, por su costo competitivo, baja densidad, por tener buenas propiedades mecánicas específicas, a actuar como aislantes térmicos y acústicos, a su biodegradabilidad y renovabilidad. Debido a sus elevadas propiedades mecánicas y bajo peso, en aplicaciones como el transporte, suponen un ahorro de energía y de mayor rendimiento. Pero debido a una prohibición en los países de la Unión Europea en el vertido de materiales compuestos basados en polímeros y refuerzos de fibra de vidrio. Las industrias fabricantes de materiales compuestos, han tenido que buscar nuevas alternativas de materiales con prestaciones similares a los existentes, y en este sentido las fibras naturales se han convertido en un sector en desarrollo.

Sin embargo, la disponibilidad de muchas de las fibras naturales se encuentra limitadas, debido a que sus precios sufren fuertes oscilaciones, dependiendo este de

los métodos específicos de tratamiento y preparación. Estos aspectos limitan en gran medida la sustitución de las fibras de vidrio por las fibras naturales. También hay que considerar que el promedio de las propiedades físicas de los composites con fibras naturales, es muy inferior al de los materiales compuestos convencionales con refuerzos de fibras de vidrio, lo que obliga a evaluar una pérdida de propiedades mecánicas frente a los problemas de reciclado y deposición de residuos plásticos.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

Los materiales utilizados son principalmente las fibras naturales y él de origen reciclado, como es el manto de residuo de fibra textil. El componente que realiza la función de matriz es la resina biodegradable, de marca comercial "Entropy Resins" [2], este material termoestable está formado por dos partes, en proporción 100:47, que al mezclarse generan una reacción exotérmica que produce el endurecimiento de la resina, a continuación, se presentan algunos datos de interés.

**Tabla 7.** Fibras Naturales utilizadas.

Tipo de Fibras	Gramaje	Nº de capas	Forma de tejido	Espesor individual
Yute	570 g/m <sup>2</sup>	6	Tafetán (0-90)	0,75 mm
Lino biaxial	670 g/m <sup>2</sup>	6	Biaxial (+/-45)	0,8 mm
Residuo textil borra	415 g/m <sup>2</sup>	5	Manta Textil	1,5 mm
Coco	2516 g/m <sup>2</sup>	1	Unidireccional	6,5 mm.
Cáñamo	2245 g/m <sup>2</sup>	1	Fieltro	5 mm

En la Tabla 2 se realiza una recopilación de las propiedades mecánicas de las fibras y/o tejidos ensayados.

**Tabla 2.** Propiedades mecánicas de las fibras.

Fibra	Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)
Yute	1,3	393 – 773	26.500
Coco	1,2	175 – 220	4.000 – 6.000
Lino	1,5	345 – 1035	27.600
Cáñamo	1,4	690	1.600

**Tabla 3.** Resina Biodegradable

Características	
Denominación comercial	SUPERSAP CLR
Viscosidad @ 25°C (cPs)	2000-4000
Densidad (kg/lit)	1.0
Tiempo de gelificación @ 25°C (min)	20

Una vez fabricadas las placas de biocomposite, se realizar mediante la máquina universal de tracción Ibertest el ensayo de tracción. Las dimensiones de las probetas que se utilizan para estos ensayos tendrán un dimensionado de 20 mm x 100 mm. Con un espesor medio próximo a los 5 mm. El número de probetas a ensayar será de diez. La Normativa aplicada al ensayo es la UNE EN ISO 527:2010.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez fabricadas las placas de biocomposites, hemos obtenido la relación en porcentaje de fibra y matriz teniendo en cuenta el peso de la placa y sus dimensiones. En la Tabla 4, se pueden observar los valores obtenidos.

**Tabla 4.** Características de las placas de biocomposites

Resultado características de las placas de biocomposites					
Biocomposite	Peso final (kg)	Espesor final placa (mm)	Porcentaje peso fibra (%)	Porcentaje peso matriz (%)	Relación de peso Resina/Fibra
Yute	2,39	5,1	44	56	1,5
Lino biaxial	2,39	4,62	51	49	1,5
Materia textil disuelta borra	2,3	5,1	27	73	2,5
Coco	3,58	8,14	22	78	3,5
Cáñamo	2.03	4,24	32	68	3,5

Respecto al ensayo de resistencia máxima a la tracción los resultados obtenidos se ponen de manifiesto en la Tabla 5. Como se puede comprobar, el comportamiento del biocomposite de Lino biaxial es que presenta un valor mayor a la resistencia máxima a la tracción.

**Tabla 5.** Recopilación de resultados de resistencia máxima a la tracción

Biocomposite	Resistencia máxima (MPa)	Error
Yute	60,71	± 4%
Lino biaxial	77,56	± 3%
Coco	12,80	± 1%
Residuo textil (Borra)	21,68	± 4%
Cáñamo	25,46	± 5%

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de los biocomposites fabricados con fibras no tejidas, presentan unas características mecánicas más bajas independiente del tipo de fibra utilizada que los biocomposites fabricados con tejido, debido al entrelazado y/o combinación de la fibra con varias orientaciones en el mismo tejido. Un dato a destacar en las características mecánicas es la resistencia a la tracción en los biocomposites donde el factor de orientación de la fibra formando tejido en comparación con las fibras no tejidas es más notable, alcanzándose valores de hasta 4 veces más. De los composites tejidos, el que mejor propiedades mecánicas alcanza es el de lino biaxial. En el caso de utilizar fibras como material de refuerzo en composites, mejora notablemente las propiedades mecánicas, además existen numerosos estudios de los ensayos realizados a efectos dinámicos y estáticos de estos materiales [2]. Los procesos de fractura en ciclos de carga presentan mayor duración en el tiempo, dependiendo siempre con las características de la matriz [3].

El comportamiento de los composites no tejidos, no presenta fibras continuas siendo semejantes al de bioresina; es decir son muy frágiles y con poca deformación y tensiones de rotura elevadas. Las fibras naturales derivadas de plantas demuestran un gran potencial para su uso en plásticos, automotriz e industrias de envasado debido a sus excelentes características tales como baja densidad, alta rigidez específica, buenas propiedades mecánicas, biodegradabilidad, respeto con el medio ambiente, toxicológicamente inofensivo, buen aislamiento térmico y acústico.

## REFERENCIAS

- [1] Van Vuure, A.W., et al., *Materials Letters*. 149, 138-140 (2015).
- [2] Komuraiah, A., N.S. Kumar, Prasad B.D., *Mechanics of Composite Materials*. 50:3, 359-376 (2014).
- [3] Shah, D.U.; P.J. Schubel, and M.J. Clifford. *Composites Part B-Engineering*. 52, 172-181 (2013)

## Estudio experimental del factor pre-exponencial de la ecuación de Polanyi-Wigner para el hielo de metanol.

G. Gisbert-Pérez, R. Luna, M.Á. Satorre, M. Domingo, C. Santonja,  
C. Millán

*Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València  
46022 València  
e-mail: ralunam@fis.upv.es*

### RESUMEN

El estudio de la cinética de desorción del metanol en estado sólido es necesario para conocer cómo se comporta dicha molécula en entornos astrofísicos. Este proceso ha sido ampliamente estudiado [1-4] usando la ecuación de Polanyi-Wigner [5], en la cual uno de los parámetros necesarios, aunque apenas estudiado a día de hoy debido a su dificultad, es el factor pre-exponencial (tomado como un valor constante). En este trabajo presentamos un método novedoso para calcular dicho parámetro y estudiar su dependencia con la temperatura.

### INTRODUCCIÓN. ECUACIÓN DE POLANYI-WIGNER

El proceso de desorción de metanol ha sido modelizado por la ecuación de Polanyi-Wigner:

$$r_{\text{des}} = -dN/dt = A \cdot N^i \cdot \exp(-E_{\text{des}}/(R \cdot T))$$

donde  $r_{\text{des}}$  es la velocidad de desorción por unidad de superficie,  $A$  es el factor de frecuencia,  $N$  es el número de moléculas que forman el hielo,  $i$  es el orden de la reacción,  $E_{\text{des}}$  es la energía de desorción,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura a la que se encuentra la muestra.

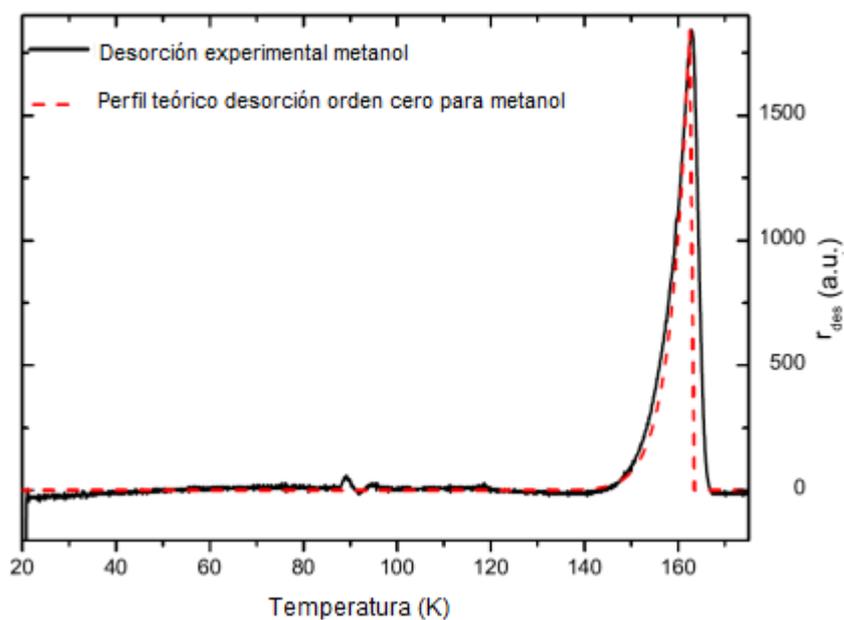
En nuestras condiciones experimentales [4], cuando las moléculas que subliman tienen debajo una capa con idénticas características a la que acaba de sublimar, la desorción se dice que es de orden cero, por lo que la ecuación anterior se reduce a

$$r_{\text{des}} = A \cdot \exp(-E_{\text{des}}/(R \cdot T)),$$

de donde podemos medir directamente todos los parámetros y sólo quedarían  $A$  y  $E_{\text{des}}$  por determinar.

### MÉTODO EXPERIMENTAL

El procedimiento necesario para estudiar el factor pre-exponencial y su variación con la temperatura está basado en determinar separadamente la energía de desorción  $E_{\text{des}}$ . Para obtener dicho valor se realiza una desorción con una rampa de temperatura constante (Figura 1).

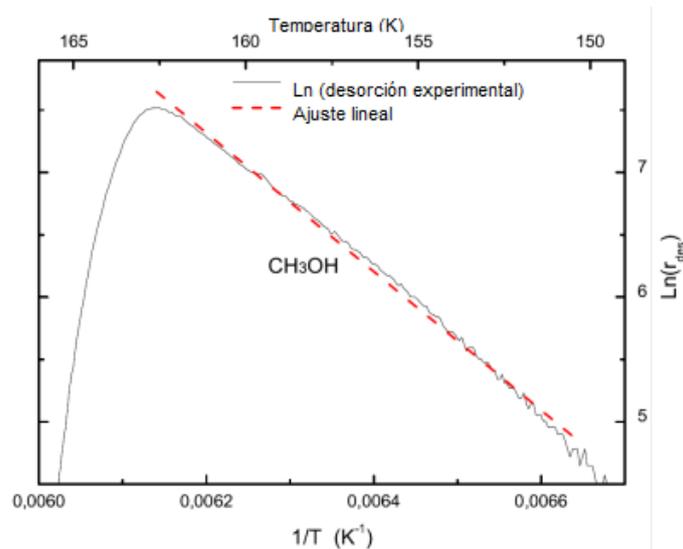


**Figura 1.** Desorción de metanol al calentar a 2 K/min.

A partir de ella, se obtiene la energía de desorción del proceso tras linealizar la ecuación de Polanyi-Wigner. La velocidad de desorción  $r_{des}$ , se determina a partir de la variación de frecuencia de una microbalanza de cuarzo (QCMB).

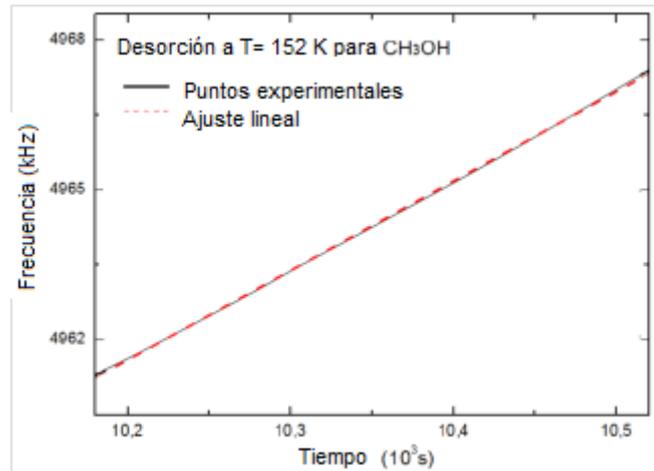
$$\ln(r_{des}) = \ln(A) - E_{des}/R \cdot 1/T$$

y determinar su pendiente,  $(-E_{des}/R)$  (Figura 2).



**Figura 2.** Linealización para obtener la pendiente de la curva de desorción.

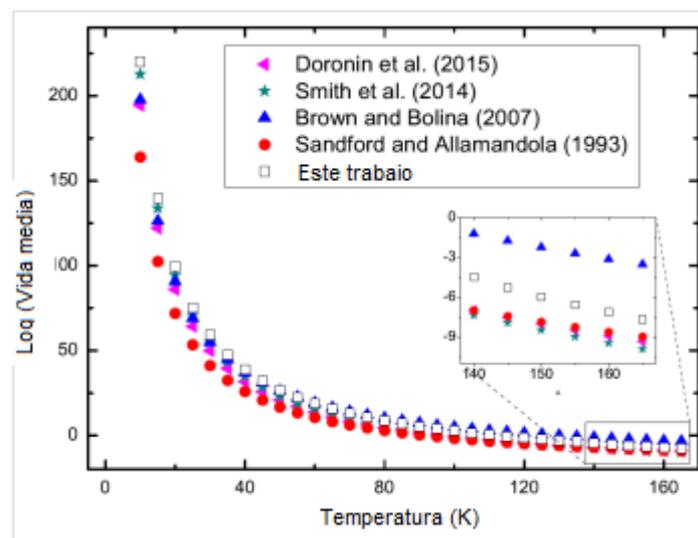
Los experimentos para determinar el factor de frecuencia y cómo varía éste con la temperatura consisten en medir la velocidad de desorción, manteniendo la temperatura de la muestra constante (Figura 3). A partir de la ecuación de Polanyi-Wigner se calcula  $A = r_{\text{des}} \cdot \exp(E_{\text{des}}/R \cdot T)$ , dado que la energía de desorción del metanol se ha determinado en el experimento anterior. La variación del factor pre-exponencial A con la temperatura se determina repitiendo el experimento a diferentes temperaturas, siendo ésta lineal.



**Figura 3.** Variación de la frecuencia de la microbalanza de cuarzo durante la desorción, a temperatura constante, de metanol.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Figura 4, a partir de los parámetros de metanol obtenidos ( $E_{\text{des}}$  y A) se calcula el tiempo que tarda en reducirse la muestra del metanol a la mitad para cada temperatura, por medio de la ecuación de Polanyi-Wigner.



**Figura 4.** Comparación del tiempo de residencia medio calculado en este trabajo con el obtenido por otros autores [1,2,6,7].

A temperaturas menores de 140 K nuestros resultados coinciden con los obtenidos por otros autores. La dependencia de A con la temperatura empieza a hacerse evidente a partir de  $T = 140$  K. A temperaturas superiores a 140 K se observa una tendencia a disminuir el tiempo de residencia medio.

Puede concluirse que en entornos como los núcleos de estrellas en formación, si las temperaturas superan los 140 K, es necesario tener en cuenta la variación del factor pre-exponencial con la temperatura para poder calcular con mayor precisión el tiempo necesario para desorber una muestra determinada de hielo de metanol.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado en parte por el Ministerio de Educación y Ciencia, FIS2013-48087-C2-2-P.

## REFERENCIAS

- [1] Brown W. A., Bolina A. S., MNRAS. 374, 1006-1014 (2007).
- [2] Doronin M., Bertin M., Michaut X., Philippe L., Filion J. H., J. Chem. Phys. 143, 084703 (2015).
- [3] Luna R., Millán C., Santonja C., Satorre M.Á., Vacuum. 83, 942-948 (2009).
- [4] Luna R., Millán C., Domingo M., Satorre M.Á., Santonja C., Vacuum. 86, 1969-1981 (2012).
- [5] Polanyi M., Wigner E., Z. Phys. 33, 429-434 (1925).
- [6] Sandford S. A., Allamandola L. J., ApJ. 417, 815-825 (1993).
- [7] Smith R. S., Matthiensen J., Kay B. D., Phy. Chem. 118, 8242-8250 (2014).

## **Filtrado de señales procedentes de un acelerómetro para la detección automática de parámetros en marcha.**

**P. Bernabeu Soler, A. Camacho-Garcia, J. Miró, R. LLinares**  
*Departamento de Comunicaciones, Universitat Politècnica de València*  
*Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)*  
*e-mail: pbernabe@ocom.upv.es*

### **RESUMEN**

El filtrado de señales procedentes de un acelerómetro es esencial para reducir el nivel de ruido registrado por el sensor, pero para el cálculo de los parámetros con los que identificar dicha marcha la elección del tipo de filtro y la frecuencia de corte del mismo es crítica.

Este artículo evalúa la influencia del tipo de filtro y la frecuencia de corte en el cálculo de los parámetros: pico de aceleración tibial vertical y tasa de aceleración. Lo que deberá implicar un filtrado que suavice el rizado de la señal, pero mantenga el valor de los picos de amplitud y la forma de los mismos.

### **INTRODUCCIÓN**

Estudiar el movimiento de diferentes partes del cuerpo de una persona mayor al caminar haciendo marcha es una herramienta usada en biodinámica para poder comparar entre otras la ventaja de realizar la marcha usando o no bastones. Los acelerómetros tienen ventajas sobre otras técnicas debido a que son ligeros, baratos y de bajo consumo de potencia, que pueden ser usados como equipamiento portátil al aire libre. Además, proporcionan datos en tiempo real para un sinfín de movimientos sin estar restringido a laboratorios cerrados. Ellos han sido usados exitosamente en el estudio de otro tipo de actividades [1]. Este artículo evalúa la influencia de la frecuencia de corte del filtrado paso bajo para 4 diferentes filtros, necesario para eliminar los niveles de ruido y distorsión de la señal procedente del sensor. Hemos usado en el experimento filtros IIR como Butterworth, Chebyshev y filtros FIR: de Kaiser y LS (least minimum square).

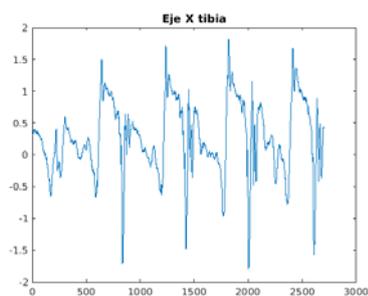
Los parámetros a analizar son por un lado los de zancada: longitud zancada, velocidad de zancada [2] y los parámetros de aceleración de impacto: sacudida y atenuación del impacto tanto en la tibia como en la cabeza a diferentes velocidades [3,4]. El experimento se llevó a cabo en 64 ancianos. A los cuales se le hizo caminar libremente, y a dos velocidades: lenta y rápida. Y en dos situaciones: sin apoyos o usando apoyos (bastones). Además, en el uso de bastones dos estados, sin indicaciones y tras enseñarlas como debían usarlos. De todas estas combinaciones se han obtenido 500 registros de señales de acelerómetro válidas.

### **ANÁLISIS DE LAS SEÑALES PROCEDENTES DE LOS ACELERÓMETROS**

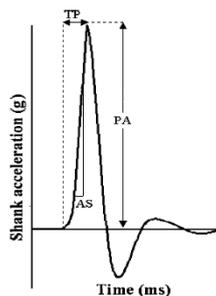
Las señales de acelerometría han sido muestreadas durante 10 segundos a 500 muestras por segundo. Los registros fueron revisados para asegurar datos dentro de

rango debido a una incorrecta disposición o funcionamiento inadecuado del mismo. Las señales fueron truncadas seleccionando la zona más estable y limitando su estudio a 5 segundos.

Con el análisis del filtrado pretendemos por un lado eliminar ruido y por otro mantener la información de los picos y formas de la señal donde se establece la información. En la Figura 1, se muestra la señal procedente del acelerómetro para el eje X situado en la tibia. Y en la Figura 2, los parámetros biodinámicos a obtener del tipo aceleración del impacto. Los parámetros relacionados con la zancada la información se deberá extraer al evaluar la distancia entre esas señales.



**Figura 1:** Señal procedente acelerómetro.



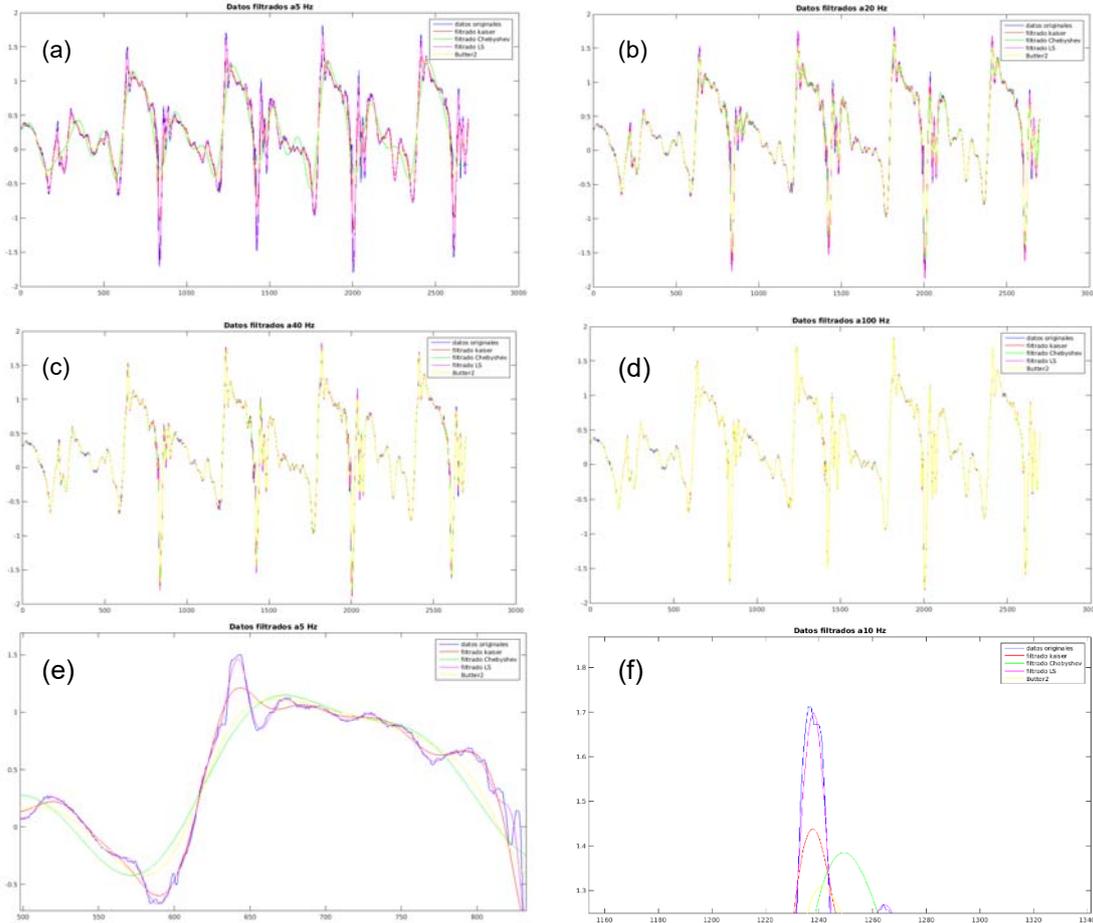
**Figura 2:** Parámetros a detectar.

El estudio del presente artículo consiste en determinar que filtrado es el adecuado para conseguir eliminar ruido sin variar las amplitudes ni la forma de los tramos de señal donde evaluar los parámetros biodinámicos. Para la realización del experimento se han diseñado cuatro filtros, uno de Butterworth de 2 coeficientes, otro de Chebyshev del tipo II, otro de ventana de Kaiser y por último un filtro LS (least-square minimum linear-phase filter) de 100 coeficientes. Todas las señales disponibles (500) han sido filtradas con dichos filtros a las frecuencias de 5, 10, 20, 40, 60, 100 y 120 Hz.

En las Figuras 3a, 3b, 3c y 3d, se muestra el filtrado de la señal de la Figura 1, a 5, 20, 40, 100 y 100 Hz para cada uno de los filtros y frecuencias indicadas. En la Figura 3e se muestra a mayor escala una zona de la señal correspondiente al filtrado a 5 Hz. Del análisis de las Figuras a) y e) se deduce que podemos aplicar el filtrado a 5 Hz para estimar el período de la señal. Tras diversos experimentos se decidió usar el filtro Butterworth para estimar el período. Una vez estimado el período para los 500 registros de señales de acelerómetro, procedimos a analizar cuál es el mejor filtro y su frecuencia de corte para estimar la posición de los máximos y a partir de ahí sus amplitudes tras cada filtrado. De la observación de las gráficas de la Figura 3 (a-d) se deduce que entorno a 40 Hz prácticamente todas los filtros aproximan bien la forma de los picos, pero filtran menos el ruido.

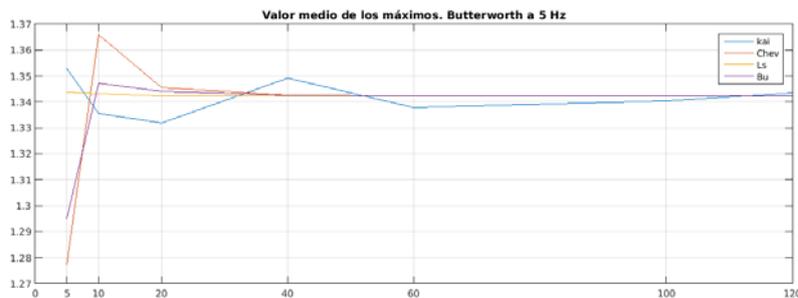
Analizando las gráficas se observa que realizando un filtrado LS a 5 Hz, (ver Figura 3e) se obtienen buenas aproximaciones. En la Figura 3f (LS a 10 Hz) se observa la bondad del filtrado LS para seguir los picos a estimar, en comparación al resto de filtros. Para verificar que estamos en lo cierto, se procedió: se marcaron tras visualizar uno por uno los 500 registros la posición de los máximos y sus valores de amplitud. Se obtuvo la media de los valores de amplitud de las 500 realizaciones. El valor medio para los datos reales fue de 1.7632. Además quedaron registrados los valores reales de la posición. A continuación se procedió de la siguiente forma: Se estimó el período de la señal, a partir de la señal obtenida usando filtrado de

Butterworth de orden 2 a 5 Hz. Se autocorreló dicha señal evaluando la distancia entre los máximos de la autocorrelación para la estimación del período. Se registraron los 500 períodos para cada uno de los registros de la señal del eje X del acelerómetro situado en la tibia.

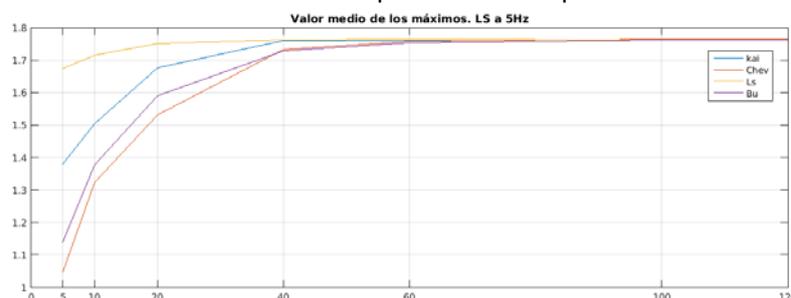


**Figura 3:** (a-d) Señal de datos filtrada a diferentes frecuencias y filtros. (e) Zoom del filtrado a 5Hz (f) Zoom filtrado 10Hz.

A continuación se estimó la posición de los máximos a la señal filtrada con Butterworth de 2 coeficientes, a 5Hz y con LS a 5Hz, buscando el máximo dentro de cada período estimado. Se obtuvieron así las posiciones de los máximos. Estas posiciones son usadas para evaluar las amplitudes en cada uno de los filtrados realizados. Para cada filtro y frecuencia de corte se calculó la media de los valores de amplitud medidos. En las Figuras 4 y 5, se observan los valores medios obtenidos en cada caso.



**Figura 4:** Valor medio de los máximos estimados para cada uno de los filtros en función de la frecuencia de corte. Filtro Butterworth para estimar la posición de los máximos.



**Figura 5:** Valor medio de los máximos estimados para cada uno de los filtros en función de la frecuencia de corte. Filtro LS para estimar la posición de los máximos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los resultados obtenidos se deduce que para estimar la posición de los máximos, el filtro a usar es LS a 5 Hz como referencia (ver Figura 5), ya que a este filtrado la media de los máximos tiende a la media de los máximos de los datos reales. La mejor aproximación de los valores reales será considerar las amplitudes del filtrado LS a partir de 20 Hz de frecuencia de corte.

De la Figura 4, analizamos que la estimación es errónea ya que estamos alejados del valor medio real de los máximos. Lo que implica que no acierta en la estima de la posición de los máximos. Lo mismo sucede analizando la posición de los máximos con el registro real almacenado y usando el resto de filtros como referencia.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido patrocinado por la Generalitat Valenciana: aplicación presupuestaria 09.02.03.542.50.7, línea de subvención T4015 de la Consellería 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 Consellería de Educación, Cultura y Deporte (DOCV núm. 7.332, de 5 de Agosto de 2014). Expediente GV/2015/067.

## REFERENCIAS

- [1] Yang M., Zheng H., Wang H., McClean S., Newell D. *Comput. Methods Programs Biomed.* 108:2, 715–723 (2012).
- [2] Chambon N., Delattre N., Guéguen N., Berton E., Rao G. *Gait Posture.* 40:1, 58–63 (2014).
- [3] Duquette A. M., Andrews D.M. *J. Appl. Biomech.* 26:2, 229–233 (2010).
- [4] Duquette A. M., Andrews D. M. *Hum. Mov. Sci.* 29:4, 567–577 (2010).

## Previsión de la demanda eléctrica en España mediante métodos múltiple estacionales de suavizado exponencial

**J. Carlos García-Díaz, O.Trull**

*Departamento de Estadística, Investigación Operativa Aplicada y Calidad,  
Universitat Politècnica de València  
Camí Vera s/n, Valencia  
e-mail: juagardi@eoi.upv.es*

### RESUMEN

La previsión de la demanda eléctrica es una tarea compleja que debe ser realizada con la mayor exactitud posible a fin de evitar pérdidas energéticas y económicas en las compañías de generación y distribución de electricidad. Se ha generado nuevos modelos y se ha adaptado los modelos existentes al nuevo desarrollo utilizando múltiples estacionalidades. Por último, y previo a su explotación, se ha realizado una selección de modelos en base a la precisión de predicción.

### INTRODUCCIÓN

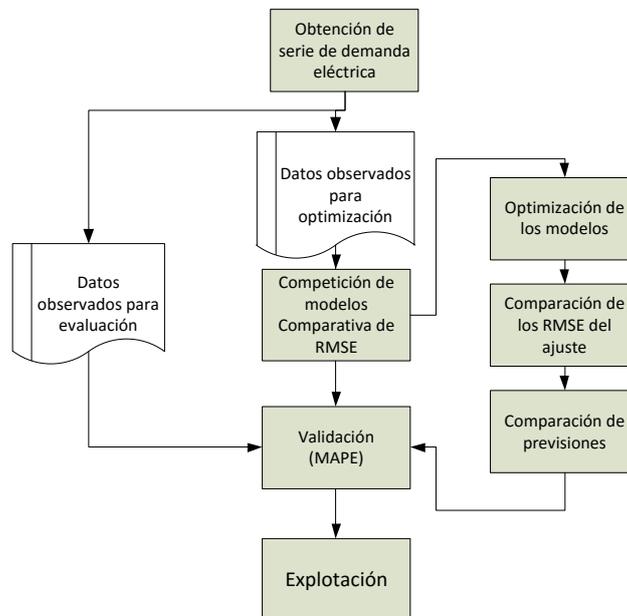
La energía eléctrica es fundamental para el desarrollo de los procesos cotidianos de la sociedad, tanto en los hogares como en administraciones e industria. Debido a que no es posible almacenarla en grandes cantidades, su generación y distribución deben ir acompañadas a la demanda energética, lo cual supone una tarea ardua y compleja para el operador del sistema de distribución. Para ello, en todo el mundo se utilizan técnicas de previsión basados en series temporales [1-3] con modelos relativamente complejos, basados en métodos ARIMA, de suavizado exponencial [4], redes neuronales, modelos bayesianos [5] y un largo etcétera. Cualquier desajuste entre las previsiones y las demandas provoca pérdidas económicas y energéticas que deben ser evitadas. Aquí radica la gran importancia de estos métodos de previsión. En concreto, en España el operador es Red Eléctrica de España (REE). Para ello, REE ha generado su propio modelo, muy complejo, basado en las metodologías anteriormente mencionadas [6,7]. La explotación de este modelo supone la optimización de más de cien parámetros y su recálculo se hace de forma continua, a fin de actualizar las previsiones.

El presente trabajo consiste en utilizar nuevos métodos de previsión basados en los modelos de suavizado exponencial de Holt-Winters utilizando las múltiples estacionalidades que ofrece la serie de demanda eléctrica para, de un modo parsimonioso, mejorar las previsiones de demanda. La serie que se trabajará será la demanda eléctrica horaria agregada para la península ibérica. El desarrollo de nuevos modelos surge a partir de los trabajos realizados por Taylor [8,9] en los que se desarrolla el concepto de múltiple estacionalidad para modelos de Holt-Winters y ARIMA. Estos modelos surgen como respuesta a las pretensiones de los operadores del sistema de mejorar las previsiones, teniendo en cuenta estas componentes en las series de demanda. García y Trull [10] proponen una generalización de los modelos, que, dependiendo de los métodos de tendencia y estacionalidad utilizados, podemos construir hasta 30 modelos diferentes. Estos modelos son recurrentes, por lo que es

necesario disponer de valores iniciales (semilla) para inicializar el modelo. Los valores de los parámetros de suavizado dependen enormemente de dicha semilla. Se han propuesto nuevos métodos de inicialización adaptando los clásicos al uso de múltiples estacionalidades. Para la determinación de los parámetros, se utiliza un indicador de precisión del modelo. Generalmente se utiliza la raíz del error medio cuadrático (*RMSE*). Sin embargo, para comparar las previsiones se utiliza habitualmente el promedio del error porcentual absoluto (*MAPE*). Finalmente, se ha desarrollado una aplicación MATLAB® para poder realizar los ensayos y poder explotar los modelos.

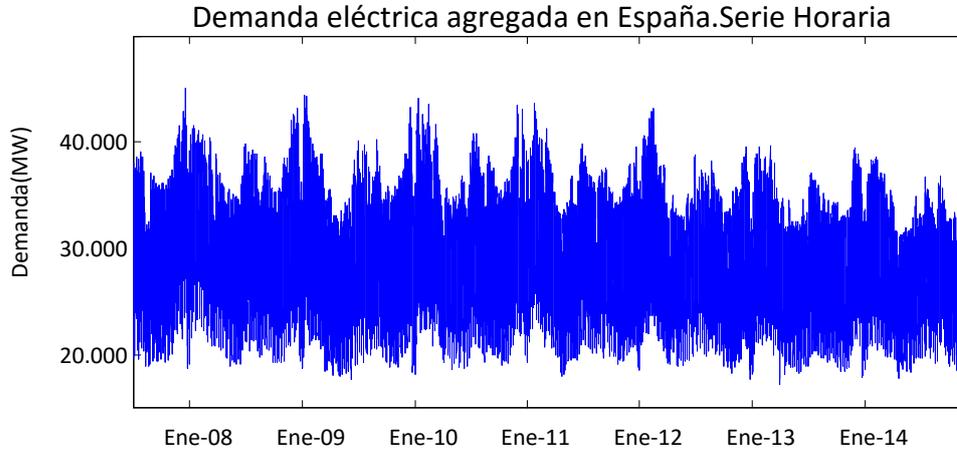
## APLICACIÓN EXPERIMENTAL

Con el fin de encontrar el modelo a explotar y realizar previsiones con un grado de certeza considerable, se realiza una aplicación experimental dividida en varias etapas, de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 2. Este es un proceso general, el cual se puede aplicar a cualquier tipo de serie. En nuestro caso, la aplicación será a la serie de demanda eléctrica en España.



**Figura 2.** Esquema del desarrollo experimental para la validación y posterior explotación del modelo. Partiendo de los datos obtenidos sobre la demanda eléctrica en España, se reservan datos para la evaluación, y con el resto se realiza una competición entre los modelos de modo que los que mejores resultados dan en el proceso de ajuste, con menor RMSE, se utilizan para una evaluación comparando sus predicciones con los datos reservados. El modelo que mejor resultado ofrece se utiliza para su explotación. La serie de demanda eléctrica agregada en España (únicamente península ibérica) está representada en la Figura 3, Tras un detenido detalle de la serie, es fácil apreciar como la serie presenta diferentes patrones estacionales que son los que los modelos van a integrar en sus ecuaciones de suavizado. Por un lado, tenemos un patrón diario (se repite día a día) que generalmente se denomina intradiario. Por otro lado, tenemos otro patrón que se repite de forma semanal, el patrón intrasemanal; y con mayor detalle es fácil apreciar un patrón intraanual. La competición se realizará utilizando los siguientes escenarios: a) modelos con dos estacionalidades ( $s_1=24$  y  $s_2=168$ ), con un periodo de ajuste de 5

semanas; b) modelos con dos estacionalidades ( $s_1=24$  y  $s_2=168$ ), con un periodo de ajuste de 52 semanas y c) modelos con tres estacionalidades ( $s_1=24$ ,  $s_2=168$  y  $s_3=8766$ ), en este caso el periodo de ajuste es de  $8766 \times 3$  horas.



**Figura 3.** Serie de demanda eléctrica horaria en España. La serie representa la energía eléctrica demandada de forma agregada y representada en intervalos horarios para la Península Ibérica en España. No se incluye ni la de las Islas Baleares ni tampoco Canarias.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la competición para seleccionar los mejores modelos se encuentra en la 1. En ella se resume el promedio de los RMSE para el ajuste obtenidos, utilizando cada modelo, a lo largo del periodo de optimización, tal y como se indicaba en Figura 2. De la tabla se puede extraer que los modelos con mayor precisión han sido AMC para el caso 2a, el NMC o AMC para el caso 2b, y el NMC/MMC/AMC para el caso 3.

**Tabla 1.** Resumen del promedio de RMSE obtenido en el ajuste para cada uno de los modelos, para dos estacionalidades (filas 2a y 2b) y 3 estacionalidades (fila 3). Para la fila 2a se han utilizado 5 semanas de valores observado para ajustar; en el caso 2b se han utilizado 1 año; y en el modelo 3 se utilizan 3 años.

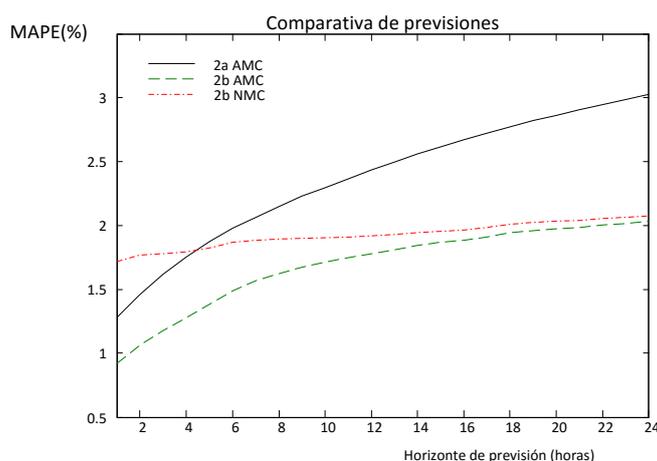
Nº EST.	AMC	AAC	NAC	MAC	AML	MMC	NMC	NAL	NML	AAL	MML	MAL
2a	336	343	343	344	384	338	337	386	384	384	387	386
2b	380	389	389	388	496	380	379	522	495	518	496	518
3	414	423	423	424	542	413	413	567	541	563	543	563

A partir de estos resultados, debemos elegir los modelos a evaluar y explotar. En principio, toda la serie 2a muestra un RMSE muy bajo, pero para evitar posibles distorsiones debidas a la longitud del tamaño de datos, se tomaron como modelos a evaluar el AMC del caso 2a, el AMC y el NMC del caso 2b, y el AMC del caso 3. Para la evaluación se utilizará el MAPE, aunque el RMSE podría haberse utilizado perfectamente. En cualquier caso, la **Figura 4** muestra los resultados. En ella se puede ver la evolución que sufre el MAPE, y cómo los modelos con 2 estacionalidades superan en precisión a los modelos de tres estacionalidades.

Además, se observa que la utilización de 52 semanas para el ajuste del modelo ha contribuido en la mejora de los resultados, a pesar de que a priori el RMSE del ajuste indicara lo contrario.

## CONCLUSIONES

Los modelos de Holt-Winters con la inclusión de diferentes estacionalidades suponen un avance en la predicción de la demanda eléctrica. Los modelos pueden predecir con errores del orden del 2% sin la necesidad de ajustar demasiados parámetros. Resulta un modelo sencillo a la par que efectivo. Sin embargo, no es conveniente abusar del número de estacionalidades si no es posible asegurar la perfecta coordinación entre ellas. En este caso, la tercera estacionalidad con 365.25 no coincide completamente con los 52x7 días de las semanas naturales y ello hace que utilizar esta tercera estacionalidad tenga influencia negativa sobre el resultado de la previsión.



**Figura 4.** Comparativa de la evolución del MAPE para los distintos modelos evaluados. El caso 3 no se muestra porque sale del rango y no tiene interés para el análisis.

## REFERENCIAS

- [1] R. Weron, Electricity price forecasting: A review of the state-of-the-art with a look into the future, *Int. J. Forecast.* 30 (2014) 1030–1081.
- [2] E.S. Gardner, Exponential smoothing: The state of the art—Part II, *Int. J. Forecast.* 22 (2006) 637–666. doi:10.1016/j.ijforecast.2006.03.005.
- [3] J.G. De Gooijer, R.J. Hyndman, 25 years of time series forecasting, *Int. J. Forecast.* 22 (2006) 443–473. doi:10.1016/j.ijforecast.2006.01.001.
- [4] R. Hyndman, A.B. Koehler, J.K. Ord, R.D. Snyder, *Forecasting with exponential smoothing: the state space approach*, Springer, 2008.
- [5] J.D. Bermúdez, Exponential smoothing with covariates applied to electricity demand forecast, *Eur. J. Ind. Eng.* 7 (2013) 333–349.
- [6] A. Muñoz, E. Sánchez-Úbeda, A. Cruz, J. Marín, Short-term Forecasting in Power Systems: A Guided Tour, in: S. Rebennack, P.M. Pardalos, M.V.F. Pereira, N.A. Iliadis (Eds.), *Handb. Power Syst. II*, Springer, 2010: pp. 129–160.
- [7] J.R. Cancelo, A. Espasa, R. Grafe, Forecasting the electricity load from one day to one week ahead for the Spanish system operator, *Int. J. Forecast.* 24 (2008) 588–602. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ijforecast.2008.07.005.
- [8] J.W. Taylor, Short-term electricity demand forecasting using double seasonal exponential smoothing, *J. Oper. Res. Soc.* 54 (2003) 799–805.
- [9] J.W. Taylor, Triple seasonal methods for short-term electricity demand forecasting, *Eur. J. Oper. Res.* 204 (2010) 139–152.
- [10] J.C. García-Díaz, Ó. Trull, Competitive Models for the Spanish Short-Term Electricity Demand Forecasting, in: I. Rojas, H. Pomares (Eds.), *Time Ser. Anal. Forecast. Sel. Contrib. from ITISE Conf.*, Springer, Cham, 2016: pp. 217–231.

## Guía para el Análisis y Mejora de la Resiliencia Empresarial

**R. Sanchis, R. Poler**

*Centro de Investigación en Gestión e Ingeniería de Producción  
Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universitat Politècnica de València  
Centre d'Innovació i Investigació. Calle Alarcón, 03801 Alcoy (Alicante)  
e-mail: rsanchis, rpoler@cigip.upv.es*

### RESUMEN

La gran dinamicidad del entorno hace que la exposición de las empresas a eventos disruptivos sea cada vez mayor. Para hacer frente a estos imprevistos de forma eficiente se precisa de capacidad de resiliencia empresarial. Este artículo propone una guía para acometer un proyecto de análisis y mejora de la resiliencia empresarial mediante la herramienta de Autoevaluación de Mejora de la Resiliencia Empresarial (SATIER – *Self-Assessment Tool to Improve Enterprise Resilience*). La herramienta proporcionará valiosa información que servirá de soporte al proceso de toma de decisiones sobre qué acciones llevar a cabo para mejorar la capacidad de resiliencia y por consiguiente garantizar la continuidad del negocio.

### INTRODUCCIÓN

El entorno empresarial está lleno de incertidumbre y amenazas que pueden poner en riesgo el funcionamiento, la operatividad diaria y la continuidad de las empresas. Cotidianamente se producen numerosos eventos disruptivos que hacen peligrar el funcionamiento normal de las empresas. Estos eventos disruptivos son situaciones previsibles o imprevisibles que afectan el funcionamiento normal y a la estabilidad de una empresa [1].

Los directivos de las empresas son cada vez más conscientes de los efectos negativos de no tener capacidad de anticipación y respuesta ante eventos disruptivos. Un estudio muestra [2] que una empresa que ha sido afectada por un evento disruptivo, acumula una pérdida total media del 18,5% después de cuatro meses. Por ello la importancia de que las empresas posean capacidad para anticiparse a dichos eventos disruptivos y reducir sus efectos, y en caso de ocurrencia, que posean los mecanismos apropiados para recuperarse lo más rápidamente posible de manera eficiente. La capacidad de un sistema para prever, reconocer, anticipar y defenderse de eventos disruptivos antes de que se produzcan consecuencias adversas, se define como Resiliencia Empresarial (RE) [3]. Otros autores [4] definen a la RE como la capacidad de un sistema para evitar consecuencias adversas, minimizarlas y recuperarse rápidamente. De ambas definiciones se extrae la concepción de que tan importante es estar preparado para reaccionar de manera pro-activa como recuperarse de manera reactiva ante la ocurrencia de un evento disruptivo. Es por ello que, para mejorar la capacidad de RE, la empresa deberá abordar el proyecto de análisis y mejora desde dos perspectivas. Por un lado, la RE es función de la capacidad de preparación, definida como el conjunto de acciones preventivas que se implementan en una empresa como medidas de precaución frente a los posibles eventos disruptivos. La capacidad de preparación está relacionada con la vulnerabilidad empresarial y con la

capacidad adaptativa [5]. Por otro lado, la mejora de la RE también es función de la capacidad de recuperación, entendida como la capacidad para volver a un estado de operación normal cuando la empresa ha sido impactada por los efectos negativos de un evento disruptivo. Para ello, uno de los factores claves en la mejora de dicha capacidad de recuperación será el conocimiento que la empresa posea acerca de cómo, por qué, quién, cuándo y qué hacer para recuperarse de manera eficiente.

Son muy pocos los enfoques metodológicos existentes en la literatura que hayan sido aplicados en casos reales de uso. Además, acometer un proyecto de análisis y mejora de la RE es una tarea compleja. Por ello se requiere de unas pautas que orienten a la empresa en la consecución de sus objetivos de mejora y unos mecanismos adecuados para poder analizar cuán resiliente es la empresa y qué acciones debería adoptar para mejorar su capacidad. La siguiente sección muestra una representación simplificada de las pautas a seguir en un proyecto de esta envergadura junto con la descripción de SATIER (*Self-Assessment Tool to Improve Enterprise Resilience*), la herramienta de auto-evaluación para la mejora de la RE.

## **GUÍA PARA EL ANÁLISIS Y MEJORA DE LA RESILIENCIA EMPRESARIAL**

Las pautas de la guía metodológica para el análisis y mejora de la RE constan de las siguientes fases generales:

### **FASE I. Fase de inicio y arranque del proyecto**

Se precisa de una fase inicial de definición de propósitos y evidencia de la necesidad de un proyecto de análisis y mejora de la RE. En esta fase será de vital importancia la transmisión de información acerca de las finalidades del proyecto y de su importancia estratégica en la empresa, así como la determinación de la hoja de ruta para llevar a cabo el proyecto. Se establecerán los objetivos, se definirá el ámbito y alcance del proyecto y se seleccionará el grupo de trabajo con las capacidades adecuadas para la ejecución del mismo. Se requiere responsabilidad por parte de todos los miembros del grupo de trabajo para la correcta ejecución del proyecto de análisis. Por último, en esta fase, también será recomendable la definición de una primera tentativa de calendario de trabajo para acotar los plazos de desarrollo de las actividades.

### **FASE II. Identificación, recopilación, procesado y cumplimentación de la información requerida**

Esta fase se centra principalmente en examinar, seleccionar y compilar la información necesaria para ser introducida en la herramienta SATIER. La herramienta está estructurada en tres grandes bloques. Un primer bloque general cuyos datos de entrada están relacionados con aspectos generales de la empresa. Un segundo bloque que requiere información acerca de: (i) diferentes eventos disruptivos que se encuentran categorizados según su fuente/origen de disrupción (aprovisionamiento, clientes, distribución...) y (ii) las acciones preventivas convenientes para mejorar la capacidad de RE mediante su implementación. Por último, los datos de entrada del tercer bloque están relacionados con el histórico de eventos disruptivos y su registro así como las intenciones futuras de la empresa de inventariar el conocimiento relacionado con eventos disruptivos y con sus acciones de recuperación.

### **FASE III. Cálculo del índice de RE**

El cálculo del índice de RE se realiza a través de la herramienta SATIER, analizando las dos perspectivas que conforman la RE: la preparación de la empresa para hacer

frente a eventos disruptivos y su capacidad de recuperación una vez que los eventos disruptivos ya han acontecido. Para el análisis de la capacidad de preparación, la herramienta ofrece una recopilación de eventos disruptivos sobre los cuales el usuario define la probabilidad de ocurrencia, el horizonte temporal, la severidad y coste del impacto en el caso que aconteciese (situación actual - AS IS) y una estimación del nivel al que disminuiría la probabilidad y/o severidad del evento estudiado si se implementasen ciertas acciones preventivas específicas y predefinidas en la herramienta junto con el coste de dichas acciones (situación futura - TO BE). Para el análisis de la capacidad de recuperación, el usuario proporciona a la herramienta información acerca del registro de acciones de recuperación que se ejecutaron en el pasado para devolver a la empresa a su estado normal de operación (situación actual - AS IS) así como la intención de registrar nuevos eventos disruptivos futuros que vayan aconteciendo y las acciones de recuperación que se ejecuten para que la empresa siga funcionando normalmente (situación futura - TO BE). Con todo ello, SATIER calcula, de forma óptima, el índice actual de RE mediante un modelo programación lineal mixta entera modelado con JuMP [6] y resuelto con el solver Cbc. [7]. SATIER proporciona: (i) información acerca de cuáles son las acciones preventivas más adecuadas para mejorar la capacidad de preparación de la empresa ante eventos disruptivos y (ii) un repositorio estructurado de registro información para inventariar la información relevante relacionada con la capacidad de RE y de este modo gestionar de forma eficiente la capacidad de recuperación.



**Figura 1.** Marco estructural y conceptual de la herramienta SATIER

La herramienta también calcula el índice de RE futuro, proporcionando de esta forma, información acerca de cuál es la situación ideal futura si se ejecutan todas las acciones preventivas óptimas que SATIER ha calculado que deberían implementarse y las intenciones de registro acerca del histórico de eventos disruptivos y acciones de recuperación ejecutadas. SATIER es una potente herramienta de autoevaluación online que proporciona valiosa información para dar respuesta a las empresas en cuanto a cuán resiliente son actualmente y que deben hacer para mejorar su capacidad de RE, de forma muy sencilla y completamente autónoma.

#### **FASE IV. Diagnóstico, planificación e implementación de acciones**

En esta fase, la empresa debe analizar cuidadosamente la información proporcionada por la herramienta SATIER, y realizar un diagnóstico detallado sobre en qué situación se encuentra y qué acciones se deben llevar a cabo para mejorar la situación actual. El resultado de esta fase debe ser una toma de decisiones consensuada entre todo el grupo de trabajo, incluyendo a la alta dirección, promotores del proyecto de análisis y mejora de la RE, para de este modo, pasar a la acción mediante la planificación y la posterior implementación de las acciones preventivas y de registro, con el objetivo de alcanzar mejoras en la capacidad de RE lo más rápidamente posible.

### **FASE V. Control, evaluación, seguimiento y verificación**

El principal objetivo de esta fase es obtener la aceptación formal de que las fases anteriores se han desarrollado y completado satisfactoriamente. La fase V se desarrollará desde dos perspectivas, por un parte se realizará la inspección de que la implementación de las acciones preventivas y de registro referidas en el resultado de que SATIER ha apuntado, se han desarrollado de manera exitosa, y por otra parte, también se realizarán actividades de monitorización sobre las acciones preventivas y de registro ya implementadas para corroborar el buen funcionamiento de las mismas a largo plazo.

### **FASE VI. Mejora e innovación continua**

La RE es función de la capacidad de preparación ante eventos y de su capacidad de recuperación, pero también implica la existencia de una capacidad de continua innovación sobre la base de un análisis continuo del entorno y de sus disrupciones potenciales para hacer frente a imprevistos. La fase de mejora e innovación continua tiene el objetivo de construir una empresa resiliente como ventaja competitiva decisiva y duradera frente a otras empresas menos resilientes de forma que se asegure la continuidad del negocio y su supervivencia en casos de ocurrencia de eventos disruptivos.

## **CONCLUSIONES**

Emprender un proyecto de análisis y mejora de la resiliencia empresarial es una tarea de gran complejidad que requiere la definición de unas directivas sencillas, pero a la vez eficaces que sirvan de guía y soporte a las empresas en su afán de incrementar su capacidad de RE. En el entorno actual en el que las empresas operan, es vital que su capacidad de RE sea reforzada, pero son pocas las propuestas reales e implementadas en empresas industriales. La guía propuesta en este artículo junto con la herramienta SATIER son mecanismos sencillos, pero a la vez potentes para asistir proyectos de análisis y mejora de la capacidad de RE en el mundo real empresarial.

## **AGRADECIMIENTOS**

El presente trabajo ha sido parcialmente financiado por la Comunidad Europea en el Programa FP7 (FP7/2007-2013) cuyo número de subvención es NMP2-SL-2009-229333.

## **REFERENCIAS**

- [1] Barroso A. P., Machado V. C., Machado V. H., Intech. 161- 184 (2011).
- [2] Singhal V.R., Hendricks K.B., Supply Chain Manag. 6:1, 18-24 (2002).
- [3] Hollnagel E., Res Eng 9-20 (2006).
- [4] Westrum R., Res Eng, 55-65 (2006)
- [5] Sanchis R, Poler R., IFAC Symp Series., 7:1, 700-705, (2013).
- [6] Available from: <https://jump.readthedocs.io/en>
- [7] Available from: <http://www.coin-or.org/projects/Cbc.xml>

## Evaluación mediante bioindicadores de un reactor biológico secuencial discontinuo (SBR) para depuración de contaminantes persistentes

N. Ríos<sup>(1)</sup>, M. F. López<sup>(2)</sup>

(1) *Universidad Católica Boliviana "San Pablo" Av. 14 de Septiembre c.2 No 4807 La Paz, Bolivia e-mail: neidarm@gmail.com*

(2) *Universitat Politècnica de València. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy E-03801, España e-mail: malope1@iqn.upv.es*

### RESUMEN

El tratamiento biológico en el proceso de depuración de aguas residuales ha sido ampliamente estudiado y aplicado de manera incuestionable; debido a su alta versatilidad y efectividad. Aun así, el estudio de los procesos biológicos continúa; enfocados en optimizar el proceso, aplicación a otros contaminantes y alternativas de su análisis; entre otras potencialidades. En este estudio, se evaluó el comportamiento de fangos activos en un sistema SBR, aplicado para depurar contaminantes emergentes; haciendo uso de técnicas de bioindicación. Dado que las poblaciones microbianas son indicadores del estado de depuración; esta técnica se proyecta como una alternativa factible, sencilla y de bajo costo para la evaluación del tratamiento de aguas residuales.

### INTRODUCCIÓN

Existe gran diversidad de tipos de tratamientos para la depuración de aguas residuales. La mayoría, dirigidos a realizar un proceso bien controlado para obtener agua de calidad. La aplicación de un solo tratamiento no bastaría por lo que una depuración completa es un proceso por fases [1]. El tratamiento biológico, es una de las fases más importantes donde ocurre la mayor parte de la eliminación de la materia orgánica contaminante [2,3]. Los fangos activos, es una variedad de tratamiento biológico; catalogado como la técnica más eficiente de depuración [2]. La biomasa del fango está compuesta principalmente por protozoos y bacterias [4]; donde la población microbiana en especial la comunidad protista, por su proporción y densidad está estrechamente relacionada con el estado de depuración y la calidad del efluente [4,5,6]. En este estudio se ha evaluado el comportamiento de protozoos en un sistema SBR diseñado para la depuración de fármacos como contaminantes emergentes. Así mismo, la evaluación biológica ha sido relacionada al análisis fisicoquímico convencional.

### MÉTODOS EXPERIMENTALES

#### Inóculo

Como inóculo se utilizó fango activo proveniente de la EDAR Alcoi. Una vez recibida la muestra de fango fue puesta en aclimatación por 3 semanas; con un alimento base biodegradable que contenía (g/L): 10 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 40 Extracto de Carne, 10 Peptona, 13 NH<sub>4</sub>Cl; este alimento sintético fue utilizado durante todo el estudio.

### Características del sistema SBR

Fue usado un reactor de 4 L de capacidad; provisto con un sistema de aireación, agitación, extractores de fango y efluente clarificado. El trabajo se realizó por 72 ciclos en total, cada ciclo de 8 horas. Las fases dentro de cada ciclo se describen a continuación:

**Tabla 1.** Condiciones de Operación SBR

Fase	Tiempo (min)
Llenado	3
Aeróbica	247
Anóxica	128
Extracción de lodo *	1
Decantación	90
Extracción efluente clarificado	4
Paro	7
<i>*Durante la fase anoxica</i>	

### Contaminantes

El contaminante, fue una solución de mix de fármacos que contenían (ng/L): 500 Eritromicina, 2000 Cafeina, 1500 Carbamezapina, 2000 Trimetropina, 1000 Naproxeno, 1000 Sulfametoxazol, 1500 Diclofenaco.

### Análisis fisicoquímico

Durante el experimento se han analizado los parámetros de Amonio, Nitrato, SSVLM (Sólidos suspendido en licor mezclado), DQO (Demanda Química de Oxígeno) acorde a las normas EPA 350-3, SM 4500-NO<sub>3</sub>- D, UNE 77034:2002 y 77004:2002; respectivamente.

### Recuento de Protozoos

El recuento se realizó en un microscopio VWR TR400-SW, usando una cámara de recuento Fluchs Rosenthal. Fueron tomadas alícuotas de 20 µL, durante la fase aerobia del ciclo; los resultados son un promedio de 4 recuentos *in vivo*.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Fase de adaptación

En esta fase se verificó que el sistema funcionaba conforme al diseño. Como se observa en la figura 1, el amonio se eliminó durante la fase aerobia; mientras que los nitratos se incrementaron, y ya en la fase anóxica esta concentración se reduce debido al proceso de desnitrificación. La biomasa del fango expresada en Sólidos en suspensión presenta un ligero incremento; mientras que la DQO se elimina en su totalidad.

### Adición de mix de contaminantes

La primera adición de contaminantes fue realizada en el ciclo 24, la concentración de los fármacos fue de 10 000 [ng/L]; durante la segunda esta concentración fue duplicada. En las fases de adaptación y primera dosis la eliminación de DQO llega a un 99.7 y 99.8 %, respectivamente. Mientras que en la segunda dosis esta eliminación disminuye hasta un 74.7 %; lo que podría deberse a que la actividad metabólica microbiana ha sido afectada por la adición del contaminante.

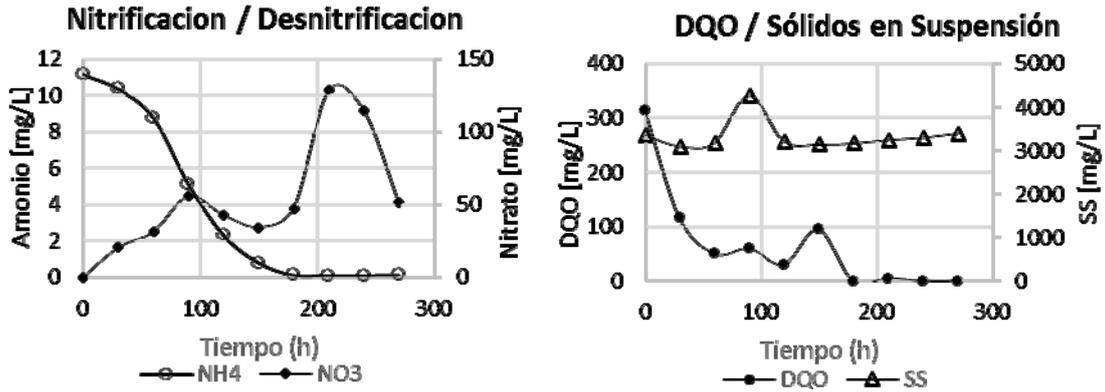


Figura 1. Procesos de nitrificación y desnitrificación; Eliminación de DQO y Sólidos en Suspensión de fangos activos en el sistema SBR

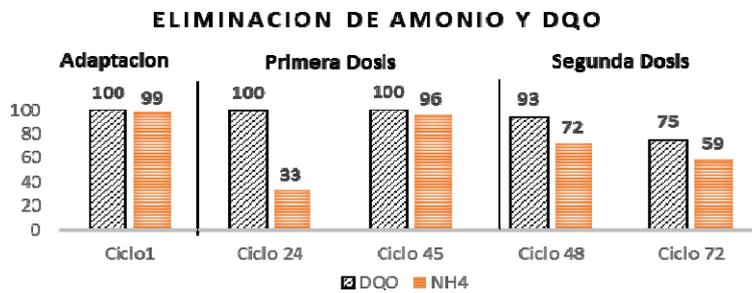


Figura 2. Eliminación de Amonio y DQO, durante la adición de contaminantes

Como se puede ver en la Figura 2, la eliminación del amonio tras la adición del contaminante disminuyó inicialmente a 33% pero luego de 21 ciclos esto incrementa a 96%. Posteriormente al añadirse la segunda dosis la eliminación de amonio es de 72% lo que podría indicar adaptación de la biomasa al medio; sin embargo, para el ciclo 72 el porcentaje disminuyó a 59. Este fenómeno puede deberse a que el tiempo o proceso de adaptación en la primera dosis no ha sido suficiente; así mismo, debe considerarse que cuando un contaminante no es degradado por completo puede generar subproductos recalcitrantes que acumulados ocasionan una inhibición del crecimiento de la biomasa. Por otro lado, también se ha visto que el floculo en el fango ha ido cambiando, inicialmente el aspecto era compacto y conforme se incrementó la dosis de fármacos los floculos se mostraron más abiertos dejando libres a aquellas bacterias involucradas en la formación del floculo.

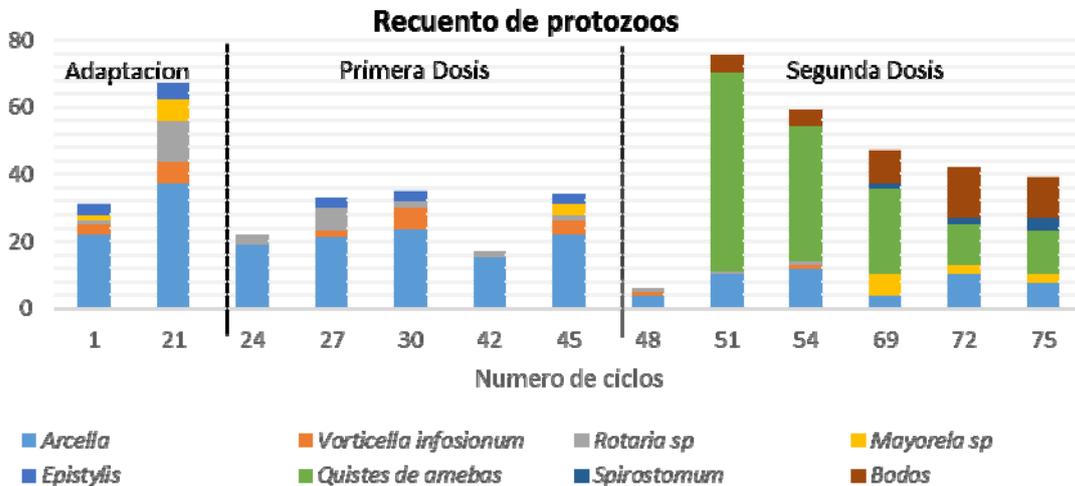


Figura 3. Recuento de protozoos, en sistema SBR durante el estudio de depuración

La Figura 3, presenta el recuento de protozoos, inicialmente se había caracterizado a: *Arcella*, *Vorticella infosionum*, *Rotaria sp.*, *Mayorela sp.* y *Epistylis*; protistas relacionados con un buen funcionamiento del sistema de depuración. Tras la aplicación de la primera dosis la proporción de estos indicadores cambio rápidamente. Mientras que en la segunda dosis de contaminante aparecen otras comunidades protozoos tales como: Quistes de amebas, *Bodos* y *Spirostomum*; los cuales son indicadores de una baja depuración, mal funcionamiento del sistema y presencia de sustancias tóxicas en el medio específicamente el último de estos protozoos.

## CONCLUSIONES

En este estudio se ha podido ver que la adición de un mix de fármacos a un sistema d depuración SBR, provoca cambios en cuanto a la cantidad, proporción y especies de protozoos; en el fango activo. Siendo estos indicadores de la calidad de depuración y funcionamiento del sistema. A bajas concentraciones del contaminante los microorganismos pueden aclimatarse; sin embargo, a concentraciones altas se inhibe la actividad metabólica microbiana. Estas alteraciones de nitrificación, desnitrificación, eliminación de DQO y disminución de la biomasa fueron comprobadas por análisis fisicoquímico; pero también pudo identificarse mediante el análisis de las comunidades protistas.

## REFERENCIAS

- [1] Avendaño V. L. M. Estudio de la población de bacterias nitrificantes y su relación con los parámetros físico-químicos, biológicos y operacionales en una EDAR con sistema convencional de Fangos Activos. *Tesis - Universidad Politécnica de Valencia* (2011).
- [2] Dautan R., Pérez M.L., Contreras A. Diseño y construcción de un reactor discontinuo secuencial para remoción de DBO. In *Congreso Interamericano de AIDI, LIMA; Perú*, Vol. 0058 (1998).
- [3] Salvado H., Rius M., Amigo J., Gracia M. P. Capacidad indicadora de los distintos grupos de Protozoos y Metazoos en sistemas de Depuración por fangos activos según su modo de alimentación y tipo de relación con el flóculo. *Rev. Soc. Mex. Hist. Nat.*, 47, 99 – 107 (1997).
- [4] Isac L., Rodríguez E., Dolores M., Fernández N., Bioindicación G., Gbs S., Serrano S. Protozoos en el fango activo. *Tecnología del Agua, Ed.*
- [5] Amat A.M., Arques A., Lopez-Perez M.F., Nacher M., Palacios S. Effect of methylisothiazolinone on biological treatments: influence on the efficiency of SBR reactors and bioindicative studies. *Journal of Chemical Information and Modeling* Vol. 53 (2013).
- [6] Arregui L., Liébana R., Rodríguez E., Murciano A., Conejero F., Pérez-UZ B., Serrano S. Analysis of the usefulness of biological parameters for the control of activated sludge wastewater treatment plants in an interlaboratory study context. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*, 14(5), 1444–52 (2012).
- [7] Zornoza A. Análisis de las correlaciones entre los parámetros operacionales, físico-químicos y biológicos asociados al proceso de fangos activos. *Tesis de Doctorado-Universidad Politécnica de Valencia* (2012).

## **Diseño de una planta potabilizadora para una producción de 450 m<sup>3</sup>/día mediante Ultrafiltración, para su implementación en el Municipio de Huatajata, La Paz, Bolivia.**

**V.C. Garvizu<sup>(1)</sup>, J.M. Arnal<sup>(2)</sup>, B. García-Fayos<sup>(2)</sup>**

(1) *Departamento de Ingeniería Ambiental, Universidad Católica Boliviana "San Pablo"*  
*Av. 14 de Septiembre esquina c.2 (Obrajes) #4807 La Paz, Bolivia*  
*Tel. +591 - 2 2782222 int. 2195; email: vc.garvizu@acad.ucb.edu.bo*

(2) *Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València*  
*Camino de Vera s/n 46022 Valencia, España*  
*Tel. +34-963879633; Fax +34-963877639; email: jarnala@iqn.upv.es*

### **RESUMEN**

El agua es un elemento esencial para la vida. La humanidad siempre ha investigado sistemas de tratamiento de ésta, para garantizar su calidad. El acceso al bien, es considerado como un derecho humano y uno de los principales Objetivos de Desarrollo Sostenible de Naciones Unidas. Conscientes de esta problemática, en este trabajo se plantea el diseño de una planta de potabilización mediante tecnología de membranas, concretamente de ultrafiltración, con una capacidad de 450 m<sup>3</sup>/día con el objetivo de suministrar agua de calidad a través de puntos de suministro de agua saludable a la población rural de Tajara Suwañaka, en el Municipio de Huatajata, y disminuir así la incidencia de enfermedades relacionadas con la ingesta de agua de mala calidad.

### **INTRODUCCIÓN**

Según el PNUD<sup>1</sup> [1], actualmente la escasez de agua afecta aproximadamente a un 40% de la población mundial, cifra que en los próximos años tendrá la tendencia a aumentar. Si bien, el acceso al recurso hídrico es imprescindible, se debe buscar que la calidad de éste sea garantizada.

De acuerdo a lo citado en el Informe de Agua, Saneamiento y Salud de la OMS<sup>2</sup> [2], 1,8 millones de personas mueren cada año debido a enfermedades diarreicas, con un impacto de un 90% en uno de los grupos más vulnerables, como son los niños menores de cinco años. Se estima que un 88% de las enfermedades diarreicas son producto de un abastecimiento de agua insalubre y de un saneamiento y una higiene deficientes [2]. La mejora del abastecimiento de agua reduce entre un 6% y un 21% la morbilidad por diarrea, si se contabilizan las consecuencias graves [2].

Las operaciones de tratamiento de agua con membranas, surgen como alternativa para la mejora de la calidad de agua desde los años sesenta. La UF<sup>3</sup> se caracteriza por la retención de microorganismos como bacterias, virus y otro tipo de impurezas [3]. La efectividad de este tratamiento implica una eliminación logarítmica mayor a 5,1, en el caso de los quistes de *Giardia*, mayor a 8,3 en el caso de *Escherichia Coli* y mayor a 4 en los virus entéricos [3]. Es por esto, que la UF es una tecnología de eficiencia validada, que garantiza la producción de agua potable de calidad, sobre todo en cuanto a la eliminación de organismos patógenos se refiere.

<sup>1</sup> Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo

<sup>2</sup> Organización Mundial de la Salud

<sup>3</sup> Ultra Filtración.

## CASO DE ESTUDIO

### Estado Plurinacional de Bolivia

Según el Censo de Población y Vivienda del año 2012, el Estado Plurinacional de Bolivia, tiene una cobertura del 80,8% de viviendas particulares con acceso a servicio de agua potable (apta para el consumo humano) y un 52,7% de saneamiento básico [4]. Si bien son datos alentadores, al ser Bolivia un país en vías de desarrollo todavía en el área rural no existe la garantía de tener acceso a fuentes de agua mejoradas.

### Huatajata

El Municipio de Huatajata se encuentra en el área rural del Departamento de La Paz, a orillas del Lago Titicaca, cuerpo de agua dulce de gran importancia para Bolivia y Perú. El total de habitantes del Municipio es de 3.927, siendo el 51% mujeres y el 49% hombres [4]. Está conformado por 10 comunidades, Tajara Suwañaka es una de ellas.



Figura 1. Municipio de Huatajata – Ubicación. Fuente: Google Earth, 2016.

El IDH<sup>4</sup> en las poblaciones del sector es de 0,54, lo que refleja que la región en general cuenta con un nivel de desarrollo medio y por debajo del índice nacional [5].

## DISEÑO DE LA PLANTA POTABILIZADORA

El diseño de la planta potabilizadora, contempla una vida útil de 20 años, dimensionada en función a la tasa de crecimiento poblacional de la zona.

### Agua de alimentación

La contaminación existente en el Lago Titicaca tiene diferentes causas, una de las principales es la inadecuada disposición de excretas humanas en el sector, lo que implica una concentración elevada de microorganismos patógenos, lo cual involucra un alto riesgo en la salud, al momento de la ingesta de agua no tratada. El análisis de calidad de agua de unos de los tributarios del sector, muestra los siguientes resultados:

<sup>4</sup> Índice de Desarrollo Humano

**Tabla 1.** Parámetros de calidad de agua – Río Suches  
Fuente: Elaboración Propia, en base a [5]

Parámetro	Valor	Unidad
(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,430	mg/l
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,359	mg/l
DBO <sub>5</sub>	45,10	mg/l
Coliformes Fecales	9.300	UFC/ml NMP/100ml

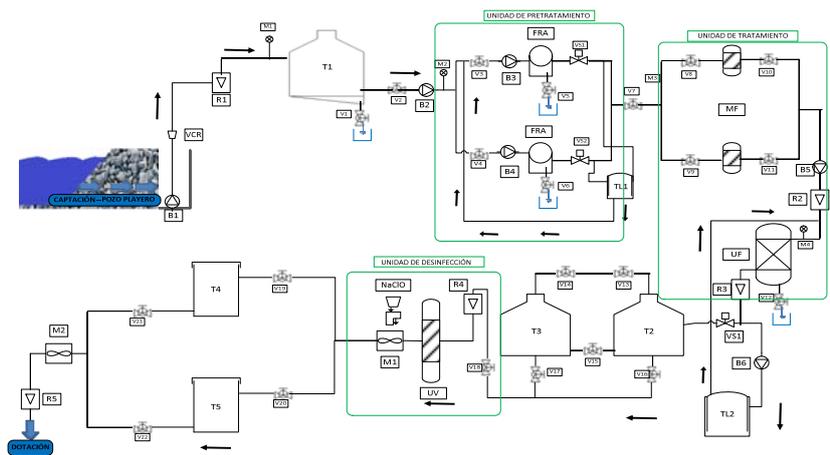
**Tabla 2.** Valores Máximos Aceptables – Agua Potable: Requisitos  
Fuente: NB 689 [6]

Parámetro	Valor	Unidad
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	No Especificado	mg/l
DBO <sub>5</sub>	No Especificado	mg/l
Coliformes totales	0,0	UFC/ml NMP/100ml
Escherichia Coli	0,0	UFC/ml NMP/100ml

La presencia alarmante de coliformes de origen fecal, sugiere implementar una tecnología capaz de eliminar éstos, para poder cumplir con los estándares exigidos de acuerdo a la normativa legal vigente.

**Componentes**

El diseño de la planta de acuerdo con la Figura 2, contempla las siguientes unidades de tratamiento: captación (con pre-filtro), pre-tratamiento, tratamiento y desinfección. El agua así tratada, se suministra mediante la red de distribución de la planta a la población beneficiaria, por medio de los Puntos de Agua Saludable instalados en ubicaciones adecuadas para facilitar el consumo de forma generalizada.



**Figura 2.** Diseño de la Planta Potabilizadora de Agua. Fuente: Elaboración Propia.

La unidad de pre tratamiento, está compuesta por dos líneas de filtrado rápido de arena de 150 µm, con el objetivo de retener sólidos. La unidad de tratamiento tiene dos módulos paralelos de microfiltración (MF) de 25 µm y un módulo de ultrafiltración (UF) de fibra hueca de Polietersulfona hidrófila, de MWCO<sup>5</sup> nominal de 150 KDaltons con capacidad de filtración de 1.8 a 4.3 m<sup>3</sup>/h y con tamaño de poro de 0,02 µm. La unidad de Desinfección, está compuesta por un módulo de luz Ultra Violeta (UV) y un módulo de cloración automática, para garantizar el poder residual de desinfección, con una concentración de 1,5 a 2 ppm de NaClO.

**Características**

La producción de la planta considerada es de 450 m<sup>3</sup>/d, tomando en cuenta para el diseño una dotación media de 90 (l//hab-día), para una población futura en 20 años de 3.194 habitantes (6% de crecimiento anual), obteniendo a una dotación futura de 141,17 (l//hab-día), con un caudal máximo diario de 7,83 (l/s) y un caudal máximo

<sup>5</sup> Molecular Weight cut - off

horario de 15,66 (l/s), lo que garantiza el abastecimiento de agua de calidad a la población objetivo.

## CONCLUSIONES

El diseño de una planta potabilizadora de agua, mediante UF, en la población de Tajara Suwañaka del Municipio de Huatajata, permite tener acceso a agua de calidad a todos sus pobladores.

Las condiciones de funcionamiento del sistema, aseguran la eliminación de los organismos patógenos presentes en el agua cruda, con una efectividad de remoción logarítmica mayor a 4, tanto en bacterias como en virus.

El consumo de agua de la planta de forma continua, genera un gran beneficio social, que se ve reflejado en la inexistencia de enfermedades atribuibles al consumo agua de mala calidad, sobre todo en grupos vulnerables de la sociedad, como los niños menores a cinco años y personas mayores.

La versatilidad de este tipo de plantas, permite adaptación y la réplica en poblaciones rurales o asentamientos humanos, con problemáticas similares.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Universitat Politècnica de València y a la Universidad Católica Boliviana “San Pablo”, por la iniciativa de vincular actores bolivianos y españoles, en pro de la generación de conocimiento, para la mejora de la calidad de vida de las poblaciones vulnerables.

## REFERENCIAS

- [1] Available from: Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo - PNUD. (2015). Objetivos de Desarrollo Sostenible - Objetivo 6: Agua Limpia y Saneamiento. Recuperado el 15 de Junio de 2016, de Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo: <http://goo.gl/qj8gA8>
- [2] Available from: Organización Mundial de la Salud - OMS. (2004). Informe de Agua, Saneamiento y Salud. Recuperado el 7 de Julio de 2016, de Organización Mundial de la Salud: <http://goo.gl/kfbDhp>
- [3] American Water Works Association - Reserch Foundation. Tratamiento del agua por procesos de membrana. España: Mc Graw Hill (1998).
- [4] Available from: Instituto Nacional de Estadística – INE Bolivia. (28 de octubre de 2015). Instituto Nacional de Estadística. Recuperado el 1 de Julio de 2016, de Nota de Prensa - Día Nacional del Agua y Saneamiento: <http://goo.gl/T3pPrB>
- [5] Available from: Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente - PNUMA. (2011). Recuperado el 5 de Julio de 2016, de Perspectivas del Medio Ambiente en el Sistema Hídrico TDPS: <http://goo.gl/GG7n69>
- [6] Available from: Estado Plurinacional de Bolivia, Ministerio del Agua – Reglamentos Técnicos de Diseño para Sistemas de Agua – Tomo 2. (2004). Recuperado el 5 de Julio de 2016, de ANESAPA: <http://goo.gl/CT8iU3>

## Diseño de una planta de tratamiento de agua potable en base a coagulantes naturales en la comunidad El Choro (Bolivia)

**B. García Fayos<sup>(1)</sup>, J.M. Arnal-Arnal<sup>(1)</sup>, A. Pedregal<sup>(2)</sup>**

*(1) Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València  
Camino de Vera s/n 46022 Valencia.  
e-mail: beagarfa@iqn.upv.es*

*(2) Departamento de Medio Ambiente, Universidad Católica Boliviana "San Pablo"  
Av. 14 de Septiembre esquina c.2 N° 4807 La Paz, Bolivia  
e-mail: pedregalangela@gmail.com*

### RESUMEN

Pese a los enormes avances de la ciencia, la humanidad aún no ha resuelto problemáticas básicas como el acceso universal al agua potable, principalmente en zonas rurales de países en vías de desarrollo, concretamente en la comunidad El Choro (Bolivia), debido a la falta de tecnología adaptada o a la escasez de recursos. El presente trabajo plantea el diseño de una planta de tratamiento de agua con capacidad de 45.000 (L/d) utilizando como coagulante el extraído de la semilla de *Moringa oleifera*. El uso de esta tecnología sencilla y de bajo coste permitirá obtener agua tratada con la calidad requerida.

**Palabras clave:** *Potabilización, Moringa oleifera, Países en vías de desarrollo, Diseño, Planta de Tratamiento.*

### INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas se han sumado esfuerzos para incrementar el porcentaje mundial de acceso a fuentes de agua potable mejoradas, alcanzando en el año 2010 un 91%. Sin embargo, cabe resaltar que todavía quedan 663 millones de personas sin acceso a agua potable mejorada alrededor del mundo [1], siendo las zonas rurales de países en vías de desarrollo en su mayoría las más afectadas. Este escenario provoca que esta población recurra a fuentes de agua superficial o subterránea que por lo general se encuentran contaminadas y a grandes distancias de sus hogares, ocasionando enfermedades relacionadas con el agua, absentismo escolar y saneamiento deficiente, entre otros. En este sentido surge la necesidad de intensificar la aplicación de alternativas sostenibles de tratamiento de agua para comunidades deslocalizadas que no cuentan con sistemas de abastecimiento acorde a las necesidades, recursos y particularidades de cada región.

El uso de coagulantes naturales, como el extraído de semillas de *Moringa oleifera* se ha ido incorporando a estos procesos alternativos debido a las ventajas que tiene sobre los coagulantes sintéticos; alto rendimiento de remoción de turbidez, propiedades antimicrobianas, lodos biodegradables y bajo coste [2-3]. En este trabajo se plantea el diseño de una planta de tratamiento que utilice esta tecnología para obtener 45000 L/día de agua potable para una comunidad rural de Bolivia.

### CASO DE ESTUDIO E HIPÓTESIS DE DISEÑO

La comunidad El Choro fue escogida como caso de estudio debido a que cuenta con un sistema de tratamiento de agua basado en filtración, y dosificación de cal previo a

la distribución domiciliar a través de la red. Este sistema resulta insuficiente tal y como pone de manifiesto la elevada incidencia de enfermedades relacionadas con el agua principalmente en la población más vulnerable que son los niños. Se plantea un diseño de planta de tratamiento que permita mantener el sistema de abastecimiento actual pero que añada una línea adicional de suministro de agua de calidad para consumo humano.

## METODOLOGIA DE DISEÑO

La Tabla 1 describe la metodología seguida para el diseño de la planta de tratamiento.

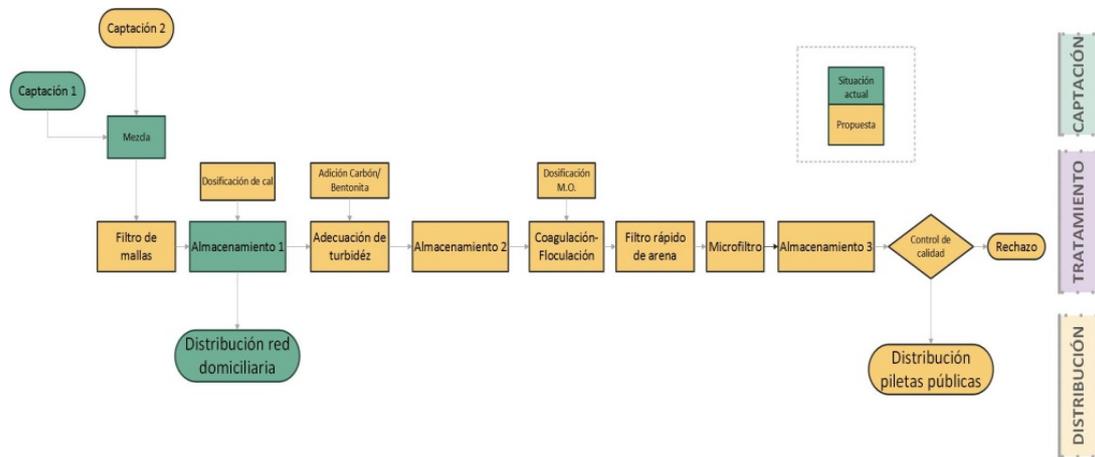
**Tabla 1.** Metodología de diseño de la planta de tratamiento

Tareas	Herramientas
Selección del caso de estudio en función a sus necesidades y a las características de la tecnología a aplicar seleccionada.	-Datos Gobernación del departamento de La Paz. -Datos Gobierno Municipal de Coripata. -Visita de campo. -Lista de verificación.
Toma de datos e indicadores del caso de estudio.	-Visita de campo. -Datos del Instituto nacional de Estadística.
Evaluación del sistema de abastecimiento de agua actual	-Visita de campo.
Recopilación de información sobre las fuentes de agua empleadas para suministro de la población.	-Analíticas de agua de la zona. -Visita de campo.
Revisión de la legislación vigente respecto a la calidad de agua potable requerida.	-Datos de Normativas de agua potable de Bolivia.
Demostración de la actividad coagulante de un extracto de <i>Moringa oleifera</i> en laboratorio.	-Prácticas en laboratorio del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear en la UPV (Valencia).
Valoración de una instalación de potabilización de agua descentralizada.	-Visita de campo (Náquera, Valencia).
Análisis y selección del emplazamiento de la instalación.	-Matriz de decisión.
Planteamiento del diseño, funcionamiento y procedimientos mantenimiento y limpieza	-Datos de Normativa de Diseño de Bolivia. -Datos técnicos proporcionados por la web. -Datos técnicos de experiencias previas del Proyecto AQUAPOT.
Estudio económico de inversión, operación, producción y mantenimiento del sistema.	-Lista de verificación de los elementos planteados en el diseño. -Datos de precios y costos actuales de los elementos planteados en el diseño.
Estudio técnico de la instalación en operación, mantenimiento y en caso de emergencia.	-Lista de verificación de las operaciones unitarias planteadas en el diseño.
Estudio social de adaptación e	-Datos sobre adaptabilidad e integración

integración de la comunidad con el proyecto	entre comunidades y proyectos sostenibles
---	---

## DISEÑO PROPUESTO

En la Figura 1 se muestra el diagrama de bloques de la propuesta de diseño realizada. La planta de tratamiento está compuesta por las siguientes etapas:



**Figura 1.** Diagrama de bloques de la propuesta de diseño

Fuente: Elaboración propia

**-Captación:** Se plantea una segunda captación superficial debido a deficiencias en el suministro de agua durante épocas de estiaje. La aducción y punto de mezcla ya son parte de la instalación actual.

**-Pre-tratamiento:** Se plantean 3 operaciones; un filtro de mallas para el desbaste de todo el material de arrastre, alcalinización del agua en tanque principal que ya es parte del sistema y donde se realizará también la separación del agua mejorada para distribución directa (76.5%) y del agua a ser potabilizada (23.5%). Finalmente se adecua la turbidez mediante la adición de carbón o bentonita cuando la fuente de agua presente una turbidez inferior a 30 NTU ya que la *Moringa oleifera* presenta mejores rendimientos con valores elevados de turbidez.

**-Tratamiento:** Se aplicará la coagulación y floculación mediante adición de extracto de *Moringa oleifera*, seguido de un proceso de filtración mediante filtros rápidos de arena y microfiltración. No se tiene previsto el proceso de desinfección debido a las propiedades antimicrobianas que tiene el coagulante natural escogido.

**-Almacenamiento:** Se tiene previsto 3 tipos de almacenamiento: el depósito existente con capacidad de 135 m<sup>3</sup> que contiene agua alcalinizada, dos depósitos de 2 m<sup>3</sup> cada uno que contienen agua de turbidez regulada y finalmente dos depósitos de 1 m<sup>3</sup> cada uno para almacenamiento de agua potable.

**-Distribución:** Se realizará de forma diferenciada; la red domiciliaria con la que se cuenta actualmente transportará agua mejorada proveniente del tanque principal para fines de uso secundario, mientras que el agua potable se distribuirá mediante 3 fuentes de abastecimiento públicas estratégicamente seleccionadas.

**-Elementos de control y monitoreo de la instalación:** Se tiene previsto el uso de medidores de caudal y presión y de boyas para control de nivel, de manera continua. Para un control regular se propone la adquisición de un turbidímetro, pH-metro y test de presencia/ausencia de contaminación microbiológica.

**-Mantenimiento y limpieza de la instalación:** Se proponen actividades de limpieza y mantenimiento a cargo de la Comunidad y del encargado de planta. Estas actividades son mínimas ya que la planta solo requiere la limpieza de todos los depósitos y un mantenimiento preventivo de los accesorios y equipos.

## CONCLUSIONES

Se propone el diseño de una planta de tratamiento de agua potable en base al uso de extracto de *Moringa oleifera* como coagulante natural. El diseño planteado está adaptado al actual sistema de abastecimiento de agua de la comunidad El Choro, reduciendo costos de inversión y operación de la planta ya que presenta las siguientes características:

- El tratamiento de potabilización se realiza al 23.5% del agua total captada y su distribución se realizará a través de 3 fuentes de abastecimiento públicas seleccionadas.
- Se conserva la actual red de distribución domiciliar para el suministro del 76.5% del agua total captada con una calidad superior a la que se tiene actualmente para su uso en actividades que no impliquen consumo directo.
- Se aprovecha el uso de obras civiles y aducciones existentes.

El uso de *Moringa oleifera* es una alternativa prometedora para aplicar en comunidades pequeñas deslocalizadas de bajos recursos ya que se evita el uso de químicos con elevado coste, evitando la generación de lodos con contenidos metálicos altos a la vez que presenta otras potencialidades de las que puede beneficiarse la comunidad [4].

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la cooperación del personal encargado del sistema de abastecimiento de agua de la comunidad El Choro y a las autoridades del Municipio de Coripata por el acceso a la información brindada.

## REFERENCIAS

- [1] OMS. Informe 2015 del PCM: Datos esenciales (2015).
- [2] García, B. Metodología de extracción in situ de coagulantes natural para la clarificación de agua superficial. Aplicación en Países en vías de Desarrollo. Universidad Politécnica de Valencia. Tesis de Master (2007).
- [3] García B., Rodríguez F., Arnal J., Sancho, M. Design of a water treatment plant for rural communities using the coagulant compound for *Moringa oleifera* seed. En 18 th International Congress on Project Management and Engineering. pp. 1799–1810 (2014).
- [4] Pritchard M., Craven T., Mkandawire T., Edmondson A.S., O'Neill, J.G. A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water – An alternative sustainable solution for developing countries. United Kingdom. Leeds Metropolitan University (2010).

## Estrategia para un Plan de Acción de la Gestión Integral de los recursos hídricos y ambientales en la Cuenca Alta del río Guadalquivir. Provincias Cercado y San Lorenzo del Departamento de Tarija, Bolivia.

I. Copa-Almazán.<sup>(1)</sup>, E.M. Villena-Martínez.<sup>(1)</sup>, J.I. Torregrosa-López.<sup>(2)</sup>,  
V.G. Lo-Iacono-Ferreira<sup>(2)</sup>

(1) Universidad Católica Boliviana "San Pablo"  
Calle colón entre Bolívar e Ingavi s/n, Tarija, Bolivia  
e-mail: ilsencopa@gmail.com

(2) Instituto en Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM)–  
Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, (03801) Alcoi, España

### RESUMEN

La planificación del uso y explotación de los recursos hídricos con la aplicación de herramientas y técnicas conceptuales permiten consolidar la integralidad de la sociedad y el medio ambiente. La administración adecuada y responsable del agua en la Cuenca Alta del Río Guadalquivir requiere de una línea estratégica con enfoque de manejo integral de cuenca, identificando la necesidad de la creación de un organismo único de gestión de agua, que este conformado por las distintas instituciones y sectores de la población tarijeña para la implementación de acciones con participación y compromiso conjunto enmarcado en un Plan de Acción de la Gestión Integral de los recursos Hídricos y Ambientales para el río Guadalquivir.

### INTRODUCCION

La Cuenca Alta del Río Guadalquivir, se ubica en el departamento de Tarija, situado al sur de Bolivia, país sudamericano con más de 10 millones de habitantes.



**Figura 1.** Área de estudio cuenca Alta del río Guadalquivir

El río Guadalquivir tiene una longitud aproximada de 70 kilómetros, de los cuales 50 atraviesan el área de estudio desde la zona de Trancas del Municipio de San Lorenzo hasta el Angosto de San Luis de Cercado.

Parte importante de la población del valle central tarijeño se localiza dentro del área de la cuenca Alta del río Guadalquivir, que presenta un significativo crecimiento urbano. La inadecuada planificación del agua para consumo, además de un saturado y deficiente sistema de recolección y tratamiento de las aguas residuales urbanas, en especial dentro del municipio de Cercado, son causa de una serie de problemas ambientales de origen hídrico.

El desarrollo acelerado en los municipios de Cercado y San Lorenzo conlleva altas tasas de crecimiento poblacional, requerimiento de vivienda y una demanda de servicios básicos como agua potable, saneamiento, energía y productos derivados de la agroindustria. Estas necesidades están transformando espacios territoriales, generando un desequilibrio ambiental entre la oferta y la demanda de los recursos hídricos de la cuenca, que en algunas situaciones obliga a los usuarios de diferentes sectores a buscar fuentes alternativas de agua, como fuentes subterráneas.

La generación de los impactos ambientales, debido a la descarga de aguas servidas sin tratamiento, contaminación pluvial, residuos sólidos y sedimentos que contaminan la calidad del agua, fauna y flora del área, afecta severamente las fuentes en las áreas medias y bajas de la cuenca alta del río Guadalquivir, que forman parte del patrimonio natural del Valle Central tarijeño. Asimismo, las aguas del río son utilizadas para riego y consumo humano, generando un riesgo para la salud pública de la población agravando el impacto del cambio climático con relación a la escasez de agua.

## METODOLOGIA

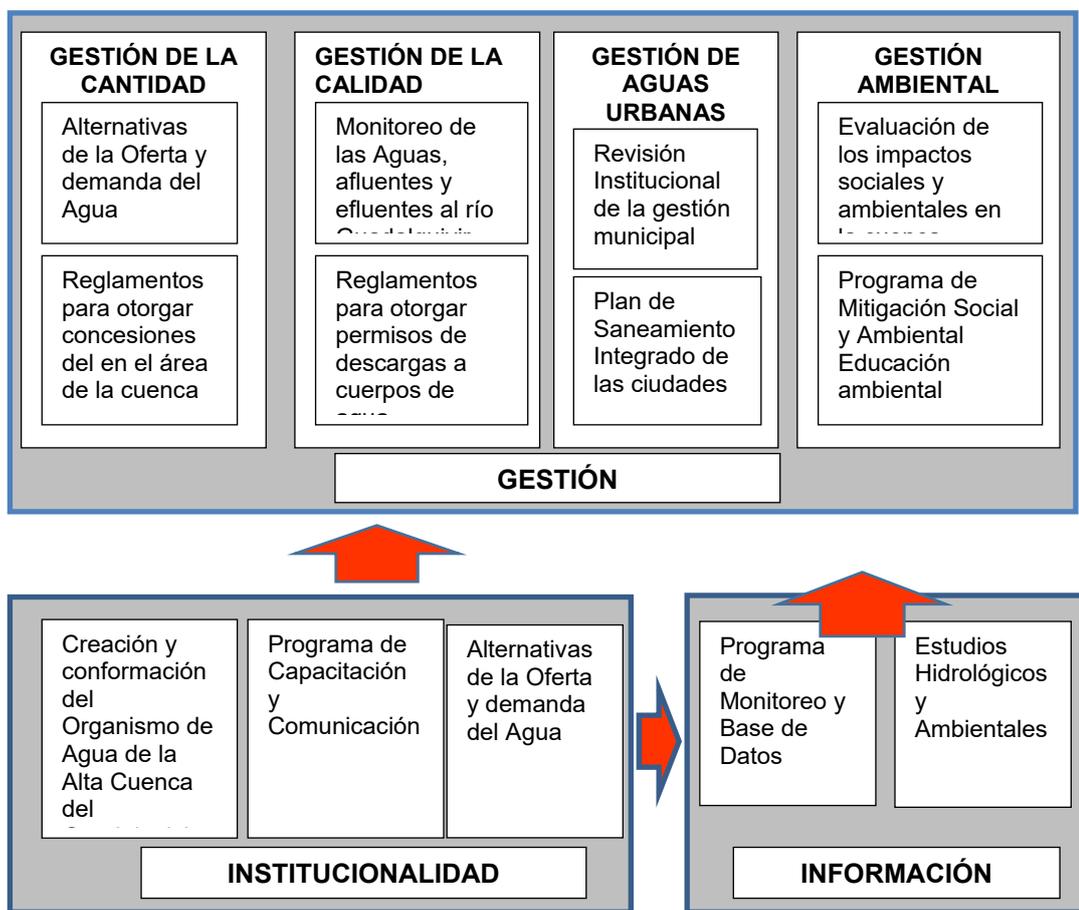
Para la elaboración de una estructura para la Gestión Integral de los Recursos Hídricos y Ambientales en la cuenca Alta del Guadalquivir, se realizó un análisis bibliográfico con relación al Manejo de Integral de Cuencas (MIC) y la Gestión Social de Cuencas (GSC) [1]. Asimismo, se recopilieron datos relacionados con los actores de instituciones principales en el sector de agua y saneamiento en el Departamento de Tarija, los Municipios de Cercado y San Lorenzo. Con la información obtenida se aplicó la metodología del Marco Lógico, para planificar, seguir y evaluar la estructura de Gestión propuesta para el Manejo de los Recursos Hídricos. Se realizó un análisis de participación, identificación de problemas y oportunidades en el modelo propuesto del Organismo de Gestión del Agua [1,2].

## RESULTADOS

Lograr una adecuada planificación del agua, aplicando una línea estratégica que integre los recursos naturales y la sociedad para afrontar la escasez del recurso hídrico en relación a un desarrollo sostenible, solo es posible realizando una estructura de gestión integral. Esta estructura debe abarcar las tres áreas fundamentales: institucionalidad, información y gestión [2]. El Plan de Gestión Integral de los recursos Hídricos y Ambientales del Guadalquivir, presenta un enfoque integral de cuenca, con implementación de actividades específicas a través de un **Organismo de Gestión**, que sea capaz de integrar los esfuerzos individuales de las instituciones, profesionales y la sociedad civil. El organismo de gestión tiene el reto de coordinar actividades concretas y prácticas en el contexto político, económico y social del Valle Central Tarijeño. El objetivo principal del organismo es administrar el agua de manera equitativa para el bienestar de la población y la sostenibilidad de los recursos hídricos.

El **Organismo de Gestión de la Cuenca Alta del Guadalquivir (OGCG)**, estará conformada por instituciones departamentales, locales, nacionales, instituciones y organizaciones privadas inmiscuidas en la problemática ambiental del río Guadalquivir. El OGCG tendrá poder de decisión y contará con la legalidad y legitimidad de funcionamiento. Asimismo, deberá poner en marcha el Plan de Acción de la Gestión Integral de los recursos Hídricos y Ambientales de la alta cuenca del Guadalquivir (PGIRHA) a través de las siguientes directrices [3,4]:

- a) **Sobre la Cantidad.** La cantidad de agua debe permitir garantizar un abastecimiento sostenible para el consumo con relación a la oferta y demanda.
- b) **Sobre la Calidad.** Se debe contar con un monitoreo y control sostenible de la calidad de las aguas en la cuenca y el manejo de las aguas residuales urbanas.



**Figura 2.** Estructura para la Gestión Integral de los Recursos Hídricos en la Alta Cuenca del Guadalquivir

## CONCLUSIONES

El PGIRHA permite encontrar una estrategia clara en la implementación de actividades con relación al saneamiento ambiental y recuperación del río Guadalquivir, introduciendo mecanismos y herramientas de gestión en la administración de los recursos hídricos de la cuenca Alta del Guadalquivir. La sostenibilidad ambiental es el enfoque del PGIRHA para afrontar los impactos generados por el cambio climático. Sin embargo, es necesaria la unificación de esfuerzos y la concienciación ambiental de la

población tarijeña partiendo de un *organismo único de gestión de la Cuenca Alta del Guadalquivir (OGCG)* que ejecute el plan en actividades orientadas a lineamientos de cantidad y calidad del agua.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Dirección del Campus de Alcoy de la Universitat Politècnica de València, a la Coordinación de la Maestría en Investigación del Agua por el apoyo en la elaboración del trabajo final de master, a las Autoridades Nacionales y Regionales de la UCB “San Pablo”, Autoridades y técnicos del Ministerio de Medio Ambiente y Agua, Gobernación del Departamento de Tarija, la Oficina Técnica Nacional de los Ríos Pilcomayo y Bermejo, la Asociación Boliviana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (ABIS) filial Tarija y profesionales independientes que aportaron con información valiosa para el desarrollo del trabajo final de master y la publicación del presente artículo.

## REFERENCIAS

- [1] Available from: Ministerio de Medio Ambiente y Agua. Programa Plurianual de Gestión Integrada de Recursos Hídricos y Manejo Integral de Cuencas. <http://www.riegobolivia.org>
- [2] Available from: Global Water Partnership - South America. (01 de febrero de 2008). [www.gwpsudamerica.org](http://www.gwpsudamerica.org).
- [3] Global Water Partnership (GWP) Red Internacional de Organismos de Cuenca (INBO). Manual para la Gestión Integrada de Recursos Hídricos en Cuencas. Francia: Empresa Gráfica Mosca - D.L.: 350.985 (2009).
- [4] Available from: Comisión Nacional del Agua - CONAGUA (México). <http://www.conagua.gob.mx>.

## Eliminación de contaminantes en aguas residuales mediante procesos de oxidación avanzada

**N. Alave<sup>(1)</sup>, M. Espinoza<sup>(1)</sup>, M. Velasquez<sup>(1)</sup>, S. Zegarra<sup>(1)</sup>, L. Santos-Juanes<sup>(2)</sup>**

*(1) Universidad Católica Boliviana San Pablo, Ave 14 de Septiembre 2, La Paz 4807, Bolivia /  
Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)*

*(2) Director de proyecto. Profesor adjunto Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)*

### RESUMEN

El masivo consumo y producción de fármacos (Diclofenaco, Ketoprofeno), plaguicidas (Clorfenvinfos) y colorantes textiles (Acid blue 25) plantean desafíos sustanciales para la regulación y control de su impacto en el medio ambiente. En especial si de contaminación hídrica se trata. Estos contaminantes son difíciles de eliminar en aguas residuales, por este motivo es que se buscan tecnologías que permitan su reducción en forma rápida y económica. Dentro de estas tecnologías surgen los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) como una alternativa que emplea energía solar, operando en condiciones de temperatura y presión ambientales, y se caracteriza por la producción de radicales  $\cdot\text{OH}$ , éstos permiten la mineralización de los contaminantes para su eficiente eliminación.

Las técnicas que se utilizarán en este trabajo son procesos de oxidación avanzada: Fotólisis directa del contaminante, Fotólisis con peróxido de hidrógeno, Fotocatálisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y Fotocatálisis en homogéneo mediante el proceso de foto-Fenton, utilizando la radiación solar como fuente de luz y energía. Considerando que, a nivel del mar los resultados de estas técnicas son buenos, se presume que al trabajar a una altura de 3.600 msnm (altitud de la ciudad de La Paz, Bolivia), los resultados serán aún mejores por tener mejor radiación solar.

Se usarán espectrofotometría UV-vis y cromatografía líquida de alta resolución para determinar la evolución de la concentración de cada contaminante con el tratamiento. A partir de estos cuatro ensayos se determinará la técnica más eficiente para la eliminación de cada contaminante motivo de estudio.

### INTRODUCCIÓN

Los POA's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze [1], quien definió los POA's como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos, utilizando la radiación solar como fuente de luz y energía, recordando que la exposición de moléculas a energía produce la rotura de enlaces moleculares y la activación de semiconductores, permitiendo así la degradación de cualquier materia. Es por ello que, algunos POA's, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis entre otras, realizan transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados, condiciones que otorgan a este tratamiento ventajas frente a tratamientos convencionales: alto rendimiento del mismo, sin importar el tipo de contaminante a tratar, fácil operación a bajos costos, no requiere concentraciones mínimas del contaminante, se acopla a sistemas de tratamiento

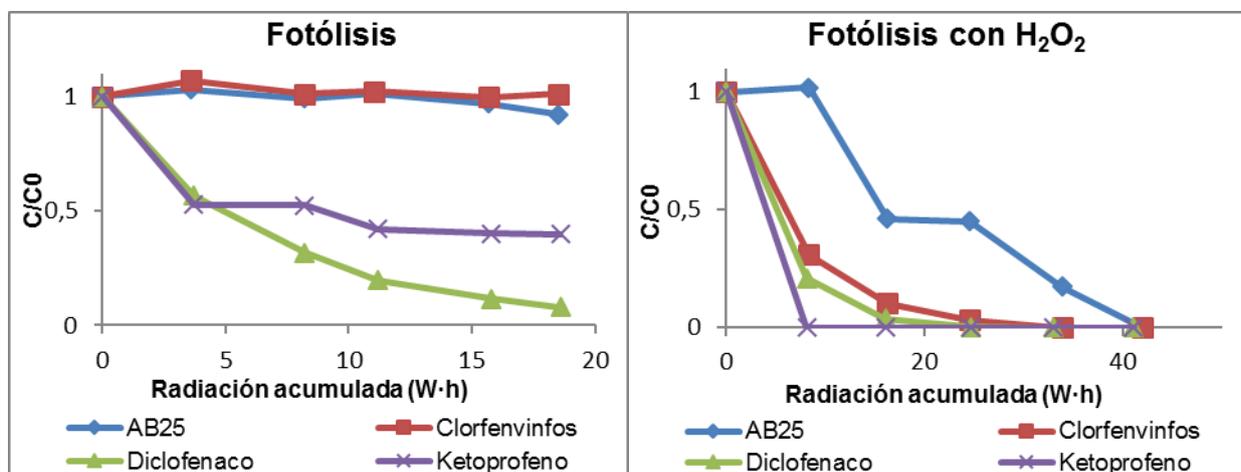
existentes, la desinfección de patógenos es simultánea entre otras además de la característica más importante que es el uso de una fuente de energía limpia e inagotable.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

Se prepararon soluciones iniciales de cada contaminante, Acid blue 25, Clorfenvinfos, Diclofenaco y Ketoprofeno, con una concentración de 5 mg/L, que fueron sometidas a exposición solar (fotólisis) y a cuatro técnicas de POA fotoquímicos con igual intervención de radiación solar: Fotólisis con  $H_2O_2$ , Fotocatálisis heterogénea y Foto-Fenton. Se realizó el correspondiente muestreo de cada tratamiento en periodos de tiempo dependientes de la técnica a aplicar, para monitorear los niveles de degradación, las variables registradas fueron:

- Nivel de radiación Acumulada, utilizando un radiómetro marca Acadus 85 de tipo fotométrico, con sensor ultravioleta de teflón.
- Nivel de pH antes y después de la aplicación de las técnicas, con la ayuda de un pHmetro modelo PH BASIC 20 de la marca Crison
- Nivel de concentración de los contaminantes, se analizaron cada una de las muestras de Diclofenaco y Ketoprofeno obtenidas mediante cromatografía líquida con un Cromatógrafo Merck Hitachi Serie LaChrom modelo L-7000. En el caso del Acid blue 25 las respectivas muestras se analizaron mediante espectrofotometría usando un espectrofotómetro UV/Vis modelo UH5300 marca Hitachi.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Figura 1.** Resultados de la aplicación de Fotólisis y Fotólisis con peróxido de hidrógeno

- Fotólisis.- Se verificó que por simple radiación solar (fotólisis) la degradación de los contaminantes Clorfenvinfos y Acid blue no es posible, sin embargo los compuestos farmacéuticos sí presentaron una disminución de las concentraciones iniciales. El Diclofenaco, mostró la mayor degradación mayor, registrando un 92.16% de degradación, frente a una menor sensibilidad del Ketoprofeno a esta técnica con sólo al 60% de eficiencia del tratamiento. Los resultados de este experimento muestran que los últimos 90 minutos registran un nivel de degradación mínimo contrastando con los primeros 30 minutos de tratamiento en los que se consigue la degradación de la mitad de la concentración inicial.

- Fotólisis con  $H_2O_2$ .- Se constató que la adición de  $H_2O_2$  incrementa el porcentaje de degradación del Clorfenvinfos, alcanzando prácticamente el 100% a hora y media del tratamiento, El efecto en al Acid Blue 25 es diferente pues al igual que en el primer experimento no se aprecian cambios significativos. En el caso de los fármacos, los resultados exponen la eliminación del contaminante en dos horas de tratamiento en el caso del Diclofenaco y de 30 minutos en el caso del Ketoprofeno, por tanto la sensibilidad de ambos a este tratamiento es alta, en especial para el Diclofenaco que logra el 99.66% de degradación en tan solo 4 min.

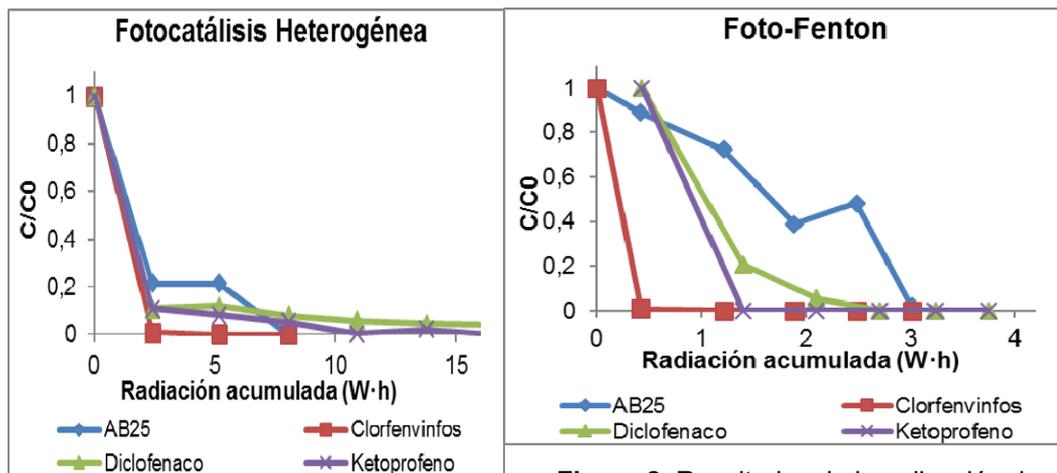


Figura 2. Resultados de la aplicación de Fotocatálisis heterogénea y Foto-Fenton

- Fotocatálisis heterogénea.- La degradación de Clorfenvinfos es inmediata, registrándose el 100% de eficiencia a 10 minutos de iniciado el experimento, al igual que el Ketoprofeno, en el caso del Diclofenaco no se alcanza la degradación total con un 95.82%. Por el contrario, no se observa efecto alguno en el AB25, se presume que se debe a la filtración que se realiza al tomar la muestra que además de retener el  $TiO_2$  detiene el colorante textil.
- Foto Fenton.- Esta poderosa técnica consiguió resultados favorables en el tratamiento de todos los contaminantes, obteniendo el 100% de degradación, con la peculiaridad de la degradación casi inmediata de Clorfenvinfos y Ketoprofeno.

## CONCLUSIONES

A partir del análisis y resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio, se puede exponer las siguientes conclusiones:

- La fotólisis directa de contaminantes solo ha producido cambios apreciables en los contaminantes farmacéuticos mientras que los de origen industrial permanecen inalterables.
- La adición de peróxido de hidrógeno (fotólisis +  $H_2O_2$ ) consigue la total eliminación de los 4 contaminantes estudiados.
- La fotocatálisis heterogénea y el proceso foto-Fenton son mucho más rápidos en conseguir la degradación de los contaminantes, aunque su aplicación real es más compleja.

- Dadas las excelentes condiciones de irradiación de La Paz, se proponen la fotólisis y la fotólisis en presencia de peróxido como posibles métodos de tratamiento de aplicación real por su sencillez técnica y su bajo coste.

## REFERENCIAS

- [1] Glaze, W.H., Drinking-water treatment with ozone. *Environmental Science & Technology*, 1987. 21(3): p. 224-230.
- [2] Scott, J.P.O., David F., Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 1995. 1(1): p. 88 -103.
- [3] Litter, M.I., Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares Solar SafeWater, 2012. 1: p. 18.

## Estudio del porcentaje de carga en composites de BioPE con *Thymus Moroderi*

**N. Montanes, T. Boronat, O. Fenollar, J.M. Ferri, A. Jorda-Vilaplana**

*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 la última década, el campo de los biocomposites y en concreto de los Wood Plastic Composites (WPC) es fruto de múltiples y variadas investigaciones año tras año. Los motivos de este auge son, por un lado, el incremento de la conciencia medioambiental a nivel mundial, y por otro lado, el hecho de que las cargas lignocelulósicas, además de ofrecer unas buenas propiedades en el desarrollo de “compounds” con matriz termoplástica, presentan una reducción del coste económico final del producto, lo que las hace muy atractivas a los fabricantes. En el presente trabajo, partiendo de un bio-compuesto cuya matriz es un bio-polietileno (bioPE) que se obtiene de la caña de azúcar y cuya carga de refuerzo lignocelulósica es *Thymus Moroderi* (TM), como residuo de la destilación de un licor elaborado por una empresa local, se ha estudiado la influencia del porcentaje de la carga sobre las propiedades finales del compuesto, analizando el comportamiento térmico y mecánico, variando pues el porcentaje de la carga desde un 10% hasta un 50%, pasando por un 20%, un 30% y un 40%. Si bien la procesabilidad del bio-compuesto con un 50% de TM se ve reducida, así como la rigidez aumentada, es posible inyectar piezas con él, dando como resultado una importante reducción de costes y de impacto medioambiental. Además, el TM posee propiedades antioxidantes que retrasan la degradación de la matriz, facilitando de este modo la procesabilidad. Pero no todo son bondades en el ámbito de las cargas lignocelulósicas. Las características hidrofílicas de éstas, frente a las hidrofóbicas de los plásticos, hacen que se precisen agentes de acoplamiento que mejoren la interface entre ambos constituyentes. Es por ello que en fases anteriores al presente estudio fueron analizados diferentes agentes de acoplamiento y su proporción óptima de aplicación.

### INTRODUCCIÓN

El efecto invernadero, la deforestación de los bosques, el incremento imparable de los desechos derivados del exacerbado consumismo de las sociedades actuales, los vertidos incontrolados de sustancias peligrosas, el calentamiento global, la lluvia ácida, etc. son las consecuencias negativas del desarrollo del ser humano, pero por fin, en los últimos años, el hombre es cada vez más consciente de los efectos altamente perjudiciales que su comportamiento está causando sobre la salud del planeta. Así pues, como consecuencia de que los individuos cada vez presentan una mayor conciencia medioambiental se está produciendo un cambio, el cual está impulsando, entre otras cosas, la búsqueda de nuevos materiales renovables, reutilizables, reciclables, biodegradables, etc. [1-4]

Y en esa búsqueda de nuevos materiales “eco-amigables”, los compuestos termoplásticos reforzados con cargas lignocelulósicas son cada vez más utilizados en sectores como el de la construcción, el del automóvil y en otras tantas aplicaciones de consumo como consecuencia de las ventajas inherentes de estas cargas, tales como bajo coste, baja densidad, alta rigidez y resistencia específica de los compuestos,

bajos requerimientos para su procesado, renovabilidad, abundancia, etc. [1, 3, 5, 6]. Las fibras y cargas lignocelulósicas generalmente empleadas en estos Wood Plastic Composites (WPC) provienen de diversos orígenes, como por ejemplo del yute, del lino, del cáñamo, de la piña, del coco, del maíz, del arroz, etc. [7, 8]

El *Thymus Moroderi* (*TM*), también llamado cantahueso o cantueso, es una pequeña planta endémica de algunas zonas de las provincias de Alicante y Murcia (España), del género del *Thymus*. El *TM* posee propiedades antibacterianas y antioxidantes [9]. La empresa "Licores Sinc, S.A." lo emplea para la fabricación de una de sus bebidas espirituosas, siendo que tras su destilación se genera una importante cantidad de residuo lignocelulósico, que al no emplearse en ningún otro subproceso, se vierte directamente a la basura. El presente trabajo es fruto de una investigación centrada en el desarrollo de un nuevo material compuesto de origen completamente natural, ya que el *TM* es empleado como carga de un bio-polietileno (bioPE) obtenido del etanol de la caña de azúcar.

Pero no todo son ventajas en los Wood Plastic Composites (WPC). Los polímeros son hidrofóbicos por naturaleza y las fibras lignocelulósicas hidrofílicas, lo que provoca una pobre adherencia entre la matriz y las cargas, la cual se traduce en que estos compuestos presentan unas malas propiedades mecánicas. La baja compatibilidad entre las dos fases, matriz y carga, no permite una transferencia efectiva de tensiones, ni una distribución eficaz del esfuerzo a lo largo de la interface. Es por todo esto que se añaden agentes de acoplamiento con el fin de mejorar la interacción entre las fases matriz y carga. Estos agentes actúan generalmente proporcionando una superficie hidrofóbica a la carga, incrementando de este modo su adherencia con los polímeros hidrofóbicos [3, 7, 10]. En fases anteriores al presente trabajo, ya fueron analizados diferentes agentes de acoplamiento, y la proporción adecuada en la cual añadirlos. El objetivo ahora es estudiar la influencia del porcentaje de la carga sobre las propiedades finales.

## EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados en la elaboración de este nuevo material compuesto ha sido como matriz un bio-polietileno de alta densidad, grado SHA7260, suministrado por Braskem (São Paulo, Brasil), el *Thymus Moroderi* fue proporcionado como residuo por la compañía Licores Sinc, S.A. (Alicante, España) y el agente de acoplamiento usado ha sido el Poly(Ethylene-co-glycidil Methacrylate) (PEGM) de Sigma-Aldrich Química, S.A. (Madrid, España). Se han preparado diferentes mezclas con el bioPE con porcentajes de carga de *TM* del 10%, 20%, 30%, 40% y 50%. El agente de acoplamiento ha sido añadido en un 10% respecto del porcentaje de la carga.

El primer paso ha sido el secado del *TM* durante 24 horas en un horno a 60°C con el fin de eliminar el alcohol de la destilación por evaporación. Después el *TM* ha sido molido y pasado a través de un tamiz con un tamaño de 25 µm de malla, empleando para ello el molino centrífugo Mill ZM 200 (Retsch, Düsseldorf, Alemania). El mezclado en fundido para la correcta elaboración de los blends ha sido realizado empleando una extrusora de doble tornillo corrotante D30 de Dupra (Alicante, España), aplicando un perfil de temperaturas de proceso, desde la zona de alimentación, hasta la boquilla, de 180, 185, 190 y 195 °C. La velocidad de giro fue fijada en 20 rpm. Tras la extrusión los blends han sido peletizados para poder inyectar probetas normalizadas para los ensayos de tracción, de flexión y de impacto. La inyección ha sido efectuada a 200°C empleando la inyectora Meteor 270/75 de Mateu&Solé® (Barcelona, España). Los bio-compuestos han sido caracterizados térmicamente efectuando un análisis calorimétrico empleando un DSC Mettler-Toledo 821e (Mettler-Toledo Inc.,

Schwerzenbach, Suiza) y un análisis termogravimétrico utilizando un TGA Mettler-Toledo 851e-TGA-SDTA system (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza). También se han desarrollado una serie de ensayos de flexión y de tracción usando la máquina universal de ensayos de flexión ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) y unos ensayos de impacto con la máquina de ensayos totalmente instrumentada con un péndulo Charpy de la firma Metrotec (San Sebastian, España).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se exponen los resultados obtenidos de los análisis térmicos (DSC y TGA). La temperatura de fusión del bioPE aumenta ligeramente con la adición de la carga de *TM*, pero no de manera significativa. En cambio, la entalpía o energía a aportar para la fusión del material, se ve drásticamente reducida según aumenta el porcentaje de carga de *TM*, ya que se reduce la cantidad de polímero a fundir. Esto conlleva un ahorro de costes en los procesos de fabricación en los que se trabaja con el material fundido (extrusión e inyección por ejemplo). Por otro lado, la temperatura de degradación se ve retrasada en función del porcentaje de carga, debido a los componentes fenólicos del *TM* que actúan como antioxidantes, lo que aumenta el rango de temperaturas de procesamiento del material.

**Tabla 1.** Resultados térmicos del bioPE y de los compuestos con diferentes porcentajes de *TM*.

	Entalpía Normalizada (J/g)	Temperatura de Fusión (°C)	Temperatura de Degradación (°C)	Temperatura (°C) al 2% de pérdida de peso
PE	178,23	136,08	253,60	364,52
PE-10TM-1.0PEGM	175,77	141,46	251,19	329,67
PE-20TM-2.0PEGM	145,65	139,32	262,79	300,33
PE-30TM-3.0PEGM	133,72	140,38	270,60	287,33
PE-40TM-4.0PEGM	98,671	138,56	277,76	284,33
PE-50TM-5.0PEGM	80,945	138,50	285,92	276,00

**Tabla 2.** Resultados mecánicos del bioPE y de las mezclas con diferentes porcentajes de *TM*.

	Módulo de Tracción (MPa)	Resistencia máxima tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Módulo Flexión (MPa)	Resistencia máx. flexión (MPa)	Energía impacto Charpy (kJ/m <sup>2</sup> )
PE	373 ± 8,61	19,6 ± 0,2	520 ± 8,8	804,7 ± 30,0	23,9 ± 0,2	3,10 ± 0,02
PE-10TM-1.0PEGM	473 ± 14,9	21,1 ± 0,6	8,47 ± 0,6	790,0 ± 81,1	23,5 ± 1,7	2,30 ± 0,03
PE-20TM-2.0PEGM	491 ± 40,3	22,1 ± 0,9	5,39 ± 0,5	938,9 ± 70,7	27,8 ± 1,2	1,90 ± 0,01
PE-30TM-3.0PEGM	554 ± 42,1	23,6 ± 0,7	3,63 ± 0,4	1369 ± 99,7	33,2 ± 2,6	2,60 ± 0,03
PE-40TM-4.0PEGM	708 ± 16,3	24,3 ± 0,7	2,89 ± 0,2	1536 ± 120	34,5 ± 3,4	2,40 ± 0,02
PE-50TM-5.0PEGM	760 ± 30,8	26,0 ± 0,3	2,45 ± 0,3	1848 ± 130	37,1 ± 3,2	2,70 ± 0,03

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos de la caracterización mecánica. Se puede concluir que el *TM* empleado como carga lignocelulósica incrementa la rigidez del compuesto, ya que se reduce de manera considerable el alargamiento a la rotura con tan sólo un 10% de *TM*, así como la cantidad de energía que puede absorber el material ante un impacto, pero, por otro lado, la buena labor del agente de acoplamiento utilizado produce una mejora significativa de la resistencia mecánica en función de la cantidad de *TM* añadido, con respecto a la del polímero sin carga, debido

a que hay una distribución eficaz del esfuerzo a lo largo de la interface entre la matriz y la carga.

## CONCLUSIONES

La adición de *TM* como carga en materiales compuestos de bioPE reduce la cantidad de energía necesaria para fundir el material y aumenta la temperatura de degradación, en función del porcentaje introducido, lo que son ventajas desde el punto de vista de la procesabilidad de los materiales y del impacto medioambiental. Aunque los compuestos resultantes presentan una mayor rigidez, la buena labor del agente de acoplamiento empleado provoca una mejora significativa de la resistencia mecánica.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la empresa "Licores Sinc, S.A." su inestimable colaboración a través de la aportación del *Thymus Moroderi*.

## REFERENCIAS

- [1] Ashori A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries. *Bioresource Technology*. 2008;99(11):4661-7.
- [2] Satyanarayana KG, Arizaga GGC, Wypych F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. *Prog Polym Sci*. 2009;34(9):982-1021.
- [3] Tserki V, Matzinos P, Kokkou S, Panayiotou C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;36(7):965-74.
- [4] Tserki V, Matzinos P, Panayiotou C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part II. Development of biodegradable composites using treated and compatibilized waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006;37(9):1231-8.
- [5] John MJ, Thomas S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 2008;71(3):343-64.
- [6] Alves C, Ferrão PMC, Silva AJ, Reis LG, Freitas M, Rodrigues LB, et al. Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites. *Journal of Cleaner Production*. 2010;18(4):313-27.
- [7] Habibi Y, El-Zawawy WK, Ibrahim MM, Dufresne A. Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues. *Compos Sci Technol*. 2008;68(7-8):1877-85.
- [8] Faruk O, Bledzki AK, Fink HP, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Prog Polym Sci*. 2012;37(11):1552-96.
- [9] Ruiz-Navajas Y, Viuda-Martos M, Sendra E, Perez-Alvarez J, Fernández-López J. In vitro antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with *Thymus moroderi* or *Thymus piperella* essential oils. *Food Control*. 2013;30(2):386-92.
- [10] Yang H-S, Wolcott MP, Kim H-S, Kim S, Kim H-J. Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. *Composite Structures*. 2007;79(3):369-75.

## Caracterización de films ecológicos de PBS/PLA para el sector envase y embalaje.

**M. Zornoza-Martínez, P. Limiñana-Gregori, D. García-García,  
M.D. Samper, V. Fombuena**

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV),  
Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n, 03801 Alcoy (Alicante)  
e-mail: zornoza.maria@gmail.com*

### RESUMEN

Actualmente, los materiales poliméricos utilizados en la industria del envase y embalaje de productos alimenticios son de origen petroquímico, lo que provoca una gran problemática ambiental. El presente trabajo plantea un nuevo material polimérico biodegradable para la realización de films en el sector alimenticio. Este polímero es un blend obtenido de dos materiales 100% biodegradables como son el polibutil succinato (PBS) y el ácido poliláctico (PLA) con el objetivo de conseguir un menor impacto ambiental.

### INTRODUCCIÓN

El modo de vida actual, conlleva un incremento de alimentos ya envasados. Todos estos envases generan una elevada cantidad de residuos de origen polimérico, lo cual conlleva una serie problemática ambiental. Dentro del sector del envase y embalaje, los dos polímeros de mayor consumo mundial son el polipropileno (PP) y el polietileno (PE). La presente investigación, centra el objetivo principal en obtener un material que pueda competir y/o sustituir a los actuales, con un menor impacto ambiental.

Nuestra propuesta consiste en un blend de dos bioplásticos como sustitución de estos polímeros. El principal polímero escogido es el polibutil succinato (PBS), el cual, a pesar de ser de origen petroquímico, debido a sus estructuras químicas es 100% biodegradable. El otro componente del blend es el ácido poliláctico (PLA), el cual, además de ser biodegradable, debido a que la naturaleza de los enlaces de carbono de sus estructuras, se puede obtener a partir de componentes bio, como la fermentación de la lactosa presente en la leche o la fermentación de subproductos obtenidos a partir de cereales.

El objetivo que se intenta conseguir en este estudio es desarrollar un blend biodegradable, que sea capaz de incrementar la baja resistencia mecánica del PBS y las bajas propiedades de elongación del PLA [1, 2]. El mercado final del blend desarrollado será el sector del envase y del embalaje.

### MÉTODOS EXPERIMENTALES

Para estudiar el blend, se han realizado diversas proporciones PBS:PLA en porcentajes de 10 en 10% del peso en seco del peso total, hasta la proporción 50:50. Previamente las muestras de PBS y PLA han sido secadas durante 24 horas a 80°C, ya que se trata de polímeros higroscópicos. Cada una de las proporciones ha sido extruida con una máquina de extrusión de doble husillo, dónde las temperaturas de perfil de la máquina fueron 130°, 145°, 160° y 175°C. Después de enfriarse, lo

diferentes componentes se trituran para poder obtener pellets y ser procesados por inyección utilizando una temperatura de inyección de 160°C.

#### **Caracterización mecánica**

Cada uno de los blends llevados a cabo se ha caracterizado mecánicamente mediante un estudio de las propiedades de tracción, siguiendo las especificaciones de la normativa correspondiente que son una velocidad de alargamiento de 10 mm/min con una célula de 5 kN, analizándose 5 muestras de cada composición para una mayor optimización de los resultados y obteniendo un valor promedio.

#### **Caracterización termo-mecánica**

Esta caracterización se lleva a cabo mediante análisis dinámico mecánico (DMA). Para poder comprobar cuáles son las temperaturas críticas del material, así como el comportamiento de las diferentes composiciones en relación a la temperatura. Este estudio se ha realizado con un intervalo de temperaturas entre -50 y 80°C.

#### **Caracterización óptica**

La caracterización óptica de la superficie de rotura de las diferentes proporciones se ha realizado mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) de la marca FEI Phenom (Eindhoven, Países Bajos)

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La caracterización mecánica efectuada mediante el ensayo de tracción, nos aporta información de que la incorporación de PLA en las muestras, tal y como se observa en la Tabla 1, incrementa la resistencia del blend, y que a diferencia de lo que se esperaba incrementa la elasticidad del nuevo polímero [3]. Los valores obtenidos oscilan entre 224 MPa para la muestra de PBS a valores de más de 600 MPa para una muestra PBS:PLA 50:50

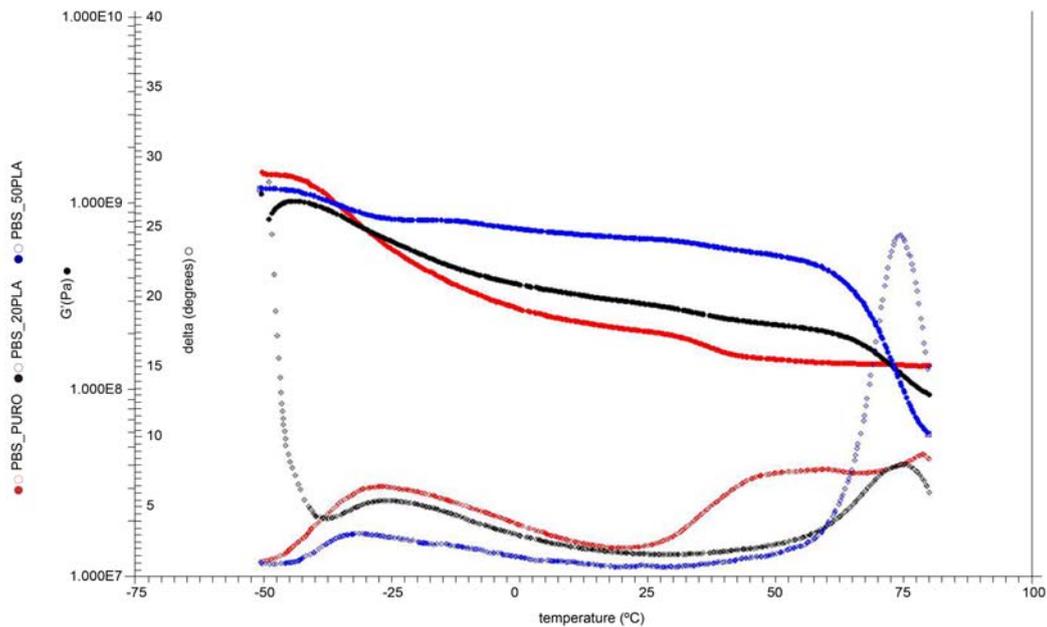
**Tabla 1.** Resultado promedio de los valores del ensayo tracción obtenidos.

	F Max (N)	R Max (Mpa)	% ( $\epsilon$ )	Módulo Yoyng (Mpa)
0 (PLA)	1259,04	31,462	419,36	224,04
10	1320,56	33,01	631,94	303,65
20	1409,98	32,256	652,332	416,91
30	1419,76	35,498	438,432	511,85
40	1513,84	37,846	267,432	556,48
50	1641,38	41,034	327,388	624,55
100 (PLA)	2491	62,276	0	3.594,00

Los resultados de las características obtenidas con la caracterización mecánica, se confirman también con el análisis termomecánico, el cual, nos muestra unos valores prácticamente constantes a lo largo de un amplio rango de temperaturas, todas ellas de un intervalo de ámbito doméstico común.

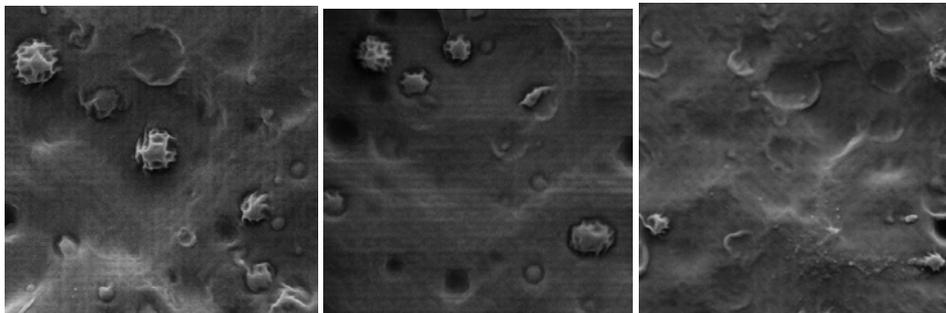
En la Grafica 1, se observan también las temperaturas críticas del material. En ellas se observa que las temperaturas comunes a nivel doméstico, no son temperaturas

críticas, hecho que se confirma con la estabilidad mecánica en ese rango de temperaturas. Y que las temperaturas a las cuales se procesan el material, no suponen ningún problema en ninguno de los polímeros que conforman el blend.



**Figura 1.** Resultado del DMA del 50PBS-50PLA, 80PBS-20PLA y 100PBS

Mediante la visualización de las superficies de rotura en microscopía electrónica de barrido (SEM) (Imagen 1), observamos que existe una miscibilidad en el material la cual no era visible por otros investigadores.



**Figura 2.** Vista del detalle de algunas de las SEM del blend.

## CONCLUSIONES

El incremento de elasticidad a las proporciones más elevadas de PBS, se achaca a la existencia de miscibilidad entre ambos materiales. Esta, provoca que en casos como en la mezcla del 80PBS-20PLA la resistencia del material incremente y que la elasticidad del mismo también, hasta un 55%.

El rango de temperaturas en el cual el material se comporta de forma estable, resulta óptimo para las aplicaciones que se pretendían, ya que el usuario podría hacer uso de este material completamente biodegradable entre un rango de temperaturas altamente

común a nivel doméstico, pudiendo poner el polímero en el congelador y dejarlo cerca del fuego, como los “tuperware” actuales sin temor a que ocurra algún problema con el material.

## REFERENCIAS

- [1] Elwathing, E., Wei Y., Jiao, H., Muhuo Y., Journal of Fiber Bioengineering and Informatics. 6:1, 85-94 (2013).
- [2] Bhatia A., Gupta R., Bhattacharya S., Choi H., Korea-Australia RheologyJournal, 19 :3, 125-131 (2007).
- [3] Yokohara T., Yamaguchi M., European Polymer Journal, 44, 677–685 (2008)

## Mejora de los tejidos de punto mediante el control estadístico de la variación dimensional durante los procesos de tintura.

J. Llinares Berenguer<sup>(1)</sup>, P. Miró i Martínez<sup>(2)</sup>, P. Díaz García<sup>(1)</sup>.

(1) Dpto. Ingeniería textil y papelela, Universitat Politècnica de València Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante), e-mail :jorllibe@doctor.upv.es

(2) Dpto. Estadística, Universitat Politècnica de València Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)

### RESUMEN

La inestabilidad dimensional de los tejidos de punto, desde las fases de su producción hasta formar el tejido acabado, tienen un alto grado de inestabilidad dimensional que necesita ser minimizado. Algunas de las variables que intervendrán en la contracción del tejido están relacionadas con las características del tejido en cuanto a estructura, la utilización de la fibra en la elaboración del hilo, el tipo de hilatura empleada o el proceso de tintura utilizado. Para obtener tejidos de punto con una estabilidad dimensional óptima, se han utilizado diferentes herramientas estadísticas, desde modelos de regresión hasta diseños de experimentos, que nos ayude a evaluar todas las variables del proceso productivo (materia prima, máquinas y procesos) que son responsables de esta variación. De esta forma se quiere conseguir garantizar la calidad del producto sin necesidad de generar costes y mermas.

### INTRODUCCIÓN

El gran interés por el estudio de la estabilidad dimensional de los tejidos realizados con algodón, hace encontrar publicaciones de esta temática. Una de las más destacadas habla sobre la predicción de los cambios dimensionales en tejidos circulares de algodón [1]. En este estudio, Ulson de Souza, Cabral Cherem y Guelli U.Souza, han realizado una base de datos del proceso de relajación del género de punto de algodón en todas sus fases de fabricación. Paralelamente se requiere de un sistema de desarrollo que simula todas las variables del proceso. Este estudio se basa en el principio de que cada industria debe determinar sus propios factores  $K$ , calculados para cada línea de procesamiento.

Según Munden [2], a partir de sus ecuaciones se puede verificar que los factores que representan las dimensiones del tejido están relacionados con los cursos, galga y longitud de la puntada.

Posteriormente, para los tejidos de punto liso, Doyle [3] encontró que la densidad de puntada sólo depende de la longitud del bucle, y es independiente de las variables del hilo y del tejido de punto.

Otro estudio de Munden [4] demostró que las dimensiones de tejidos de lana de punto liso, en un estado de energía mínima, depende únicamente de la longitud del hilo en cada bucle.

Nutting [5] introdujo otra variable que es el título del hilo y propone una pequeña modificación de la ecuación básica.

Knapton [6] ha demostrado que la estabilidad dimensional en telas de punto liso se puede lograr ya sea por medios mecánicos, técnicas de relajación o tratamientos

químicos. También demostró que la geometría del bucle estable es casi idéntica para la lana y para el algodón en tejidos de punto liso.

El proyecto "Starfish" [7] [8] es un programa de investigación que intenta proporcionar un método de trabajo riguroso y una base de datos suficientemente completa para predecir el encogimiento y el peso por metro cuadrado de un tejido de punto de algodón acabado basándose solamente en conocer unos parámetros (máquina, hilo, densidad de malla), el proceso final, y las dimensiones finales nominales.

Prácticamente todos los estudios encontrados se basan en estructuras de punto liso o single jersey. Para cada proceso de fabricación se tienen que tener unas constante **K** diferentes. Es por ello que este estudio tiene como objetivo el modelizar un algoritmo que calcule la estabilidad del tejido, no sólo en sentido longitudinal, sino también al ancho, a partir de las mínimas variables posibles, con la finalidad de optimizar el proceso y hacerlo más competitivo. Las estructuras de tejido que se quieren modelizar son de Interlock.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Descripción del proceso de fabricación del tejido

Las máquinas circulares de pequeño diámetro (o máquinas de tallas) son máquinas que generalmente se utilizan para la fabricación de prendas sin costuras laterales (camisetas, cubres, prendas interiores, etc.). Es por ello, que para la realización de todo el tallaje de un artículo determinado se tenga que disponer de una relación de máquinas que produzcan el mismo tejido pero con diferentes anchos, ya que este ancho del tubo corresponderá con el contorno de la prenda. El título de hilo utilizado para la fabricación del tejido muestra A es 30 Ne de algodón peinado.

El estudio realizado se ha centrado sobre tejidos de punto por trama en tubular con estructura de interlock. Los diámetros de máquina analizados son 12", 14", 16", 18", 20". Para este estudio se han analizado 200 partidas entre todos los diámetros del tejido de interlock muestra A.

### Análisis de las partidas para conocer su estabilidad dimensional longitudinal y al ancho

Una vez tintadas y acabadas las partidas, se han seleccionado tres piezas cogiendo de cada una de ellas una probeta de un metro de larga. Después de acondicionar las probetas, se ha procedido al cálculo de los parámetros, ancho de la pieza, gramaje del tejido, pasadas y columnas por centímetro.

Posteriormente estas probetas se someten al análisis de estabilidad dimensional en sentido longitudinal y al ancho según norma UNE EN ISO 6330 Septiembre 2012. Mediante este análisis se obtienen los resultados: ancho del tejido después del tratamiento (ancho estable), gramaje final del tejido, pasadas y columnas por centímetro y encogimiento longitudinal y transversal que experimenta cada probeta.

El promedio de las densidades de malla de la estructura de interlock (muestra A) en los procesos de antes de tintar (TNTRS), tejido tintado y relajado en seco (TTRS) y el tejido tintado y totalmente relajado mediante lavado según norma UNE EN ISO 6330, se indican en la siguiente Tabla 1:

**Tabla 1.** Densidades de malla de la estructura de interlock "A" en sus diferentes diámetros de máquina. TNTRS: Tejido no tratado (crudo) relajación en seco; TTRS: Tejido tintado relajación en seco; TTTR: Tejido tintado totalmente relajado (UNE EN ISO 6330).

Muestra	Título (Ne)	Galga (Agujas/pulgada)	Diámetro (Pulgadas)	Pasadas/cm			Cursos/cm			Densidad malla/cm <sup>2</sup>		
				TNTRS	TTRS	TTTR	TNTRS	TTRS	TTTR	TNTRS	TTRS	TTTR
A	30	E 20	12	28	28	30	12	15	14	336	420	420
A	30	E 20	14	28	26	30	12	15	13	336	390	390
A	30	E 20	16	28	26	30	11	15	13	308	390	390
A	30	E 20	18	28	26	30	11	14	13	308	364	390
A	30	E 20	20	28	28	30	11	14	13	308	392	390

El promedio de la masa laminar, el ancho del tejido y la estabilidad dimensional del tejido estudiado con estructura de interlock (muestra A) en los tres procesos anteriormente citados se indican en la tabla 2:

**Tabla 2.** Masa laminar, ancho del tejido y estabilidad dimensional del tejido analizado de interlock (muestra A) en sus diferentes diámetros de máquina.

Muestra	Diámetro (Pulgadas)	Masa laminar (g/m <sup>2</sup> )			Ancho (cm)			ESTABILIDAD DIMENSIONAL	
		TNTRS	TTRS	TTTR	TNTRS	TTRS	TTTR	EL	EA
A	12	219,0	257,5	272,8	31,2	25,9	25,9	-6,25	+0,40
A	14	215,2	257,4	268,6	37,5	29,8	30,2	-7,15	+1,73
A	16	205,2	254,7	267,8	46,0	35,4	35,9	-7,52	+1,73
A	18	200,1	249,1	257,5	50,0	38,1	39,7	-7,74	+4,0
A	20	205,0	262,1	270,9	56,5	43,5	44,8	-6,57	+3,50

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los modelos obtenidos por regresión múltiple la explicación de la variabilidad no supera el 90% de los casos. Por ello, se han optimizado éstos incorporando variables ficticias y modelos de regresión en desviaciones respecto a la media. Para el caso del tejido muestra A con diámetro 12" el modelo obtenido se explica en la ecuación (1) de regresión múltiple optimizada de la variable EL para el diámetro de máquina 12":

$$EL = -0,0240101 \cdot XA_i - AVG(XA_i) - 0,193266 + 0,0348483 \cdot (XA_i - AVG(XA_i)) \quad (1)$$

Donde **EL** es la estabilidad dimensional en sentido longitudinal del tejido; **XA<sub>i</sub>** es el ancho del tejido en cm; **AVG(XA<sub>i</sub>)** es la media de los anchos de las muestras seleccionadas.

El estadístico R<sup>2</sup> indica que el modelo ajustado para el diámetro 12" explica en un 98,916% la variabilidad de la variable "**EL**". El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,0184221.

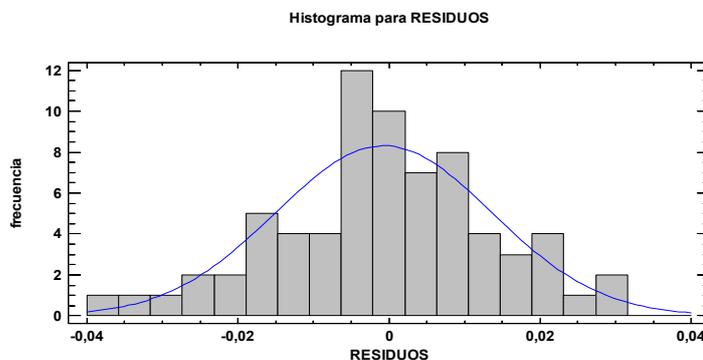
En la validación del modelo propuesto para la variable **EL** la media del error estimado es de 0,0018 con una desviación típica de 0,0181.

Posteriormente se demuestra en la Tabla 6 que mediante la prueba de Normalidad de K-S, se obtiene un p-valor de 0,823965. Por lo tanto no se puede rechazar la idea que residuos proviene de una distribución normal con un 95% de confianza. En la figura 1

se representa el histograma de la variable residuos para el diámetro de máquina 12" en el modelo de regresión múltiple para calcular la variable **EL**. Se ve de forma muy gráfica cómo se comporta como una distribución Normal.

	<i>Normal</i>
DMAS	0,0442812
DMENOS	0,0746285
DN	0,0746285
Valor-P	0,823965

**Tabla 6:** Test de Normalidad mediante la Prueba de Kolmogrov-Smirnov



**Figura 1:** Histograma para la variable residuos.

## CONCLUSIONES

Implantando este sistema en una empresa de género de punto para optimizar el proceso de análisis de la estabilidad dimensional de los tejidos estudiados en este proyecto, se evita realizar el proceso engorroso de análisis ahorrando tiempo y dinero. Para posteriores estudios se propone modelizar la estabilidad dimensional, no sólo en sentido longitudinal (EL) sino también en sentido transversal (EA), obteniendo modelos para cada diámetro de máquina y varias estructuras de tejido.

Este modelo es aplicable a tejidos tintados. Sería de gran interés poder obtener modelos que nos explicaran el comportamiento de las variables EL y EA en todo el proceso productivo.

## REFERENCIAS

- [1] Antonio Augusto Ulson de Souza, Luiz Felipe Cabral Cherem and Selene M.A.Guelli U.Souza. *Prediction of Dimensional changes in circular Knitted cotton fabrics. Textile Research Journal Vol 80(3) 236-252.*
- [2] Munden, D. L., (1959), *The Geometry and Dimensional Properties of Plain Knit Fabrics, J. Textile Inst. 50*, T448–T471.
- [3] Doyle, D. J., (1953), *Fundamental Aspects of the Design of Knitted Fabrics, J. Textile Inst. 44*, 561–578.
- [4] Munden, D. L., (1960) *The Dimensional Behaviour of Knitted Fabrics, J. Textile Inst. 51*, 200–209.
- [5] Nutting, T. S., and Leaf, G. A. V., (1968), *A generalised geometry of weft knitted fabrics. J. Textile Inst. 55*, T45–53.
- [6] Knapton, J. J. F., Truter, E. V., and Aziz, A. K. M. A., (1975), *Geometry, dimensional properties and stabilization of the cotton plain jersey structure. J. Textile Inst. 66*, 413–419.
- [7] Allan Heap, S., Greenwood, Peter F., Leah, Robert D., Eaton, James T., Stevens, Jill. C., Keher, Pauline, (1982), *Prediction of Finished Weight and Shrinkage of Cotton Knits- The Starfish Project. Fifth Annual Natural Fibers Textile Conference, Charlotte, North Carolina, September 14-16.*
- [8] Allan Heap, S., Greenwood, Peter F., Leah, Robert D., Eaton, James T., Stevens, Jill. C., Keher, Pauline. *Prediction of Finished Relaxed Dimensions of Cotton Knits- The Starfish Project. Textile research Journal 040-5175/85/55004-211.*

## Caracterización mecánica de materiales compuestos basados en residuos de pinocha procesados mediante termocompresión.

**A. Mengual<sup>(1)</sup>, D. Juárez<sup>(2)</sup>, R. Balart<sup>(2)</sup>**

*(1) Departamento de Organización de Empresas, Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy, (Alicante)  
e-mail: anmenre1@upvnet.upv.es*

*(2) Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales, Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy, (Alicante)  
e-mail: djuarez@upv.es*

### RESUMEN

El empleo de bio-composites basados en pinocha y resinas naturales resulta de interés industrial. En este trabajo se han llevado a cabo planchas por termocompresión basadas en pinocha (formato polvo y fibra) y resinas naturales (ELO y GREENPOXY). Una vez caracterizadas mecánicamente, se ha elegido la combinación óptima y se han llevado a cabo paneles sándwich basados en madera de balsa y corcho, para su posterior caracterización. El empleo de resina GREENPOXY y madera de balsa da los mejores resultados, eligiendo pinocha micronizada o en fibra según el interés industrial.

### INTRODUCCIÓN

Los residuos orgánicos pueden ser una fuente de deshechos o pueden reutilizarse para originar nuevos materiales. Concretamente, la pinocha de los pinos es un residuo orgánico que puede ser el motivante de incendios y su reutilización favorece la eliminación de dicho material como residuo y la generación de nuevos materiales [1, 2], que a priori podrían incorporar aspecto y olor a madera. Algunos autores han caracterizado mecánicamente [3] y térmicamente [4] la pinocha, mientras que otros han desarrollado nuevos materiales basados en la misma [5-11]. Se ha llevado a cabo una línea completa de generación de bio-composites basados en pinocha.

En la primera fase de la línea de investigación se ha procedido a analizar la influencia del contenido en pinocha en las propiedades de composites con bio-PE. Una vez procesadas mediante inyección probetas normalizadas para ensayos de tracción y charpi, se han llevado a cabo ensayos de caracterización mecánica y térmica.

Una vez seleccionadas las muestras con mejor comportamiento, se ha procedido a una segunda fase para la optimización de las mezclas, mediante el aditivado con diferentes compuestos con base ácido maleico. Esta optimización de las mezclas seleccionadas ha derivado en la mejora de la compatibilidad y reducción de la hidrofilia mediante aditivos.

Tras el procesado mediante inyección de probetas normalizadas para ensayos de tracción y charpi, se ha vuelto a llevar a cabo ensayos de caracterización térmica y mecánica, para analizar las posibles mejoras.

Por último, se ha llevado a cabo el desarrollo de paneles sándwich basados en madera de balsa y corcho con pinocha y aceites biodegradables y procesados

mediante termoconformado, para seleccionar aquellos compuestos de mayor interés industrial, en sectores como el de la construcción, por sus bondades tanto acústicas como térmicas, mejorando la ligereza de los actuales materiales empleados.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Equipos de laboratorio empleados

La preparación de este composite se ha llevado a cabo mediante termocompresión con prensa de platos calientes. Para realizar la mezcla, se vierte la resina de origen bio y las partículas de pinocha en una cubeta mezcladora.



(a)



(b)

**Figura 1.** (a) Prensa ROBIMA de 10Tn. Sistema de control de temperatura de DUPRA y (b) Mezcladora, de tipo planetario, modelo 5KPMS.



**Figura 2.** Molde para termoconformado.

### Probetas normalizadas

Las resinas de origen bio empleadas son ELO (aceite de linaza epoxidado) y GREENPOXY (resina epoxi con bio).

La pinocha empleada para la elaboración de las planchas por termocompresión ha sido empleada en 2 formatos: micronizada (polvo) y triturada (fibra).

Las muestras empleadas, en base a su composición, se muestran en la tabla 1:

**Tabla 1.** Composición de las muestras

% Pinocha	% Resina ELO	% Resina GREENPOXY
<b>Micronizada – 15 %</b>	85 %	85 %
<b>Micronizada – 30 %</b>	70 %	70 %
<b>Triturada – 15%</b>	85 %	85 %
<b>Triturada – 30%</b>	70 %	70 %



**Figura 3.** (a) Probeta normalizada elaborada por termo compresión, empleando pinocha micronizada. (b) Probeta normalizada elaborada por termo compresión, empleando pinocha en fibra triturada.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha llevado a cabo un ensayo de resiliencia en el que se ha calculado la energía de deformación (por unidad de volumen). Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

**Tabla 2.** Resultados de los ensayos de resiliencia.

		ENERGIA DE IMPACTO O RESILIENCIA (kJ/m <sup>2</sup> )						
		Proporción	Número de probeta					Media
Greenpoxy	Fibra	70-30 %	0,333	0,667	1,000	0,333	1,000	0,667
		85-15%	0,333	0,667	0,333	0,000	0,000	0,267
	Polvo	70-30 %	1,000	0,667	0,667	0,667	1,000	0,800
		85-15%	1,000	1,000	1,000	1,667	1,667	1,267
ELO	Fibra	70-30 %	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		85-15%	0,000	0,333	0,333	0,000	0,000	0,000
	Polvo	70-30 %	0,000	0,000	0,333	0,333	0,000	0,133
		85-15%	0,333	0,667	0,333	0,333	0,333	0,400

Los resultados destacan el uso de la resina GREENPOXY, siendo el formato polvo el más interesante, concretamente la mezcla 70-30%.

A continuación se han llevado a cabo los paneles sándwich, uniendo las diferentes capas con la misma resina empleada previamente en el desarrollo de las mezclas resina-pinocha.



**Figura 4.** Paneles sándwich basados en las mezclas 70-30 de resinas ELO y GREENPOXY y pinocha en formato polvo y fibra.

Los resultados a flexión se muestran en la tabla 3:

**Tabla 3.** Resultados del ensayo a flexión de los paneles sandwich.

	d	c	b	L	t	P=	Core Shear	Facing bending Stress	Valores Medios	
									F Max (kN)	P=
Polvo-Balsa p.1	14,25	8,57	46,27	100	2,84	0,99	0,94	17	991,4	1125,70
Polvo-Balsa p.2	14,37	8,5	46,10	100	2,94	1,19	1,13	19	1188,7	
Polvo-Balsa p.3	14,23	8,26	45,45	100	2,99	1,20	1,17	20	1197	
Polvo-Corcho p.1	14,06	7,94	45,22	100	3,06	0,98	0,98	16	977,2	830,90
Polvo-Corcho p.2	14,30	9,28	46,38	100	2,51	0,76	0,70	14	763,9	
Polvo-Corcho p.3	14,24	7,65	45,65	100	3,30	0,75	0,75	11	751,6	
Fibra-Balsa p.1	14,28	7,72	46,01	100	3,28	0,65	0,64	10	645,7	796,50
Fibra-Balsa p.2	14,34	8,48	46,17	100	2,93	0,78	0,74	13	780,7	
Fibra-Balsa p.3	14,00	7,67	46,48	100	3,17	0,96	0,96	15	963,1	
Fibra-Corcho p.1	17,18	7,98	45,46	100	4,60	0,48	0,42	5	480,1	578,37
Fibra-Corcho p.2	17,32	9,34	48,12	100	3,99	0,65	0,50	6	647,6	
Fibra-Corcho p.3	17,17	8,92	46,82	100	4,13	0,61	0,50	6	607,4	

## CONCLUSIONES

Los resultados muestran que los compuestos por termoconformado más interesantes son los que incorporan resina GREENPOXY. Respecto a los paneles sándwich, los que más interés muestran, respecto a propiedades y respecto al comportamiento mecánico, son los que incorporan el relleno de balsa, tanto en el parámetro densidad como en el parámetro flexión, respectivamente.

Consecuentemente, el empleo de resina GREENPOXY y madera de balsa da los mejores resultados, eligiendo pinocha micronizada o en fibra según el interés industrial.

## REFERENCIAS

- [1] Chawla, J.S, *Holzforschung Und Holzverwertung*, 1981. 33(6): p. 114-118.
- [2] Ghosh, M.K. and U.K. Ghosh, *Bioresources*, 2011. 6(2): p. 1556-1575.
- [3] Dong, C., D. Parsons, and I.J. Davies, *Journal of Materials Science*, 2014. 49(23): p. 8057-8062.
- [4] Fateh, T., et al., *Fire Safety Journal*, 2016. 82: p. 91-100.
- [5] Damaj, A., et al., *Desalination and Water Treatment*, 2015. 53(12): p. 3371-3380.
- [6] Gupta, M., et al., *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2010. 4(4): p. 353-362.
- [7] Malkapuram, R., V. Kumar, and Y.S. Negi, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010. 29(15): p. 2343-2355.
- [8] Singha, A.S. and V.K. Thakur, *Synthesis, Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010. 29(5): p. 700-709.
- [9] Singha, A.S. and V.K. Thakur, *Bioresources*, 2009. 4(1): p. 292-308.
- [10] Thakur, V.K. and A.S. Singha, *Bulletin of Materials Science*, 2010. 33(3): p. 257-264.
- [11] Thakur, V.K., A.S. Singha, and M.K. Thakur, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2013. 62(4): p. 226-230.

## Procedimientos de preparación de probetas metalográficas, para materiales inoxidables ferríticos.

**J. Paralera, J.E. Crespo, A.V. Nadal Gisbert, F. Parres Garcia**

*Grupo de Investigación en Caracterización y Aplicaciones de Ecomateriales (GICAE),*

*Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales*

*Universitat Politècnica de València*

*Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy, (Alicante)*

*e-mail: [jesus.inox@flinsa.com](mailto:jesus.inox@flinsa.com)*

### RESUMEN

En este trabajo se pretende dar un procedimiento que ayude a observar la estructura metalográfica de diferentes materiales ferríticos grados 1.4509, 1.4510 y 1.4512. Para poder evaluar siempre desde el mismo punto de vista las mejoras o deficiencias de la estructura y poder comparar unas con otras.

### INTRODUCCIÓN

El estudio metalográfico, muestra y revela como es la estructura de un material, esta es de gran importancia para conocer o prever como se va a comportar un material frente a diferentes esfuerzos mecánicos, agentes físicos o químicos.

Saber su distribución granular, saber quién es la fase matriz y dispersar, la cantidad de imperfecciones, o precipitados que tenga un material ayuda a entender el comportamiento futuro del mismo, de ahí la importancia de su estudio [1].

### METODOLOGÍA DEL PROCEDIMIENTO

**Etapas 1:** Elección del material a ensayar, puesto que en este trabajo se persigue el estudio de la soldadura de los aceros inoxidables ferríticos grados 1.4509, 1.4510 y 1.4512, lo primero que se ha escogido ha sido de una parte la materia prima y de otra el tubo soldado.

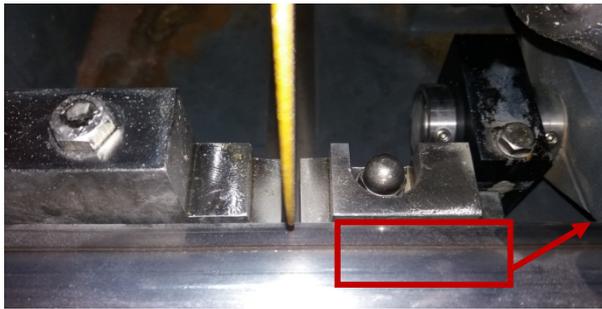


**Figura 1.** Selección de la bobina (materia prima).



**Figura 2.** Elección del tubo soldado.

Una vez elegido el material se busca la zona de soldadura que interese para el estudio.



Zona marcada para su análisis metalográfico.

**Figura 3.** Selección zona de muestra.

**Etapa 2:** Una vez elegida la zona se comienza con la preparación de la probeta, donde se ha procedido a cortar un pequeño trozo de la soldadura en la máquina tronzadora, esta está refrigerada con agua, ya que un calentamiento excesivo del material en el momento del corte va a provocar un cambio en la estructura del material cosa que no es buena, ya que distorsionaría cualquier posible discusión y resultado sobre la estructura.



**Figura 4.** Tronzadora metalográfica.

**Etapa 3:** Aquí continuamos con la preparación de la probeta, como es un elemento muy pequeño de material se utiliza una máquina de embutición, cuya misión es recubrir toda la muestra cortada en la etapa anterior de un material polimérico, para que cuando se pase a la etapa de pulido y limpieza del material se pueda manipular sin riesgo de dañarlo. Esta máquina utiliza un elemento polimérico que con presión y temperatura funde y recubre por completo el material a estudiar.



**Figura 5.** Máquina de embutición.



**Figura 6.** Pastilla embutida con el material.

**Etapa 4:** Esta etapa es bastante importante, ya que dependiendo de la calidad del pulido se podrá observar con mejor o peor calidad la muestra tratada. Para el pulido se utiliza una máquina abrasiva donde se controla por una parte los discos o paños de pulir, de otra la presión de apriete contra los discos de pulido, una solución con diferentes tamaños de partículas ayuda con el pulido, y tiene la misión de refrigerar además de pulir para no quemar la estructura, y por último también se controla el tiempo de este pulido, para ello se adjunta tabla de pulido.

**Tabla 1.** Parámetros de pulido.

	<b>Esmerilado</b>	<b>Esmerilado fino</b>	<b>Pulido 1</b>	<b>Pulido 2</b>	<b>Pulido 3</b>
<b>Superficie plato</b>	MD-PIANO 220	Md-Allegro	MD-DAC	MD-NAP	MD-CHEM
<b>ABRASIVO</b>	-	DIAPRO ALLEGRO / LARGO	DIAPRO DAC	DIAPRO NAP	OP-U
<b>Velocidad (rpm)</b>	500	250	250	250	250
<b>FUERZA</b>	20 N	30 N	40 N	15 N	15 N
<b>Tiempo (min)</b>	4	6	7	4	1 + 30" LIMPIEZA



**Figura 7.** Máquina de pulir probetas metalográficas.



**Figura 8.** Imagen tomada a 100X en estado pulido.

**Etapa 5:** En el momento se llega a este punto, donde hay que preparar el ataque químico para poder ver la estructura interna del material. Tamaño de granos, distribución, imperfecciones etc.

Para los materiales ferríticos se emplean un ataque vilella, donde sólo hay que sumergir la probeta durante un tiempo determinado en el preparado ácido para que revele toda la información la probeta.

#### - REACTIVO DE VILELLA

##### Composición

5 ml HCl (Ácido clorhídrico), 1 g de ácido pícrico y 100 ml de etanol o metanol

##### Procedimiento de ataque

Por inmersión, tiempo variable

**Material objeto de ataque**

Aceros y fundiciones de alto contenido en carbono.

**Resultado del ataque**

En los aceros inoxidables ataca la martensita y delinea las fases secundarias (carburos, fase sigma y ferrita delta). [2]

**Etapa 6:** Esta es la última etapa del procedimiento, en ella se va a observar al microscopio el resultado del ataque químico, y se van a poder apreciar la estructura que presenta la muestra atacada en cuestión.



**Figura 9.** Ejemplo de ataque en material 1.4512, 100x, reactivo villeda.

## CONCLUSIONES

Gracias a esta metodología, y a seguir todos los pasos en el orden correcto y con una buena selección de la zona a analizar se consigue una buena interpretación y entendimiento de que le ocurre al material.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores de este artículo quieren agradecer a la empresa FLEJES INDUSTRIALES, toda la ayuda y colaboración recibida a lo largo de todo el proyecto.

## REFERENCIAS

- [1] Pierre-jean Cunat, Manual de aceros inoxidables de Euro Inox. Serie materiales y sus aplicaciones, V1 (2002).
- [2] George F. Vander Voort, *ASM Handbook Volume 9; Metallography and microstructures.*, 5<sup>TH</sup> (2012).

## Modelo de predicción de la rugosidad superficial en el mecanizado de un material compuesto con fibra de basalto.

M. D. Navarro<sup>(1)</sup>, M. D. Meseguer<sup>(1)</sup>, A.I. Sánchez<sup>(2)</sup>

(1) *Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universitat Politècnica de València  
Camino de vera s/n, Valencia  
e-mail: lnavarro@mcm.upv.es*

(2) *Departamento de Estadística e Investigación Operativa, Universitat Politècnica de València*

### RESUMEN

El principal objetivo de este trabajo es estudiar la rugosidad superficial (Ra) en una pieza de material compuesto con fibra de basalto fabricada mediante RTM y posteriormente mecanizada mediante fresado periférico. Para ello, se han realizado diferentes experimentos, variando las condiciones de corte y las propiedades del material. Seguidamente se ha realizado un análisis de regresión lineal generalizada para analizar la relación entre los diferentes factores considerados y la rugosidad.

### INTRODUCCIÓN

La fabricación tradicional de piezas de material polimérico compuesto con fibras de refuerzo mediante RTM, infusión de resina, etc., suele requerir un mecanizado posterior para conseguir la forma y tolerancia requerida. El mecanizado de los materiales compuestos difiere del mecanizado convencional de metales y aleaciones, debido a que los materiales compuestos reforzados con fibra tienen dos fases muy diferenciadas [1]. De entre los procesos de mecanizado utilizados para estos materiales, el más estudiado es el de taladrado, por la necesidad de unión entre diferentes piezas [2], aunque también son importantes los procesos de fresado para mecanizar el borde de las piezas obtenidas, para su posterior montaje. Sin embargo, los estudios existentes no tratan el problema de mecanizado del borde, sino que estudian el fresado combinado (periférico-frontal) [3, 4]. Azmi, A. I. et al. [5] estudian la rugosidad, la vida de la herramienta y las fuerzas generadas durante el proceso sobre un material compuesto de fibra de vidrio. Sheikh-Ahmad [6], trata los efectos que el mecanizado produce en la calidad de la pieza.

La mayoría de los trabajos existentes en la literatura sobre mecanizado de materiales poliméricos con fibras de refuerzo se centran en las fibras de carbono y de vidrio. Sin embargo, no consideran las fibras de basalto, aunque también se utilizan como refuerzo en este tipo de materiales. El basalto es un material con muy buenas propiedades, es inerte, no es tóxico, es un buen aislante térmico y eléctrico y tiene un comportamiento mecánico similar al de la fibra de carbono.

En este trabajo se estudia la rugosidad superficial obtenida tras el mecanizado mediante fresado periférico de un material compuesto con fibras de basalto, obtenido mediante RTM (moldeo por transferencia de resina). Este proceso se realiza en molde cerrado, lo que permite controlar mejor la geometría y espesor de la pieza.

La rugosidad obtenida tras el mecanizado es un índice de la calidad del corte realizado, y depende de las condiciones de mecanizado y de las propiedades del material. Por ello, se varían parámetros como la velocidad (Vc), el avance (Fz), la profundidad de corte (ap), el volumen de fibra (Vfibra) y la orientación de la fibra (ori fibra), para estudiar su influencia en el acabado de la pieza.

Tras el desarrollo de los ensayos se realiza un análisis estadístico con el objetivo de determinar los factores que más influyen sobre la rugosidad superficial.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

El material de epoxi con fibra larga de basalto se ha fabricado por RTM. Para ello, se ha mecanizado un molde de aluminio con un hueco interior de 260\*420 mm y un espesor de 3,4 mm (Fig 1a) y, tras colocar la fibra de basalto se ha inyectado la resina. A continuación se ha procedido al fresado de las placas fabricadas en una maquina de control numérico con una herramienta de diámetro 25 mm y dos filos de corte (Fig 1b). Para medir la rugosidad superficial, se ha elegido el parámetro Ra, y se ha utilizado un banco de medida y un rugosímetro SJ-201 Mitutoyo.

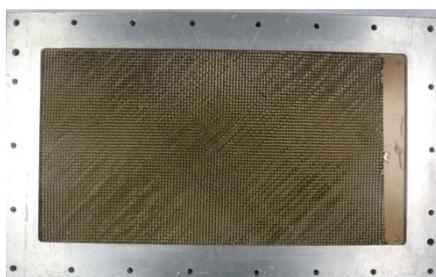


Figura 1. (a) Molde.



(b) Herramienta.

Para la selección de los diferentes niveles de las variables de entrada, y con el objetivo de minimizar el número de ensayos, se ha realizado un diseño factorial fraccionado. Los experimentos realizados se muestran en Tabla 1. En cada uno de los ensayos se ha realizado un fresado periférico, tomando valores de rugosidad cuando la herramienta ha cortado 5 y 50 minutos. De esta forma se puede evaluar el valor y la tendencia de la rugosidad conforme la herramienta se desgasta.

Tabla 1. Medida de la rugosidad superficial

Exp	Vc (m/min)	Fz (mm/diente)	a <sub>p</sub> (mm)	Vfibra (%)	Ori fibra (°)	Ra (μm) Tc 5 min	Ra (μm) Tc 50 min
01	470	0.1	1.5	40	90	2.65	3.61
02	300	0.1	1.5	40	45	3.64	4.42
03	300	0.4	0.5	40	45	2.90	3.83
04	300	0.4	1.5	60	45	5.11	6.35
05	470	0.1	0.5	60	90	2.43	2.64
06	470	0.4	0.5	40	90	3.41	3.79
07	300	0.1	0.5	60	45	4.51	5.57
08	470	0.4	0.5	60	45	6.00	6.92
09	470	0.1	0.5	40	45	3.29	3.80
10	300	0.1	0.5	40	90	1.96	3.11
11	300	0.1	1.5	60	90	2.56	3.59
12	300	0.4	0.5	60	90	2.87	2.98
13	470	0.4	1.5	40	45	5.38	6.29
14	470	0.4	1.5	60	90	4.46	-
15	300	0.4	1.5	40	90	3.16	3.49
16	470	0.1	1.5	60	45	5.52	6.20

En cada experimento se ha medido el parámetro Ra en tres secciones distintas y en cada una de ellas se han realizado cinco medidas. Los valores medios obtenidos de Ra se presentan en la Tabla 1.

### Modelo de regresión lineal generalizado

El análisis del efecto de las diferentes variables explicativas consideradas en la rugosidad se ha realizado mediante un modelo de regresión lineal generalizado (MLG). El MLG es una generalización flexible de la regresión lineal ordinaria el cual relaciona la distribución aleatoria de la variable dependiente con la parte no aleatoria a través de una función llamada función vínculo. La expresión de un GLM viene dada por:

$$I(E(Y|X)) = \eta(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^p \beta_i \cdot x_i \quad (1)$$

siendo Y la variable dependiente. X las variables explicativas. E es el valor esperado de Y con valores conocidos de X. p el número de variables explicativas y  $\eta(x)$  el predictor lineal.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han ajustado diferentes modelos para Ra incluyendo las variables explicativas mostradas en la Tabla 1. El mejor modelo obtenido para un tiempo de mecanizado de 5 minutos se formula como:

$$Ra = 0.573 - 0.443 \cdot I1(1) + 0.802 \cdot I2(1) + 0.636 \cdot a_p + 0.0048 \cdot Vc + 2.808 \cdot Fz \quad (2)$$

siendo:

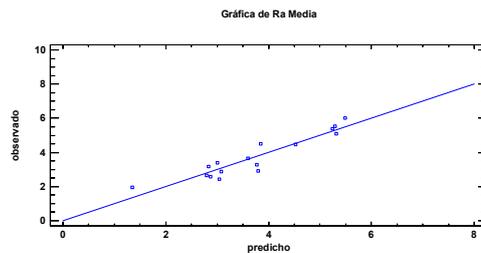
$$I1(1) = 1 \text{ si } Vfibra = 40, -1 \text{ si } Vfibra = 60$$

$$I2(1) = 1 \text{ si } ori \text{ fibra} = 45^\circ, -1 \text{ si } ori \text{ fibra} = 90^\circ$$

El valor de  $R^2$  ajustada es de 80.5%. En la Tabla 2 se presentan los p-valores correspondientes a las diferentes variables explicativas donde se observa que las variables más significativas son la orientación de la fibra y el volumen. En la Figura 2 se muestran los valores observados vs predicciones.

**Tabla 2.** p-valor variables

Variable	p-valor
Vfibra	0.0095
Ori fibra	0.0002
Vc	0.0153
Fz	0.0124
$a_p$	0.0446



**Figura 2.** Valores observados vs predicciones

En el modelo ajustado se observa que la rugosidad aumenta con mayor volumen de fibra y disminuye con una orientación de la fibra de  $90^\circ$ . Respecto a las condiciones de mecanizado al aumentar el avance y la profundidad de pasada aumenta la rugosidad.

## CONCLUSIONES

El objetivo del trabajo se centra en obtener un modelo de predicción de la rugosidad superficial en el mecanizado de un material compuesto con fibras de basalto. Para ello se ha realizado un diseño de experimentos y posteriormente un ajuste de los datos obtenidos experimentalmente mediante un modelo de regresión lineal generalizado.

Respecto a las características del material, el modelo ajustado predice una rugosidad mayor para el material con más tasa de refuerzo, y con la orientación del tejido más desfavorable a la dirección del corte (45°). En relación a las condiciones de mecanizado, el avance es el parámetro que más influye y su valor determina la huella del mecanizado sobre la pieza. Una profundidad de pasada mayor, provoca un mayor tiempo de contacto entre la herramienta y el material, y como consecuencia, un desgaste mayor del filo de la herramienta. La rugosidad aumenta con el tiempo de mecanizado, ya que este tiempo afecta al desgaste de la herramienta que influye directamente en el acabado de la pieza.

Este trabajo se pretende ampliar aplicando otros modelos que permitan un mejor ajuste, con el objetivo de encontrar los parámetros óptimos de mecanizado para este tipo de materiales y de evaluar otras variables, como el desgaste de la herramienta.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido desarrollado en el marco del proyecto de investigación de referencia DPI2013-44903-R-AR financiado por el “Ministerio de Economía y Competitividad”.

## REFERENCIAS

- [1] Wang. X.M.. Zhang. L.C. An experimental investigation into the orthogonal cutting of unidirectional fibre reinforced plastics. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. Vol.43(10), pp.1015-1022 (2003). DOI: 10.1016/S0890-6955(03)00090-7
- [2] T.J. Grilo. R.M.F. Paulo. C.R.M. Silva. J.P. Davim. Experimental delamination analyses of CFRPs using different drill geometries. *Composites Part B: Engineering*. Volume 45. Issue 1. February 2013. Pages 1344-1350. DOI:10.1016/j.compositesb.2012.07.057
- [3] J.Paulo Davim. Pedro Reis. Damage and dimensional precision on milling carbon fiber-reinforced plastics using design experiments. *Journal of Materials Processing Technology*. Volume 160. Issue 2. 20 March 2005. Pages 160-167. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2004.06.003
- [4] Razfar. M.R.. Zadeh. M.R.Z. Optimum damage and surface roughness prediction in end milling glass fibre-reinforced plastics. using neural network and genetic algorithm. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part B: Journal of Engineering Manufacture*. 223 (6). pp. 653-664 (2009) DOI: 10.1243/09544054JEM1409
- [5] Azmi. A.I. R. J. T. Lin. D. Bhattacharyya. Machinability study of glass fibre-reinforced polymer composites during end milling. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* Volume 64. Issue 1-4 . pp 247-261 (2012). DOI: 10.1007/s00170-012-4006-6
- [6] Sheikh-Ahmad. J.. Urban. N.. Cheraghi. H. Machining damage in edge trimming of CFRP. *Materials and Manufacturing Processes*. 27 (7). pp. 802-808 (2012) DOI: 10.1080/10426914.2011.648253

---

---

**COMUNICACIONES EN POSTER**

---

---



## Tratamiento electroquímico de aguas residuales textiles en condiciones reales. Tricromía Procion HEXL.

F. Orts, A.I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases

*Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Escuela Politécnica Superior de Alcoi, Universitat Politècnica de València. Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n, 03801, Alcoi, Spain.*

*e-mail: [fjcases@txp.upv.es](mailto:fjcases@txp.upv.es)*

### RESUMEN

En este trabajo nos hemos centrado en el estudio de la degradación de los colorantes, Procion Yellow HELX, Procion Crimson HELX y Procion Navy HELX. Estos colorantes se utilizan para la tintura de fibras celulósicas y presentan dos grupos azo como cromóforos y dos grupos monoclorotriacínicos como grupos reactivos [1].

Se realizan tinturas con cada uno de los tres colorantes por separado y también una tintura con una mezcla de los tres colorantes correspondientes a la tricromía, posteriormente las aguas resultantes de estos baños de tintura se someten a un tratamiento electroquímico de óxido-reducción a 125mA cm<sup>-2</sup> en una célula filtro-prensa. Este proceso es el que investigaciones anteriores se ha mostrado como el que presenta mejores resultados. Al mismo tiempo, se estudia la evolución de la decoloración y la degradación de los colorantes reactivos bifuncionales mediante medidas de COT, DQO, HPLC y Espectroscopia UV-visible

### INTRODUCCIÓN

En la industria textil de acabados y tintorería, fundamentalmente en los procesos de preparación, tintura, estampado y acabado se consumen grandes cantidades de agua y energía, además se producen grandes cantidades de aguas residuales con un alto contenido de materia orgánica difícilmente biodegradable y color persistente que son estables a la luz, T<sup>a</sup>, detergentes, ataques microbianos, etc. Surge la necesidad del tratamiento de estas aguas antes de la descarga a los efluentes naturales. Los tratamientos biológicos, físicos (precipitación, filtración, flotación, sedimentación, ultrafiltración, evaporación, absorción) y químicos (floculación, precipitación, osmosis inversa, reducción electrolítica, oxidación-reducción química) convencionales no siempre resultan eficaces en la decoloración y mineralización completa de estos vertidos y requieren generalmente de tratamientos posteriores. La electroquímica nos proporciona métodos limpios de eliminación de contaminantes [2]. Estas técnicas presentan una gran eficiencia, pudiéndose aplicar de forma combinada con procesos biológicos. En este trabajo nos centraremos en el estudio de la degradación y decoloración mediante tratamiento electroquímico de los tres colorantes reactivos bifuncionales que componen la tricromía Procion H-EXL: Procion Yellow H-ELX, Procion Crimson H-ELX y Procion Navy H-ELX.

Desde el punto de vista medioambiental se trata de colorantes que dan lugar a contaminación de los efluentes debido que son aguas coloreadas, con elevadas concentraciones de sal, altos valores de DQO y COT. Entre los colorantes reactivos y en relación a su estructura química, los colorantes azoicos (—N=N—) son los más utilizados. Actualmente, entre el 60-70% de los tintes comerciales son colorantes azoicos, se utilizan en el teñido de textiles, impresión de papel, fabricación de juguetes, industria farmacéutica, industria alimentaria, cosméticos etc.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Disoluciones

La concentración de las disoluciones de cada colorante por separado fue inicialmente de 1,5 g/L. En las disoluciones de la TRICROMIA la concentración inicial de 0,5 g /L para cada uno de los tres colorantes (concentración total, 1,5 g/L). En todos los casos como electrolito se utilizó Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 45g/L. El pH inicial en todas las disoluciones es 7, que se ha elevar durante la tintura en el proceso de fijación del colorante a un intervalo comprendido entre 10,8 y 11, utilizaremos para ello NaOH.

### Tintura

Para cada una de las disoluciones descritas en el apartado anterior, se preparan 7 probetas cada una de las cuales contiene, 125 ml. de disolución de colorante, 10 g. de tejido 100% algodón semiblanqueado (previamente lavado una disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NaOH), Relación de baño 1:0,0125, porcentaje de colorante en relación al tejido 1,875 g. col/g. tejido %. Para simular la tintura, las probetas se insertan en un equipo RED-TEST marca UNGOLINI modelo RT-P con el siguiente programa: Temperatura inicial ambiente, 15°C, Gradiente de temperatura 1,5°/min, Temperatura final 80°C (+ 2°C). El álcali (NaOH) se añade a los 60 minutos, una vez comenzada la tintura. La tintura se da por finalizada a las 2h de su comienzo. Estas tinturas se han realizado en las instalaciones de la empresa TEXCOY S.L, dedicada a acabados y tintorería textil y ubicada en Alcoy (Alicante)

### Electrolisis

Las disoluciones procedentes del baño de tintura se someten a una electrolisis de reducción/oxidación combinada a densidades de corriente de 125 mA/cm<sup>2</sup>. El tratamiento electroquímico de reducción/oxidación combinada se llevó a cabo en una célula filtro-prensa sin separación de compartimentos donde el volumen de disolución estudiado fue de 0,45 L, aprox. El ánodo empleado es de Ti/SnO<sub>2</sub> dopado con Sb-Pt obtenido por pirólisis de las sales de Sn, Sb y Pt sobre un sustrato de Titanio. El cátodo utilizado es de acero inoxidable, (Cr 18-19% y Ni 8.5-9%) al que se le ha realizado un pretratamiento consistente en sucesivas etapas de tratamiento mecánico, químico y electroquímico con el fin de eliminar las grasas y óxidos superficiales [3], [4]. Periódicamente se extraen volúmenes de disolución del depósito con el fin de realizar un seguimiento de la degradación mediante las medidas de Carbono Orgánico Total, (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), análisis cromatográficos y espectroscópicos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### **Eliminación de COT y DQO, valores de ECI, EOP, EOC, ECP.**

En la Tabla 1 se muestran los resultados correspondientes a la eliminación de COT y DQO así como los valores de ECP, ECI, EOC y EOP obtenidos tanto al final como a valores de carga intermedios en los procesos de oxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura. En la tabla se escogen como valores de carga intermedios los cercanos a 90 A.h.L<sup>-1</sup> ya que se comprueba a través de los análisis cromatográficos que para esos valores de carga quedara aproximadamente un 1% de concentración del grupo cromóforo. En ese punto consideramos que la decoloración ha sido completa [5], [6].

**Tabla 1.** Resultados de eliminación de COT y DQO y valores de ECI, EOP, EOC, ECP en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

COLORANTE	Q (A.h/L)	% ELIM COT	% ELIM DQO	ECP (%)	ECI (%)	$\Delta$ EOC	$\Delta$ EOP
PROCION YELLOW HEXL	0,00	-	-	-	-	-	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	14,38	26,59	1,11	3,78	0,72	0,70
	239,41	37,30	41,09	0,70	0,69	0,51	0,29
PROCION NAVY HEXL	0,00	-	-	-	-	-	-
1,5 g/L previo tintura	92,42	16,45	37,04	2,24	4,83	1,42	1,38
	244,00	41,33	59,35	1,50	0,63	1,67	1,72
PROCION CRIMSON HEXL	0,00	-	-	-	-	-	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	7,97	25,38	2,12	4,33	1,28	1,19
	218,78	19,72	44,23	1,63	0,78	1,99	1,92
	452,58	48,65	59,31	1,08	0,39	1,78	1,31
TRICROMIA	0,00	-	-	-	-	-	-
0,5 gr/L por colorante previo tint	92,42	13,32	24,79	1,36	2,40	0,74	0,68
	247,39	27,04	42,73	0,97	0,79	1,12	1,11

En todos los casos la eliminación de DQO es mayor que la de COT. Esto implica la generación de especies carbonadas oxidadas que permanecen estables en la disolución. Se han obtenido porcentajes de eliminación de COT (20-41%) y DQO (41-59%) significativos. Esto se explica por la generación de radicales hidroxilo (OH $\cdot$ ) en la superficie del ánodo de Ti/SnO $_2$ -Sb-Pt. Estas especies presentan un carácter fuertemente oxidante que favorece la mineralización de la materia orgánica presente en la disolución. Todas las disoluciones tratadas presentan estados de oxidación del carbono más positivos tras la electrolisis. En cuanto a la ECI podemos decir que los procesos llevados a cabo presentan una primera fase en la que la eficiencia en corriente instantánea presenta variaciones tanto en sentido positivo y negativo sin definir una tendencia, esto puede ser debido a una necesidad inicial del sistema para obtener las condiciones óptimas de eficiencia. Posteriormente, a partir de cargas de aprox 100 Ah/L se observa un valor de eficiencia en corriente instantánea que se va estabilizando tendiendo a cero por lo que la Eficiencia en Corriente Instantánea va disminuyendo progresivamente al aumentar la carga pasada.

### **Cinética de degradación de los grupos cromóforos, HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Resolución)**

Las diferentes muestras tomadas a lo largo de la electrolisis se analizan por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) y espectroscopía UV-Vis. Estos análisis nos permiten comprobar que los picos correspondientes al cromóforo de cada colorante desaparecen completamente en los procesos de óxido-reducción en las diferentes disoluciones, presentando evoluciones similares cuando tenemos un solo colorante y cuando están los tres presentes en una disolución. Las cinéticas de decoloración son siempre de pseudo-primer orden.

## **CONCLUSIONES**

En todos los casos se obtiene una disminución de DQO y COT. La disminución de DQO es mayor que la de COT indicando así la presencia de especies intermedias (estables en disolución) cuyo grado de oxidación es más positivo que el de la molécula de colorante sin tratar, no se llega a la mineralización completa y se generan productos intermedios bastante oxidados. Los análisis cromatograficos mediante

HPLC permiten realizar un estudio de la cinética de la decoloración y comprobar que los picos correspondientes a los grupos cromóforos de cada colorante desaparecen completamente a lo largo de la electrolisis de las disoluciones al paso de la carga. La cinética de decoloración de todos los procesos corresponde a un modelo pseudo-primer orden. La velocidad de decoloración presenta valores similares de orden y magnitud en todos los casos independientemente naturaleza de los colorantes en la disolución. Se ha confirmado que la concentración y composición de los compuestos aromáticos generados durante los tratamientos electroquímicos va variando y que este tipo de compuestos no son eliminados. La espectroscopía UV-Visible revela que las bandas correspondientes al grupo cromóforo de los colorantes son eliminadas en todos los casos confirmando la completa decoloración de las disoluciones. Las bandas asociadas a estructuras aromáticas permanecen indicando que, aunque la decoloración ha sido completa no se ha llegado a una total mineralización. El hecho de que se trate de una mezcla de tres colorantes distintos (con estructuras moleculares distintas y datos de pureza desconocidos por estar protegidos por patentes) no parece influir negativamente en la decoloración y degradación obtenidas. Por todo esto, podemos concluir, que este tratamiento podría ser una alternativa viable en la depuración de efluentes textiles reales que contienen este tipo de colorantes.

La reutilización de los baños de tintura de colorantes reactivos decolorados por métodos electroquímicos es un elemento que se ha de tener en cuenta desde un punto de vista medioambiental debido al consiguiente ahorro de agua y electrolito (hasta un 70%). Esto evita, además, la descarga de efluentes textiles con un alto contenido en sales al medio.

## AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación y los Fondos de la Unión Europea (FEDER) por su financiación a través de los proyectos CTM2007-66570-C02-02 y CTM2010-18842-C02-02, CTM 2011-23583.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] R. M. Christie, *Colour Chemistry*. 2001.
- [2] C. A. Martínez-Huitle and E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 87, no. 3–4, pp. 105–145, Apr. (2009).
- [3] A. I. Del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "On the behaviour of doped SnO<sub>2</sub> anodes stabilized with platinum in the electrochemical degradation of reactive dyes," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 24, pp. 7282–7289 (2010).
- [4] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions," *Chemosphere*, vol. 75, no. 10, pp. 1329–1337 (2009).
- [5] A. I. del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products," *Desalination*, vol. 273, no. 2–3, pp. 428–435 (2011).
- [6] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Study of the electrochemical oxidation and reduction of C.I. Reactive Orange 4 in sodium sulphate alkaline solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 1, pp. 187–195 (2009).

## Encapsulación de Ácido L-Ascórbico mediante Fluid Bed. Pruebas Preliminares.

M. Ferrándiz, L. Capablanca, E. Franco, E. Mira, S. Moldovan

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

### RESUMEN

El ácido L-ascórbico (vitamina C) es una vitamina hidrosoluble que actúa como oxidante y secuestrador de radicales libres. La causa principal de su deterioro es la *oxidación*, debido a su alta inestabilidad frente a ciertos factores del medio ambiente, provocando así la pérdida de su estructura activa. Una solución para proteger al ácido de posibles degradaciones es su microencapsulación.

### INTRODUCCIÓN

Los procesos de obtención de microcápsulas puede clasificarse, atendiendo a la naturaleza del proceso en tres grupos [1]: Procesos Físicos o Mecánicos; Procesos Físico-Químicos y Procesos Químicos.

Los procesos físicos están basados en sistemas muy técnicos de combinación de materias, de forma que se fuerza al material de recubrimiento a formar un depósito sobre el material del núcleo, algunos tienen su inicio en la formación de una emulsión por agitación. [2]

Dentro de los procesos Físico-Químicos se encuentra el proceso de *lecho fluidizado o fluid bed*. El lecho fluidizado constituye un tipo de reactor clásico de los procesos químicos sólido-gas. El líquido de recubrimiento es atomizado sobre las partículas y la evaporación contribuye a la rápida formación de la pared externa. En la obtención de microcápsulas, constituye un sistema de acabado de las partículas, que previamente deben tener las características del núcleo formadas. Puede utilizarse de partida una emulsión de forma que las microgotas formadas se endurecen y secan al mismo tiempo que se adhiere el recubrimiento. [3,4]

El material se adhiere a la superficie de las partículas por evaporación del disolvente o por enfriado. El proceso prosigue hasta que se alcanza el grosor y peso deseados.

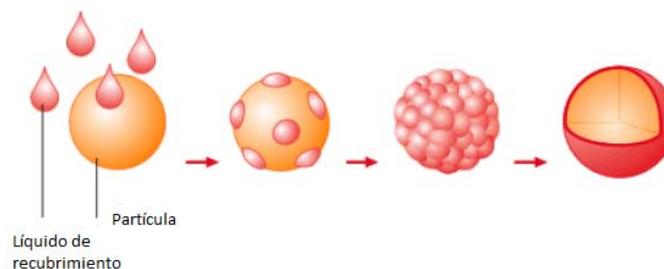
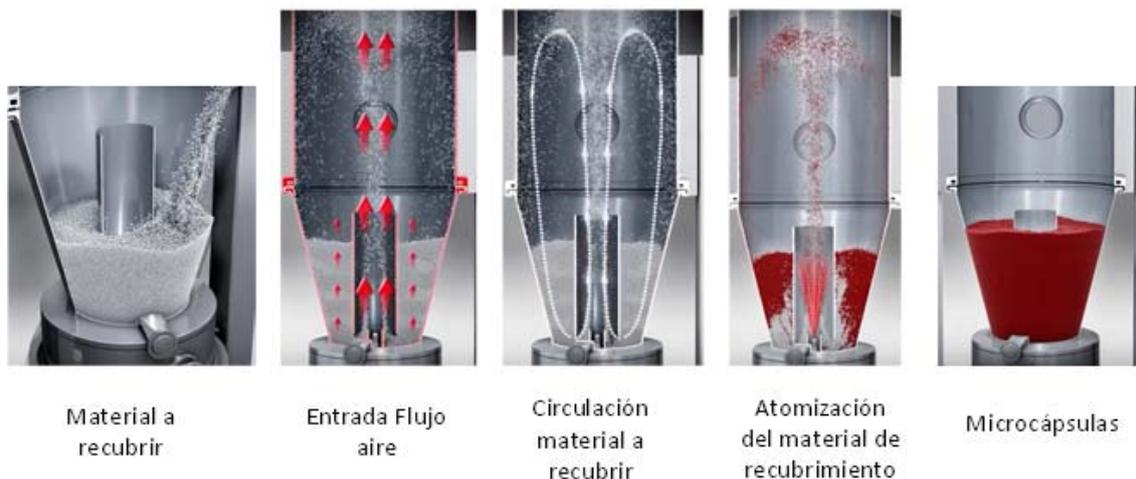


Figura 1. Sistema de formación de las microcápsulas

Entre los diferentes tipos de reactores de lecho fluidizado se destaca Bottom Spray Wurster, que sitúa la boquilla de atomizado del recubrimiento en la parte inferior, donde el material de recubrimiento se atomiza desde la parte inferior en forma de finísimas gotas. La corriente de aire desplaza a las partículas recubiertas hacia la parte superior, donde se produce la solidificación y finalmente caen en la malla metálica. La cantidad de partículas cubiertas depende de la longitud de la cámara y del tiempo de residencia dentro de ésta.



**Figura 2.** Sistema Wurster

El presente trabajo tiene como objeto, evitar la degradación prematura del ácido L-ascórbico mediante su encapsulación empleando la técnica de Fluid Bed, utilizando como material de recubrimiento un polímero pH dependiente. Al objeto de conocer si el proceso permite una correcta encapsulación del ácido, se analizará la morfología de las microcápsulas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados obtenidos forman parte del proyecto MICROTECH.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Encapsulación del Ácido L-ascórbico

Para la encapsulación del ácido L-ascórbico se ha utilizado el equipo Midi-Glatt (Glatt, Alemania) con la opción de recubrimiento mediante el sistema Wurster. Estableciéndose como variables fijas: el caudal de aire del proceso  $22,0\text{m}^3/\text{h}$ , la velocidad de entrada del material de recubrimiento 8 rpm, y la presión de entrada de aire para la pulverización 0,5Bar.

Como material de recubrimiento se emplea un polímero pH dependiente (suministrado por Evonik Industries, Alemania) y como material a recubrir el ácido L-ascórbico (suministrado por Sigma Aldrich, España).

Las variables a optimizar han sido la temperatura de entrada de aire del proceso y la cantidad de material de recubrimiento atomizado. La cantidad de ácido L-ascórbico es constante, 25g, de acuerdo a las especificaciones técnicas del equipo.

En la tabla 1 se muestra la matriz experimental propuesta:

Tabla 1. Matriz experimental

Ensayos	Variables a optimizar	
	Tª entrada (°C)	Volumen (mL)
1	70	100
2	33	20
3	50	20



Figura 3. Equipo Midi-Glatt

### Morfología de las microcápsulas

Para conocer la morfología de las microcápsulas obtenidas y determinar las variables óptimas del proceso se ha empleado la microscopía electrónica de barrido (SEM). Estos ensayos se han realizado empleando un microscopio electrónico de barrido Phenom Microscope (FEI Company, Estados Unidos). Previamente las muestras han recibido un tratamiento de recubrimiento de oro con la finalidad de transformarlas en conductoras.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el primero de los experimentos realizados, al emplear temperaturas de 70°C, se produjo una reticulación del polímero en la boquilla de esprayado (figura 4.a). Para el resto de experimentos, no se produjo obturación (figura 4.b).

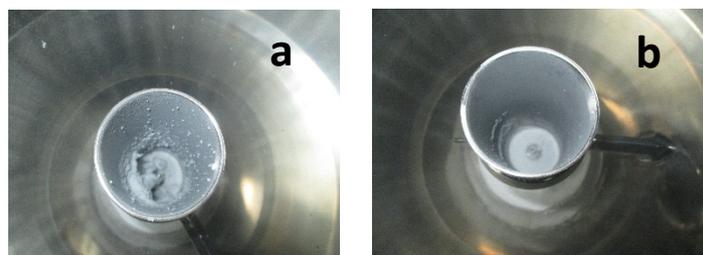
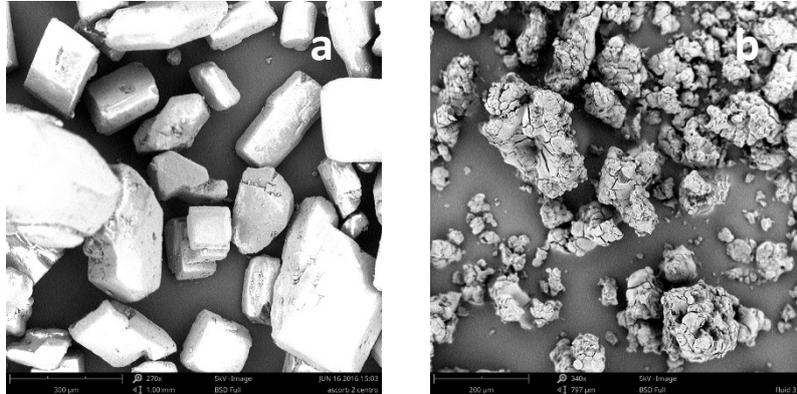


Figura 4. Sistema Wurster tras procesos a) 70°C, b) 33 y 55°C

Al emplear temperaturas de 33°C (figura 5.a.) no se consigue una deposición del polímero sobre el ácido, este hecho puede estar debido a no producirse la etapa de evaporación. Si se incrementa la temperatura (figura 5.b.) se observa como las partículas de ácido L-ascórbico van recubriéndose.



**Figura 5.** Imágenes SEM pruebas encapsulación. a) 33°C, b) 55°C

## CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que es posible la encapsulación el ácido L-ascórbico mediante la técnica de fluid bed, pero para ello será necesario una mayor optimización de las variables del proceso, tales como volumen de material de recubrimiento a introducir, presión de aire pulverizado, posibilidad de reducir el tamaño de partícula del ácido L-ascórbico, etc.

## 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.

Y a la empresa Evonik Industries por las muestras de productos recibidas.

## REFERENCIAS

- [1] Yáñez J., Salazar J.A., Chaires L., Jiménez J., Márquez M., Ramps E.G., Adv. Persp. 21, 313-319 (2002).
- [2] Capablanca L., Tesis Doctoral. Editorial Universitat Politècnica de València, Abril 2013, I.S.B.N.: 978-84-9048-062-5.
- [3] Srivastava S., Mishra G., Int. J. Phrama. Sci. Drug Rel. 2(4), 236-246, (2010).
- [4] Szafran G. R., Vikas Mittal (ed.) Encapsulation Nanotechnologies, Scrivener Publishing LLC, 71-106, (2013).

## Tintura con colorantes naturales sobre distintos sustratos

**E. Franco, L. Capablanca, M. Ferrandiz, E. Mira, S. Moldovan**

*Grupo de Investigación en Biotecnología*

*Instituto Tecnológico Textil (AITEX)*

*Plaza Emilio Sala 1, Alcoy, (Alicante)*

*e-mail: efranco@aitex.es*

### RESUMEN

Los colorantes naturales han sido empleados desde la antigüedad hasta que fueron desplazados por los colorantes sintéticos debido a su menor coste y a su mayor afinidad por la fibra. Actualmente los colorantes naturales, se encuentran en pleno resurgimiento por los problemas de contaminación, biodegradabilidad y alergias de los sintéticos, especialmente en empresa farmacéuticas, alimentarias y cosméticas que se encuentran a la vanguardia en investigación y están sometidas a leyes más restrictivas.

### INTRODUCCIÓN

Hasta el s. XIX únicamente existían los colorantes naturales, que empezaban a necesitarse en mayores cantidades y cuyo precio se iba incrementando. En 1856 William Perkin sintetizó el primer colorante al que llamó Mauveína y comenzó el declive de los colorantes naturales en su aplicación en la industria textil.

Los colorantes naturales no presentan afinidad por la fibra, por lo que se emplean mordientes, que son sales metálicas que fijan el colorante a la fibra de forma que mejoran los resultados de las solideces. Los distintos mordientes pueden modificar el color obtenido con el mismo colorante.

Logwood (haematoxylum campechianum L.) [1] es un árbol de madera roja procedente de México, actualmente se encuentra en muchos países tropicales. Fue introducido en Europa por los españoles como colorante y durante el siglo XIX era la base para obtener el color negro. El color obtenido varía según la fibra y el mordiente obteniéndose tonos azules, gris negro y amarillos. Su principal componente es la Hematoxilina. [2, 3]

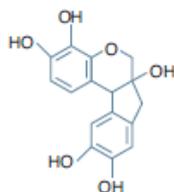


Figura 1. Estructura química hematoxilina.

### MÉTODOS EXPERIMENTALES

#### Materiales

El colorante empleado Logwood y los mordientes, Alumbre, sulfato férrico, crémor tártaro y ácido tartárico fueron suministrados por SARL Green'ing. El triformiato de

aluminio fue suministrado por NIG Nahrungs-ingenieurtechnik GMBH. Los tejidos empleados de algodón y poliamida fueron suministrados por James Heal.

**Tintura**

Las tinturas se realizaron con un 1% spf del colorante con una relación de baño 1:10 a 85 °C durante 45 min. El mordentado se realizó simultáneamente en baños individuales en la siguiente proporción 25% Alumbre, 3% sulfato férrico, 6% crémor tártaro, 6% ácido tartárico y 10% triformiato de aluminio. El pH no fue ajustado. Las tinturas se realizaron en un Reckrom de Ugolini. Después de la tintura se realizó un lavado con agua destilada y los tejidos se dejaron secar al aire.

**Ensayos de caracterización**

Espectro de los tejidos.

Se obtuvo el espectro de los tejidos en el equipo: Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda-950 dotado con esfera integradora de 150 mm (13002IE06).

Solidez a la luz. UNE- EN ISO 105-B02:2001

Se realiza en un dispositivo denominado Xenotest y valora la pérdida de color que se produce en los tejidos al exponerlos a la acción de una luz artificial representativa de la luz natural de día (D65). Los resultados se valoran con la escala de azules.

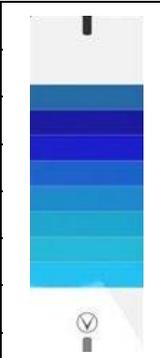
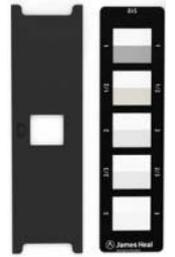
Solidez al lavado. UNE-EN ISO 105-C06:1997

Se realiza en un equipo denominado Linitest y valora la resistencia de las tinturas y estampaciones a los efectos del lavado. La muestra se ensaya con un testigo blanco y se valora tanto la degradación sufrida por la muestra en estudio, como la adquisición de color por parte del testigo (descarga). Los resultados se valoran con la escala de grises.

Solidez al frote. UNE-EN ISO 105-X12:2003

Se realiza en el equipo denominado crockmeter. Este ensayo mide la resistencia de las tinturas al frote, En la parte de frote se coloca un testigo blanco y se valora tanto la degradación sufrida por la muestra en estudio, como la adquisición de color por parte del testigo (descarga). Los resultados se valoran con la escala de grises.

**Tabla 1. Izq.** Valores escala de azules. Dcha Valores escala de grises.

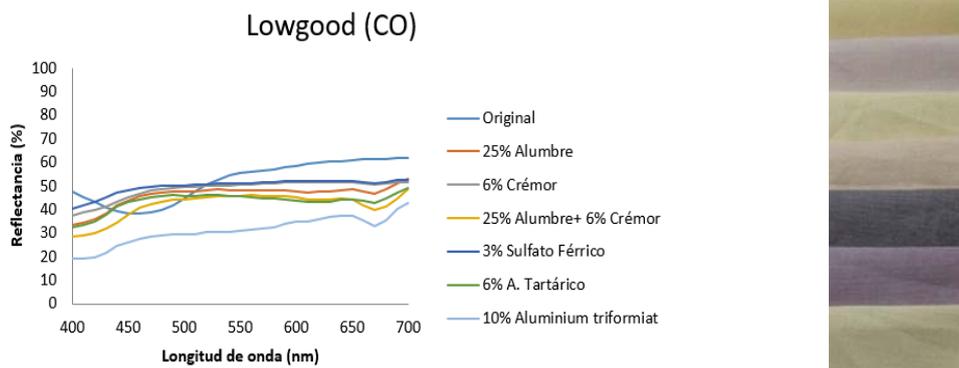
Significado de los índices de solidez a la luz valorados con escala de azules		Significado de los índices de solidez valorados con escala de grises		
		Degradaciones	Descargas	
8.- Excelente		5.- Buena	5.- Excelente	
7.- Muy Buena	4 -3.- Degradación perceptible	4.- Buena		
6.- Buena	2 – 1.- Deficiente	3.- Regular		
5.- Regular		2.- Deficiente		
4.- Mediana		1.- Muy deficiente		
3.- Baja				
2.- Deficiente – Mala				
1.- Muy deficiente				

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

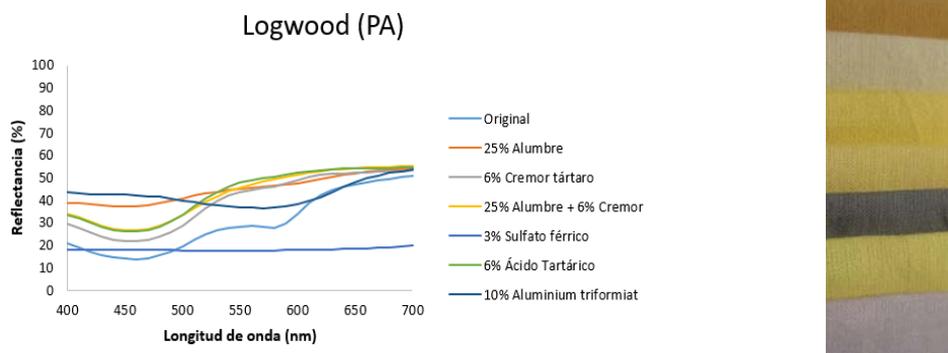
Los resultados obtenidos demuestran la influencia del mordiente y la fibra empleados en el color obtenido con el mismo colorante.

### Espectro de los tejidos.

En la figura 2 y 3 se observa los espectros de los tejidos de algodón y poliamida donde se aprecian los distintos cambios tanto de tono como en intensidad.



**Figura 2.** Izq. Espectro Logwood sustrato de algodón. Dcha. Tejidos tintados obtenidos.



**Figura 3.** Izq. Espectro Logwood sustrato de algodón. Dcha. Tejidos tintados obtenidos.

### Solidez a la luz.

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos con valores pésimos tanto en el algodón como en la poliamida.

### Solidez al frote.

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos de la solidez al frote en húmedo, obteniéndose valores altos, a excepción del sulfato férrico tanto para el algodón como para la poliamida y el crémor tártaro en poliamida que dan valores medios.

### Solidez al lavado.

En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos en la solidez al lavado, mostrando valores muy bajos en la degradación, mientras que la descarga se mantiene en valores adecuados.

**Tabla 2.** Valores solidez a la luz y al frote húmedo

Mordiente	Solidez a la luz		Solidez al frote húmedo	
	Algodón	Poliamida	Algodón	Poliamida
-	1	1-2	4-5	4
Alumbre	1	1-2	4-5	4
Crémor tártaro	1	1-2	4-5	3-4
Alumbre+ Crémor	1	1-2	4-5	4-5
Sulfato Férrico	1	1-2	3-4	3-4
Á. Tartárico	1	1-2	4-5	4-5
Aluminium triformiat	1	1-2	4-5	4-5

**Tabla 3.** Valores solidez al lavado 40°C.

	Algodón							Poliamida						
	-	A	C	AC	SF	AT	AL	-	A	C	AC	SF	AT	AL
Deg	1	2	1	2	2	1-2	1	4	3-4	3	3	2	3	1
WO	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
PAC	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
PES	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
PA	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
CO	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
AC	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

## CONCLUSIONES

Se ha comprobado la influencia de los mordientes y del sustrato en el color final que muestran los tejidos tintados con Logwood. El proceso elegido de meta-mordentado no añade etapas al proceso total pero no ha dado buenos resultados en cuanto a incrementar la solidez del color a la luz, ni al lavado. El dominio de la técnica de mordentado y tintura con colorantes naturales puede repercutir en un ahorro económico reduciendo el número de colorantes sin reducir el colorido.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al IVACE (Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional por la financiación del proyecto LIPOENZYM II "Aplicación de la biotecnología en la mejora medioambiental de los procesos de tintura" en esta su segunda anualidad, a través del programa PROMECE (Plan de Actividades Orientadas a la Mejora de la Competitividad Empresarial).



## REFERENCIAS

- [1] Siva R, Current Science, Vol 92, Nº 7, 916-925 (2007).
- [2] Edwards H.G.M., de Oliveira L.F.C., Nesbitt M., Analyst, 128, 82-87 (2003).
- [3] Masuda H., Ohtani K., Mizutani K., Ogawa S., Kasai R., Tanaka O., Chem. Pharm. Bull. 39(6) 1382-1384 (1991).

## Espectroscopia Raman: aislantes topológicos

S. Gallego<sup>(1)</sup>, R. Vilaplana<sup>(2)</sup>, A. Nadal<sup>(3)</sup>

(1) Máster en Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales, Universitat Politècnica de València, (Alcoy)

(2) Centro de Tecnologías Físicas, MALTA Consolider Team, Universitat Politècnica de València, (Alcoy)

(3) Departamento de Ingeniería Mecánica y Ciencia de Materiales, Universitat Politècnica de València, (Alcoy)

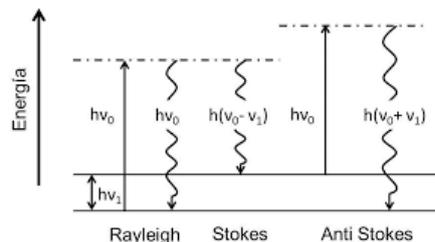
### RESUMEN

Basada en el análisis de la dispersión de la luz, la espectroscopia Raman es una de las técnicas de alta resolución no destructiva ampliamente utilizada en los últimos años, que proporciona información química y estructural de especies cristalinas y moléculas complejas, permitiendo así su identificación y estudio. El principal objetivo del presente artículo es introducir los fundamentos de la técnica, junto con dos aplicaciones de gran interés actualmente: la caracterización de nanomateriales y de materiales bajo condiciones de alta presión, en concreto materiales aislantes topológicos, un nuevo tipo de materiales con propiedades electrónicas únicas.

### FUNDAMENTO DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática, procedente de una fuente colimada y coherente como un láser y de frecuencia  $\nu_0$ , la cual es dispersada por la muestra mayoritariamente de manera elástica (dispersión Rayleigh), pero existiendo una cantidad de luz dispersada inelásticamente que presenta un cambio en su frecuencia [1]. Microscópicamente, se puede describir como una excitación de la nube electrónica de las moléculas del material debido a la interacción con el fotón incidente que provoca la excitación de las moléculas a un estado excitado virtual (ver Fig.1); emitiéndose otro fotón con el objetivo de regresar al estado fundamental. Sin embargo, si el choque ha sido inelástico y se ha perdido o ganado energía, la molécula no volverá exactamente al mismo estado, sino que se encontrará en un estado distinto del inicial. La diferencia de energía entre estos estados es lo que modifica la frecuencia del fotón emitido.

Si la frecuencia del fotón emitido es menor,  $\nu_0 - \nu_1$ , esto quiere decir que ha transferido energía a la molécula, la cual se encontrará ahora en un estado vibracional o rotacional superior al inicial (líneas Stokes). Por el contrario, si la frecuencia del fotón emitido es mayor,  $\nu_0 + \nu_1$ , la molécula no se encontraba en el estado fundamental, y al proporcionar energía al fotón, decae al estado de mínima energía (líneas Anti Stokes). En la Fig. 1 pueden observarse las diferentes dispersiones según la frecuencia.



**Figura 1.** Estado Excitado Virtual, Dispersión Rayleigh, Stokes y Anti Stokes

Cada una de estas líneas en el espectrograma Raman caracteriza las diferentes formas de vibrar de la molécula o red cristalina objeto de estudio. Concretamente dentro de un cristal, todas las vibraciones generadas pueden ser vistas como superposiciones de ondas planas, conocidas como cuasi partículas llamadas fonones, que describen los modos de vibración del sistema [2]. Los fonones son cruciales para el entendimiento de propiedades tales como el calor específico, la expansión y conductividad térmica, la elasticidad y deformación, la superconductividad, etc... [3]. Para un sólido tridimensional, conteniendo N celdas unidad y p átomos cada una, 3pN – 6 fonones, asociados a sus vectores de onda, pueden propagarse en todo el volumen del espacio reciproco, llamado zona de Brillouin [4].

Para entender el origen del fenómeno, es necesario analizar como la luz incidente induce un momento dipolar,  $\vec{P}$ , en los átomos de la red. El momento dipolar es dependiente del tensor polarizabilidad,  $\vec{\alpha}$ , y del campo electromagnético de dicha fuente,  $\vec{E}_0$  (obviando su componente magnética [1]), a tenor de la ecuación (1), donde  $\nu_0$  es la frecuencia de la radiación monocromática incidente y t la variable tiempo.

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \times \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \tag{1}$$

Los términos del tensor polarizabilidad pueden ser descritos como función de las coordenadas de los modos de vibración, lo cual condiciona a que cada elemento de  $\vec{P}$  sea un sumatorio de términos, donde  $\alpha_{ij}^0$  y  $Q_0$  son la polarizabilidad y las coordenadas de los modos de vibración en el equilibrio.

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} \times E_j = \sum_j \left[ \alpha_{ij}^0 \times E_{0j} \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{E_{0j} Q_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_1)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_1)t)] + \dots \right] \tag{2}$$

Dicha ecuación contiene tres términos de gran relevancia. El término  $\cos(2\pi\nu_0 t)$  corresponde a la dispersión Rayleigh, mientras que los términos  $\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_1)t)$  y  $\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_1)t)$  predicen las líneas Stokes y Anti-Stokes. Es por tanto que, si el factor  $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} \neq 0$ , el fenómeno Raman será observable, para lo cual es necesario que la polarizabilidad cambie continuamente para que la vibración sea detectable por espectroscopia Raman. De las anteriores ecuaciones se observa la sensibilidad de la espectroscopia Raman a propiedades eléctricas ( $\alpha_{ij}$ ) y mecánicas ( $\nu_1$ ). Estas propiedades influyen en el espectro [4], dado que la posición de los picos está condicionada por factores mecánicos como fuerzas y tipo de enlaces entre los átomos, masa de los mismos, etc., mientras que la intensidad de los picos es amplificada por fenómenos de transferencia de carga tal como la estructura de bandas, comportamiento iónico – covalente de los enlaces, inserción de especies donadoras o captadoras de electrones, etc.

### APLICACIONES: TRANSICIONES ESTRUCTURALES BAJO PRESIÓN

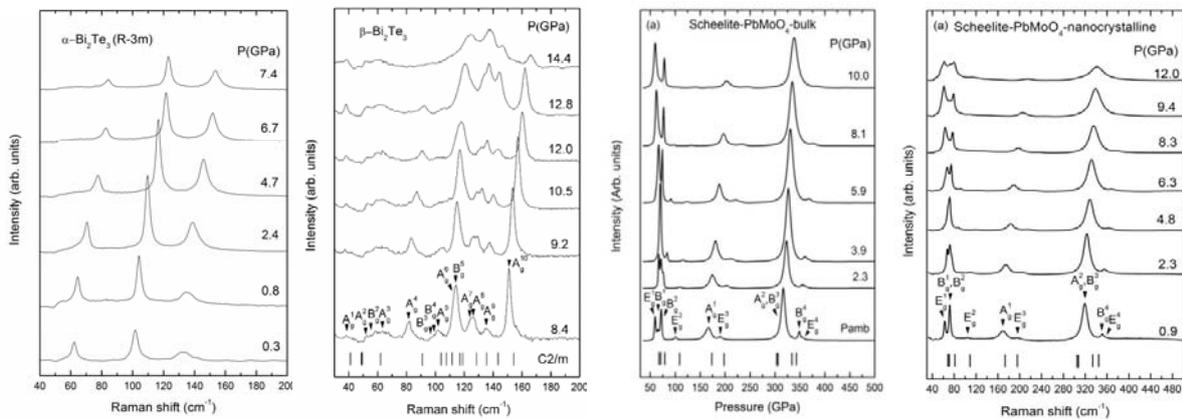
El uso de la espectroscopia Raman permite evaluar los fonones de una red cristalina, a modo de evaluar los modos de vibración gobernados por la simetría del cristal.

Recientemente los semiconductores han ganado auge en la obtención de dispositivos de comunicación, diodos, detectores, hasta aplicaciones más revolucionarias como el confinamiento cuántico de portadores de cargas y circuitos spintrónicos, entre otras. Un nuevo tipo de materiales conocidos como aislantes topológicos (ATs) los cuales son aislantes en su interior pero conductores en su borde (ATs en 2D) o en su superficie (ATs en 3D) y en los que la conductividad eléctrica está protegida por la simetría de inversión temporal [5]. Semiconductores como el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , y  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  son ejemplos de ATs en 3D a presión ambiente. Los cambios estructurales entre las distintas fases bajo presión implican variaciones en los modos de vibración. El seguimiento de dichos cambios se puede realizar mediante espectroscopia Raman. Para ello son utilizadas las celdas de yunques de diamante (Fig. 2 izquierda) para ejercer presión sobre los cristales, al cual se acopla un espectrómetro Raman para el seguimiento de los fonones (Fig. 2 centro). Este sistema instrumental tiene incorporado una cámara que permite elegir en que zona de la muestra se quiere medir el espectro Raman (Fig. 2 derecha).



**Figura 2.** Celda de diamante (izquierda), espectrómetro Raman (centro) y cámara de visualización (derecha)

A modo de ejemplo, se muestran los espectros apilados obtenidos bajo presión del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [6] para las fases  $\alpha$  y  $\beta$  (Fig. 3 izquierda) y de la fase chelita tanto en bulk como en nano del  $\text{PbMoO}_4$  [7] (Fig. 3 derecha). En los espectros apilados se muestra cómo los fonones se desplazan hacia la derecha al aumentar la presión, como se modifican dependiendo de la fase y su ensanchamiento en nano con respecto al bulk.



**Figura 3.** Fases  $\alpha$  y  $\beta$  (las dos figuras de la izquierda) y de la fase chelita tanto en bulk como en nano del  $\text{PbMoO}_4$  (las dos figuras de la derecha)

## APLICACIONES: CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES

Dada la alta sensibilidad de la espectroscopia Raman a cambios estructurales y de tratarse de una técnica no destructiva, ha ganado relevancia como análisis complementario a técnicas como difracción de rayos X ó microscopio electrónico de barrido. Las aplicaciones más usuales en la caracterización de nanomateriales, junto a algunos ejemplos son [4]:

- Identificación y transición de fases en nanopartículas. Transición de clusters de  $\text{TiO}_2$  de rutilo a anatasa al cambiar el diámetro de las nanopartículas
- Análisis de nanodominios amorfos. Estudio de las fases cristalinas y amorfas de fibras de poliamida 66 a escala nano.
- Determinación de tamaño de nanopartículas. A través de modelos como el modelo de confinamiento de fonones y el modelo de esfera elástica.
- Estudio de alotropías de carbono. Análisis de los modos de vibración de especies como el grafeno, nanotubos de carbono, fullereno, etc. en direcciones preferentes.
- Interacción de fibras tratadas superficialmente con resina en composites. Evaluación de la superficie de fibra de carbono, tratada mediante radiación que transforma la fase cristalina y que pretende mejorar las fuerzas de cohesión fibra – matriz.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Programa de Valorización y Recursos Conjuntos de I+D+i VLC/CAMPUS y ha sido financiado por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte como parte del Programa Campus de Excelencia Internacional.

## REFERENCIAS

- [1] Ferraro J.R., Nakamoto, K., Brown, C.W. *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier Science (2003).
- [2] Kittel C. *Introduction to Solid State*, John Wiley & Sons (1966).
- [3] Montes J.M.M., Aguado, F., Barroso, R.V., Muñiz, J.M.R. *Materia a Alta Presión: Fundamentos Y Aplicaciones*, (2011).
- [4] Gouadec G., Colombari, P. *Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties* *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53, (2007), 1-56.
- [5] Fruchart M., Carpentier, D. *An Introduction to Topological Insulators* *Comptes Rendus Physique*, 14, (2013), 779-815.
- [6] Vilaplana R., Gomis O., Manjón F. J., Segura A., Pérez-González E., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A., González J., Marín-Borrás V., Muñoz-Sanjosé V., Drasar C., Kucek V. *High-pressure vibrational and optical study of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$* , *Physical Review B*, 84, 104112 (2011).
- [7] Vilaplana R., Gomis, O., Manjon, F., Rodriguez-Hernandez, P., Muñoz, A., Errandonea, D., Achary, S., Tyagi, A. *Raman Scattering Study of Bulk and Nanocrystalline  $\text{PbMoO}_4$  at High Pressures* *Journal of Applied Physics*, 112, (2012), 103510.

## **Demostración de aplicabilidad de nuevos colorantes naturales procedentes de algas para la sustitución de colorantes sintéticos utilizados actualmente en la industria textil**

**E. Mira<sup>(1)</sup>, S. Moldovan<sup>(1)</sup>, M. Ferrándiz<sup>(1)</sup>, L. Capablanca<sup>(1)</sup>, E. Franco<sup>(1)</sup>, J.L. Gómez<sup>(1)</sup>, Pinchetti<sup>(2)</sup>, T. Rodríguez<sup>(2)</sup>, H. Abreu<sup>(3)</sup>, A. Rego<sup>(3)</sup>, P. Caro<sup>(4)</sup> y B. Palomo<sup>(4)</sup>.**

(1) *Grupo de Investigación en Biotecnología. Instituto Tecnológico Textil (AITEK) (España). EMira@aitex.es*

(2) *Banco Español de Algas de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC) (España)*

(3) *Alga Plus, Producción y comercialización de Algas (Portugal)*

(4) *Asebio, Asociación Española de Bioindustrias (España).*

### **RESUMEN**

Las algas son una fuente de colorantes naturales para la industria textil sin los niveles de contaminación que producen, en la actualidad, los colorantes de carácter sintético, y sin los inconvenientes detectados en otros colorantes procedentes de plantas que requieren de grandes extensiones para su cultivo, pero con muy bajo rendimiento.

Para ello, una vez evaluada la calidad de los extractos obtenidos mediante una caracterización fisicoquímica, se ha evaluado la calidad de los tejidos naturales estampados con los extractos obtenidos a partir de la macroalga *Gracilaria vermiculophylla* y la cianobacteria *Arthrospira platensis*.

### **INTRODUCCIÓN**

Los colorantes naturales son definidos en el Color Index como “Los tintes y pigmentos naturales comprenden todos aquellos que se obtienen a partir de la materia animal o vegetal sin (o con poco) tratamiento químico.”

Independientemente de la fuente de extracción, los colorantes y pigmentos naturales son obtenidos a partir de metabolitos secundarios. Los metabolitos secundarios son aquellos compuestos orgánicos sintetizados por el organismo que no tienen un rol directo en el crecimiento o reproducción del mismo. Se sintetizan en pequeñas cantidades y no de forma generalizada, estando a menudo su producción restringida a un determinado género, a una familia, o a algunas especies.

Existen multitud de clasificaciones de los colorantes según el criterio empleado para realizarla, pero la más común es según su procedencia: raíces, corteza, hojas, flores, semillas y frutos.

En este sentido, las algas por sus características biológicas y las actuales técnicas de cultivo que se están desarrollando en todo el mundo, se perfilan como un candidato potencial como fuente de colorantes. Las macro y microalgas se cultivan como alimento, para depurar aguas, como fuente de energía, pero además se pueden

utilizar para obtener vitaminas, ácidos grasos, colorantes y estabilizantes entre otros productos de aplicación práctica.

La obtención de colorantes a partir de micro y macroalgas se realiza mediante la extracción de los diferentes compuestos activos con esta propiedad, como los carotenoides y las ficobiliproteínas.

El presente trabajo tiene como objeto, la demostración del empleo de colorantes naturales obtenidos a partir del procesado de diferentes algas (macroalgas y cianobacterias) en la estampación textil.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Materiales

- *Gracilariaria vermiculophylla*: Macroalga roja cartilaginosa, cilíndrica que puede llegar hasta los 50 cm de largo [1]. Ha sido un recurso sin explotar para la producción de agar [2]. La muestra se ha cultivado a gran escala en sistema abierto por *Alga Plus* (Portugal) [3].
- *Arthrospira platensis*: Cianobacteria filamentosa no diferenciada, habitante de lagos alcalinos, qcon gran contenido nutricional [4]. Las cepas se han cultivado a escala de laboratorio por *ULPGC* (España).
- Tejidos de lana y algodón sobre los que se ha realizado las estampaciones.

### Preparación de extractos

Los extractos se han obtenido mediante dos procedimientos:

1. Obtención de biomasa a partir de la ruptura celular de las algas frescas por métodos de congelación/descongelación (-20°C y 4°C) o ultrasonidos, dependiendo de la morfología de las cepas ensayadas.
2. Extracción de pigmentos a través de la filtración o centrifugación de la biomasa utilizando como solvente agua destilada.

### Estampación

Se han realizado dos estampaciones empleando un marco de 50x50 con una malla de M/06:

- Directamente con la biomasa de las algas frescas (*Gracilariaria vermiculophyll* y *Arthrospira platensis*) en una concentración del 20%.
- Con los extractos de pigmentos en una concentración del 0,5% (*Gracilariaria vermiculophyll* y *Arthrospira platensis*).

En ambos casos la formulación de la pasta ha sido la misma, secando las muestras y termofijándolas a 110°C durante 1 minuto

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para evaluar los resultados se ha determinado la homogeneidad de color y su durabilidad al uso:

Solidez del color al lavado (UNE-EN ISO 105-C06:2010):

Los resultados obtenidos tras el lavado se presentan en la siguiente tabla:

**Tabla 1.** Solidez al lavado de los tejidos de algodón estampados con biomasa y extractos de *Arthrospira sp.* and *Gracilaria sp.*

		Algodón 25°C			
		<i>Arthrospira sp. biomasa</i>	<i>Arthrospira sp. extracto</i>	<i>Gracilaria sp. biomasa</i>	<i>Gracilaria sp. extracto</i>
Degradación		3-4	4	4	4
Descarga	Lana	3-4	3-4	4	4-5
	Acrílica	3-4	4	3-4	4-5
	Polyester	3-4	4	3-4	4-5
	Polyamida	3-4	3-4	3	3-4
	Algodón	4-5	4	4	4
Acetato		5	4-5	4	4

1-Muy deficiente 2-Mala 3-Mediana 4- Buena 5- Muy buena

**Tabla 2.** Solidez al lavado de los tejidos de lana estampados con biomasa y extractos de *Arthrospira sp.* and *Gracilaria sp.*

		Lana 25°C			
		<i>Arthrospira sp. biomasa</i>	<i>Arthrospira sp. extracto</i>	<i>Gracilaria sp. biomasa</i>	<i>Gracilaria sp. extracto</i>
Degradación		4-5	4	4	4
Descarga	Lana	4-5	3-4	3-4	4
	Acrílica	5	4	4	4-5
	Polyester	4-5	4	4	4-5
	Polyamida	5	3-4	3-4	4
	Algodón	4-5	4	4	4
	Acetato		4-5	5	4

1-Muy deficiente 2-Mala 3-Mediana 4- Buena 5- Muy buena

#### Solidez del color al frote (UNE-EN ISO 105-X12:2003):

Los resultados obtenidos tras el lavado se presentan en la siguiente tabla:

**Tabla 3.** Solidez al frote de los tejidos de algodón estampados con biomasa y extractos de *Arthrospira sp.* and *Gracilaria sp.*

	Algodón			
	<i>Arthrospira sp. biomasa</i>	<i>Arthrospira sp. extracto</i>	<i>Gracilaria sp. biomasa</i>	<i>Gracilaria sp. extracto</i>
Descarga en seco	4	4-5	4	4-5
Descarga en húmedo	4	4-5	4	4-5

1-Muy deficiente 2-Mala 3-Mediana 4- Buena 5- Muy buena

**Tabla 4.** Solidez al frote de los tejidos de lana estampados con biomasa y extractos de *Arthrospira sp.* and *Gracilaria sp.*

	Lana			
	<i>Arthrospira sp. biomasa</i>	<i>Arthrospira sp. extracto</i>	<i>Gracilaria sp. biomasa</i>	<i>Gracilaria sp. extracto</i>
Descarga en seco	4	4-5	4	4-5
Descarga en húmedo	3-4	4-5	4	4-5

1-Muy deficiente 2-Mala 3-Mediana 4- Buena 5- Muy buena

## CONCLUSIONES

En las inspecciones visuales y táctiles de los tejidos de algodón y lana estampados con las biomásas y extractos de las algas *Platensis Arthrospira* y *Gracilaria vermiculophylla* se obtienen buenos resultados: los colores son uniformes y los tejidos tienen cierta flexibilidad.

En cuanto a las solidez del color al frote y solidez del color al lavado, los resultados son mejores en los tejidos estampados con los extractos de los pigmentos de las algas (*Platensis Arthrospira* y *Gracilaria vermiculophylla*) que con la biomasa de las mismas.

El uso de pigmentos naturales procedentes de las algas y de fibras también naturales, representa un enfoque respetuoso de la industria textil hacia el medioambiente. El producto final que se obtiene ofrece un valor ecológico más elevado.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al programa LIFE+(LIFE13ENV/ES/000445) sobre Política y Gobernanza la financiación del proyecto "SEACOLORS" (demostración de aplicabilidad de nuevos colorantes naturales procedentes de algas para la sustitución de colorantes sintéticos utilizados actualmente en la industria textil).



## REFERENCIAS

- [1] *Gracilaria vermiculophylla* 1300152. Ministerio de agricultura.
- [2] Miguel Álvarez Cobelas y Tomás Gallardo. Departamento de Biología Vegetal I, Facultad de Biología, Universidad Complutense, E-28040 Madrid. Vol 15 (1989).
- [3] Edwards H.G.M., de Oliveira L.F.C., Nesbitt M., *Analyst*, 128, 82-87 (2003).
- [4] Liliana Ramírez-Moreno y Roxana Olvera-Ramírez. INCI v.31 n.9 Caracas sep. (2006).

## Influencia de la temperatura en el factor pre-exponencial en el caso de la desorción del hielo de etano.

G. Gisbert-Pérez<sup>1</sup>, R. Luna, M.Á. Satorre, M. Domingo, C. Santonja,  
C. Millán

Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València  
46022 València

e-mail: ralunam@fis.upv.es

### RESUMEN

La reciente llegada a Plutón de la misión New Horizons [1] ha puesto de manifiesto la necesidad de conocer características físico-químicas de las distintas moléculas que se han detectado en este Objeto Trans-neptuniano (TNO). El etano es una de esas moléculas encontradas en él.

En este trabajo se presenta un estudio de la cinética de desorción de esta molécula presente en su atmósfera y que tiene como posible origen la irradiación de CH<sub>4</sub> en su superficie helada.

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos para este estudio se han llevado a cabo formando películas delgadas de hielo de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> a T~ 20 K. Posteriormente se ha estudiado la desorción aumentando la temperatura de la muestra.

Las películas formadas con C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> puro en condiciones de HV, con presencia despreciable de contaminantes, tienen 2 μm de espesor, lo que elimina la influencia del sustrato. Esta forma de sublimar sigue una cinética de orden cero. En estas condiciones, la desorción de etano ha sido modelizada por la ecuación de Polanyi-Wigner [2]:

$$r_{\text{des}} = -dN/dt = A \cdot N^i \cdot \exp(-E_{\text{des}}/(R \cdot T)) \quad (1)$$

donde  $r_{\text{des}}$  es la velocidad de desorción,  $A$  es el factor de frecuencia,  $N$  es el número de moléculas que forman el hielo,  $i$  es el orden de la reacción,  $E_{\text{des}}$  es la energía de desorción,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura a la que se encuentra la muestra [3].

La cinética de desorción, como se ha comentado, es de orden cero, es decir, la cantidad de moléculas que subliman por unidad de superficie y tiempo no depende de las moléculas que hay, por lo que la ecuación anterior se reduce a:

$$r_{\text{des}} = A \cdot \exp(-E_{\text{des}}/(R \cdot T)) \quad (2)$$

La velocidad de desorción se puede medir en nuestro dispositivo experimental a partir de la variación de la frecuencia de una microbalanza de cuarzo. Por tanto sólo quedan dos parámetros por determinar ( $A$  y  $E_{\text{des}}$ ).

a) Determinación de la energía de desorción ( $E_{\text{des}}$ ):

Dado que tenemos dos parámetros a determinar, deberemos obtener dos ecuaciones con dos incógnitas o buscar un método con el que se pueda calcular un parámetro sin necesidad del otro. Nosotros vamos a seguir esta segunda vía, determinando  $E_{des}$ , por un método en el que no se necesite el factor pre-exponencial  $A$ .

Para la determinación de la  $E_{des}$  se desorberá el hielo de  $C_2H_6$  con una rampa de temperatura constante. La  $r_{des}$  en función de la temperatura de calentamiento se puede ver en la Figura 1.

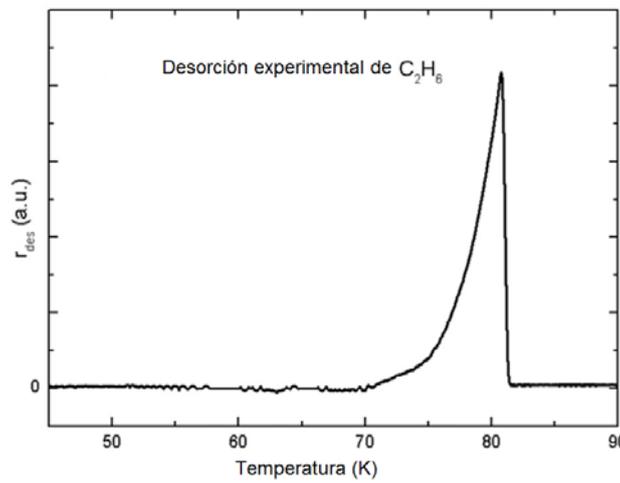


Figura 1. Desorción de etano con rampa de calentamiento constante.

Además la desorción es lo suficientemente rápida para que la dependencia de  $A$  con la temperatura no influya. Esto se comprueba linealizando la ecuación de Polanyi-Wigner, donde se puede obtener la energía de desorción del proceso a partir de la pendiente de la recta,  $(-E_{des}/R)$  (Figura 2).

$$\ln(r_{des}) = \ln(A) - E_{des}/R \cdot 1/T \tag{4}$$

De esta manera no necesitamos conocer el factor pre-exponencial.

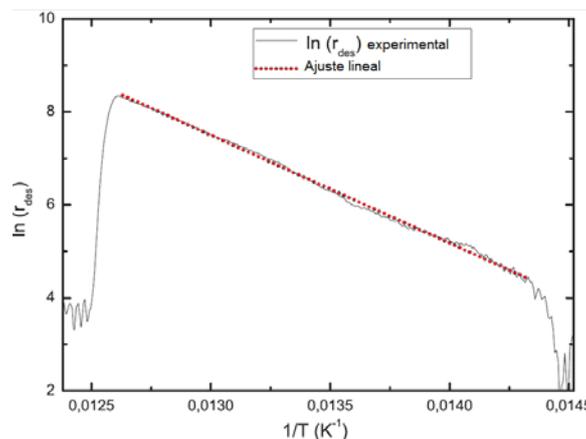


Figura 2. Linealización para obtener la pendiente de la curva de desorción.

b) Determinación del factor de frecuencia ( $A$ ):

Para determinar el factor de frecuencia y su dependencia con la temperatura, se realiza la desorción a temperatura constante (Figura 3) y, a partir de la ecuación de Polanyi-Wigner, se calcula el factor de frecuencia a una temperatura determinada,  $A = r_{des} \cdot \exp(E_{des}/R \cdot T)$  [4], conocida la energía de desorción del etano que hemos determinado previamente. Este experimento se repite a diferentes temperaturas, para obtener el correspondiente valor del factor pre-exponencial con la temperatura. Para medir la velocidad de desorción, al igual que antes, se ha utilizado una microbalanza de cuarzo [5].

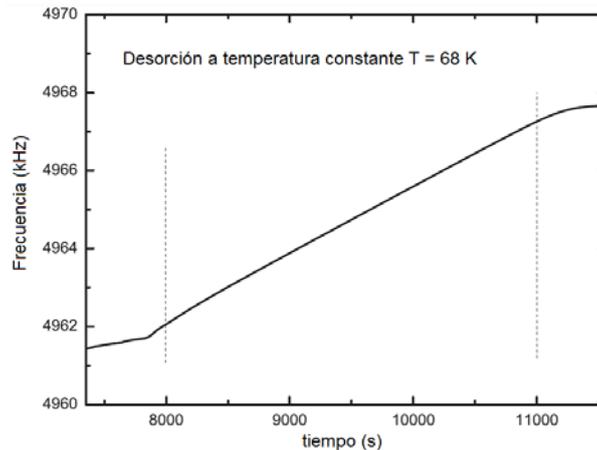


Figura 3. Desorción a temperatura constante T = 68 K.

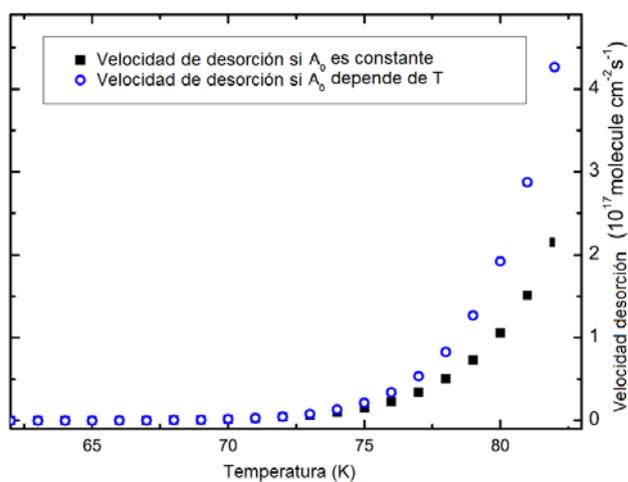
## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la figura 4, a partir de los parámetros obtenidos ( $E_{des}$  y  $A$ ), se modeliza la velocidad de desorción del etano con la temperatura por medio de la ecuación de Polanyi-Wigner en dos supuestos diferentes. En el caso de que el factor pre-exponencial sea considerado constante (cuadrados negros) o si se tiene en cuenta la influencia de la temperatura sobre dicho factor (círculos azules) (Figura 4).

Se observa claramente cómo la velocidad de desorción es superior cuando se tiene en cuenta la dependencia de dicho factor con la temperatura, sobre todo para temperaturas superiores a 75 K.

Puede concluirse que a temperaturas próximas a la temperatura de desorción del etano es necesario tener en cuenta la variación del factor pre-exponencial con la temperatura, para poder calcular el tiempo necesario para desorber una muestra determinada de dicho hielo.

A la temperatura a la que se encuentra la superficie de Plutón y de acuerdo con los modelos obtenidos en este trabajo, la presencia de etano en la atmósfera necesita de aportes energéticos diferentes de los de la temperatura superficial. Dichos aportes podrían venir de la energía de los rayos cósmicos o de procesos geológicos ligados a movimientos de materia en el interior de Plutón.



**Figura 4.** Comparación entre la velocidad de desorción si se considera que el factor pre-exponencial es constante (cuadrados) o si el factor pre-exponencial cambia con la temperatura (círculos).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado en parte por el Ministerio de Educación y Ciencia, FIS2013-48087-C2-2-P.

## REFERENCIAS

- [1] Stern A., et al. Science 350 1815 (2015)
- [2] Polanyi M., Wigner E., Phys. 33 429-434, (1925)
- [3] Redhead P.A., Vacuum 12 203-211, (1962)
- [4] Luna R., Satorre M.A., Santonja C., Domingo M., Astron. Astrophys. 566 A27, (2014)
- [5] Luna R., Millan C., Santonja C., Satorre M.A., Vacuum 83 942-948, (2009)

## Técnicas de caracterización física y acústica de agregados granulares.

T. V. Esquerdo Lloret <sup>(1)</sup>, A. V. Nadal Gisbert <sup>(2)</sup>, C. Puchades González <sup>(2)</sup>.

*(1) Instituto de Diseño para la Fabricación y Producción Automatizada.*

*(2) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM).*

*Universitat Politècnica de València - Campus de Alcoi*

*Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801, Alcoi, Alicante (España)*

### RESUMEN

El objetivo del trabajo, es la enumeración de las técnicas caracterización física y acústica de agregados granulares y la determinación de dichas propiedades en el estudio de un material compuesto fabricado a partir de áridos ligeros de vermiculita y empleando como adhesivo cemento Portland.

### INTRODUCCIÓN

El uso de materiales sostenibles se está convirtiendo en una práctica común para la reducción de ruido en las industrias de la edificación e ingeniería civil. Entre estos materiales, los minerales a base de silicatos ofrecen ventajas interesantes: bajo coste y densidad, así como buen comportamiento acústico y térmico. La vermiculita es un producto derivado ligero obtenido a partir de áridos naturales que ofrece buenas propiedades térmicas y acústicas, por lo que es susceptible de ser utilizado en el ámbito de la acústica de la edificación.

### METODOS EXPERIMENTALES

#### **Materiales y procesos**

El material base estudiado en este trabajo se ha seleccionado a partir de sus propiedades físicas: ligereza, resistencia térmica a altas temperaturas y buenas propiedades desde un punto de vista medioambiental. Otra característica del material es la posibilidad de emplear cemento como elemento ligante, lo cual confiere variedad en la obtención de formas constructivas. Las probetas se han elaborado con vermiculita suministrada por el fabricante Perlindustria.

La denominación en el caso de la vermiculita la está dada a partir del tamaño de las partículas. El menor tamaño disponible es la vermiculita Tipo 0 que está formada por partículas muy finas de polvo. Para el estudio realizado se ha seleccionado un tamaño de grano medio: Vermiculita Tipo 2

A partir de la proporción en peso de vermiculita-cemento-agua, la preparación de las muestras se ha iniciado disolviendo cemento blanco Portland BL I 52,5 R de alta resistencia en el agua hasta conseguir una mezcla homogénea: preparación de la lechada de cemento. Seguidamente se vierte lentamente la vermiculita con rotación de la pala, para reducir en lo posible la formación inicial de grumos. El tiempo de amasado ha variado entre 10 y 15 min.

El amasado automático se ha realizado mediante una amasadora mecánica disponible en el DIMM, de tipo orbital marca BOMANN, modelo CB 332, siguiendo la norma UNE EN 196-1 [5].

### Propiedades físicas (No acústicas)

#### Propiedades mecánicas

La norma UNE-EN 196-1 [5] describe el método para la determinación de las resistencias mecánicas a compresión y a flexión, de probetas prismáticas de dimensiones 40 mm x 40 mm x 160 mm. A partir de los ensayos realizados, se calcula la resistencia a flexión  $R_F$  (en megapascales) (ejemplo) mediante la fórmula siguiente:

$$R_F = \frac{1,5 \cdot F_F \cdot l}{b^3}$$

, donde  $F_F$  es la carga aplicada en la mitad del prisma en la rotura (en Newtons),  $l$  distancia entre soportes (mm) y  $b$  el lado de la sección cuadrada del prisma

#### Porosidad

Uno de los elementos que resultan determinantes para estudiar y caracterizar el comportamiento acústico de un material es la porosidad. Los materiales porosos (fibrosos o de estructura rígida) están formados por partículas en contacto que dejan volúmenes interconectados de aire entre ellas. Cuando una onda acústica atraviesa estos materiales y entra en contacto con estos huecos, el aire de su interior es obligado a moverse, transformándose parte de la energía acústica en calor.

La porosidad se mide utilizando el método de saturación de agua como indica Vasina et al.[1] Con el objetivo de eliminar las burbujas de aire en su interior, todas las muestras se secan a 70°C durante 10 días. Posteriormente, se pesan las muestras en seco. A continuación, se introducen en un recipiente cubriéndose completamente con agua (la densidad del agua es  $\rho_W = 1000 \text{ kg / m}^3$ ) y se hace el vacío. Después de 24 h se retiran cuidadosamente y se pesan de nuevo obteniendo  $m_{\text{saturada}}$ .

La porosidad abierta o conectada se calcula mediante la expresión  $\Omega = V_W / V_S$ , donde  $V_W$  es el volumen de agua en la muestra saturada y  $V_S$  es el volumen total de la muestra.

El volumen de agua que contiene el material poroso se puede encontrar como

$$V_W = \frac{m_{\text{saturada}} - m_{\text{seca}}}{\rho_W}$$

donde  $m_{\text{saturada}}$  y  $m_{\text{seca}}$  son la masa saturada y la masa seca de la muestra, respectivamente.

#### Tortuosidad

Este parámetro adimensional indica la facilidad de una onda acústica a propagar en el interior del material.[2]

La tortuosidad se mide utilizando el método indicado por Brown [8] basado en una analogía electroacústica. El ensayo consiste en determinar la corriente que circula

entre dos placas circulars de cobre (electrodos) al ser sometidas a una diferencia de tensión, estando intercalado entre ambos electrodos el material a analizar. El paso de corriente de un electrodo se garantiza con un fluido conductor (electrolito) entre ambos. La disolución empleada es el sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) disuelto al 10%.

La resistividad eléctrica se calcula entonces a través de mediciones de corriente y voltaje. Siendo  $\rho_c$  y  $\rho_f$  las resistividades medidas del material saturado y del fluido, respectivamente, y  $\Omega$  la porosidad, la tortuosidad viene dada por la siguiente ecuación: [3]

$$T = \Omega \frac{\rho_c}{\rho_f}$$

### Resistencia al flujo

La propagación del sonido en un medio poroso puede ser descrita a partir de la dificultad que ofrece este material al paso de una corriente de aire: resistencia al flujo. Este parámetro aparece en todos los modelos matemáticos y es clave para conocer el comportamiento del material, ya que da una idea de la pérdida de energía que se produce en el interior del mismo

La resistencia al flujo de aire  $R_f$  está definida como el cociente entre la diferencia de presión en ambas caras de la sección recta de un material y el caudal volumétrico  $q_v$  que atraviesa la muestra, es decir:  $R_f = \Delta P/q_v$ , donde  $\Delta P$  es la diferencia de presión a través del espesor del material poroso entre las dos caras, en  $\text{N/m}^2$  y  $q_v$  es el caudal volumétrico que atraviesa la superficie de la muestra ( $\text{m}^3/\text{s}$ ).

La norma UNE-EN 29053 [6] indica dos métodos para determinar la resistencia al flujo de aire de materiales porosos empleados para aplicaciones acústicas: un primer método con el empleo de un flujo de aire unidireccional y un segundo método con un flujo de aire alterno. El ensayo consiste en determinar la diferencia de presión en ambas caras de la probeta cuando es atravesada por una corriente de aire.

Una alternativa al uso de una corriente de aire para cuantificar la resistencia al flujo que ofrece un material es el método basado en el tubo de ondas estacionarias con dos micrófonos: Método de Ingard-Dean [7]. y se basa en suponer que la caída de presión en el interior del tubo es lo suficientemente pequeña para considerar que la velocidad del aire es igual en ambas caras de la probeta y que su espesor es mucho menor que la longitud de onda (suposición de que la velocidad es constante en el interior del material).

### Propiedades acústicas

#### Coefficiente de absorción acústico

El coeficiente de absorción del material poroso se ha determinado experimentalmente a partir de un ensayo en tubo de impedancia según la norma UNE-EN ISO 10534-2 [4] en el rango de frecuencia 200- 2200 Hz. Para ello se ha adaptado un tubo metálico y se ha construido un portamuestras que ajusta exactamente con las muestras y da continuidad al tubo de diámetro interior 72 mm. La distancia entre el altavoz y la muestra es 1600 mm, garantizando un frente de onda plano en el material poroso. El esquema del equipo se muestra en la figura siguiente:

El coeficiente de absorción  $\alpha$  para una muestra de espesor  $h$  con incidencia normal de una onda acústica se puede determinar a partir de la expresión:

$$\alpha = 1 - \left| \frac{Z_s - \rho_0 c_0}{Z_s + \rho_0 c_0} \right|^2$$

siendo  $Z_s$  impedancia característica superficial,  $\rho_0$  la densidad del aire y  $c_0$  la velocidad de propagación de las ondas acústicas en el fluido (aire). [2]

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos para las distintas proporciones en peso de Vermiculita (Tipo 2) - Cemento - Agua se muestran en la tabla siguiente:

**Tabla 1.** Tipos de muestras.

Muestra	Porosidad (%)	Resistividad al flujo ( Pa·s/m <sup>2</sup> )	Tortuosidad
V2 20-70-49	0.76	7612	1.33
V2 20-80-64	0.82	2154	1.56
V2 20-70-56	0.77	4736	1.63
V2 20-100-60	0.72	5433	1.59
V2 20-80-48	0.74	8923	1.78
V2 20-60-48	0.87	2630	2.21

La porosidad obtenida indica la presencia de un material altamente poroso y con resistencias al flujo elevadas. La relación entre porosidad y tortuosidad parece indicar que el incremento de la porosidad va acompañado de un incremento de la tortuosidad.

## REFERENCIAS

- [1] M. Vasina, D.C. Hughes, K.V. Horoshenkov, L. Lapcik, Applied Acoustics, 67 (2006) 787-796.
- [2] J. Carbajo, T.V. Esquerdo-Lloret, J. Ramis, A.V. Nadal-Gisbert, F.D. Denia, Materiales De Construcción, 65 (2015).
- [3] R. Maderuelo-Sanz, A.V. Nadal-Gisbert, J.E. Crespo-Amoros, F. Parres-Garcia, Applied Acoustics, 73 (2012) 402-408.
- [4] UNE-EN 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.
- [5] UNE-EN 196-1 Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas
- [6] UNE- EN 29053 Acústica. Materiales para aplicaciones acústicas. Determinación de la resistencia al flujo de aire. UNE –EN 29053-1994.
- [7] Ingard, K. y Dear, T. Measurement of acoustic flow resistance. Journal of Sound and Vibration, 103 (24), 567-572, 1985.
- [8] Brown, R. Connection between formation factor for electrical resistivity and fluid-solid coupling in Biot's equation for acoustic waves in fluid-filled porous media. Geophysics, 45 (5), 1269-1275, 1980.

## Degradación de las escamas de la lana. Influencia del tiempo de tratamiento con tioglicolato de potasio.

**Tamara Ruiz-Calleja, Marilés Bonet-Aracil, Eva Bou-Belda, Pablo Díaz-García**

*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

La fibra de lana, al igual que otras fibras de origen animal, presentan escamas en su superficie, las cuales son responsables de comportamientos característicos de esta fibra, tales como el encogimiento y fieltado, los cuales dificultan el lavado doméstico de prendas compuestas con esta fibra. Es por ello que existen numerosos tratamientos cuyo objeto se centra en su eliminación utilizando agentes oxidantes que degradan la fibra de lana. En este trabajo se centra en el estudio del comportamiento de la fibra de lana al ser tratada con tioglicolato de potasio, siendo éste un compuesto utilizado en las cremas depilatorias las cuales son capaces de disolver el pelo humano. Con el fin de estudiar la degradación de la fibra de lana, se caracteriza esta fibra con el microscopio electrónico de barrido.

### INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas que presenta la lana para su uso como prenda de fácil lavado es que se encoge durante un lavado acuoso con agitación. En el encogimiento tienen lugar tres fenómenos: expansión higral, relajación y fieltado [1].

- La expansión higral es la modificación reversible de las dimensiones de los hilos y tejidos debido a la humedad relativa del ambiente. En las fibras de lana, al aumentar la humedad, aumenta el contenido de agua de las fibras, incrementándose consecuentemente sus dimensiones superficiales. La expansión higral ha sido estudiada por varios autores que han mostrado que es debida a cambios en la curvatura de la fibra.
- El encogimiento por relajación es un proceso que tiene lugar la primera vez que se introducen hilos o tejidos en solución acuosa o se exponen a humedad relativa elevada, y consiste en una contracción longitudinal irreversible. Es causado por la tensión a la que han estado sometidas las fibras durante los procesos de hilatura y tejeduría.
- El encogimiento por fieltado únicamente tiene lugar en las fibras de lana y otras fibras animales y es de carácter irreversible y progresivo.

Para evitar el encogimiento o fieltado de la lana debido a las propiedades ya comentadas, se han desarrollado numerosos estudios y tratamientos, que buscan minimizar el impacto de las escamas durante la vida útil de la prenda [2-6], bien sea tratando de eliminarlas [7-9], o bien recubriéndolas para evitar que interfieran entre ellas [10, 11]. El sistema más utilizado industrialmente sigue siendo el de cloración-Hercosett, el cual consiste en un tratamiento con cloro, con el fin de reducir la tensión superficial crítica de la fibra de lana, seguido de una polimerización de una resina catiónica poliamida-epiclorhidrina, denominada comercialmente Hercosett.

El presente trabajo se centra en el estudio del comportamiento de la fibra de lana ante un tratamiento con tioglicato de potasio. Las cremas depilatorias utilizadas para eliminar en pocos minutos el pelo humano están compuestas mayoritariamente por este compuesto, por lo que al ser también el pelo humano una fibra proteica, el tioglicato de potasio puede ayudar a degradar de manera eficaz la superficie de la fibra de la lana y con ello las escamas. Para llevar a cabo el estudio se caracteriza la fibra de lana después de 7,5 minutos y 1 hora de tratamiento.

## FASE EXPERIMENTAL

### Materiales

La fibra de lana utilizada para los ensayos fue suministrada por SDC ENTERPRISES LIMITED de acuerdo con la norma BS EN ISO105 F01 estándar.

Para la caracterización de estas muestras se han empleado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) ULTRA 55 (ZEISS) que permite la observación de la morfología de la superficie con un elevado rango de amplificación. Las muestras fueron ensayadas a 1 kV. De forma previa al análisis, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro y paladio empleando el equipo Sputter Coater EMITECH modelo SC7620 (Quorum Technologies Ltd.).

### Tratamiento

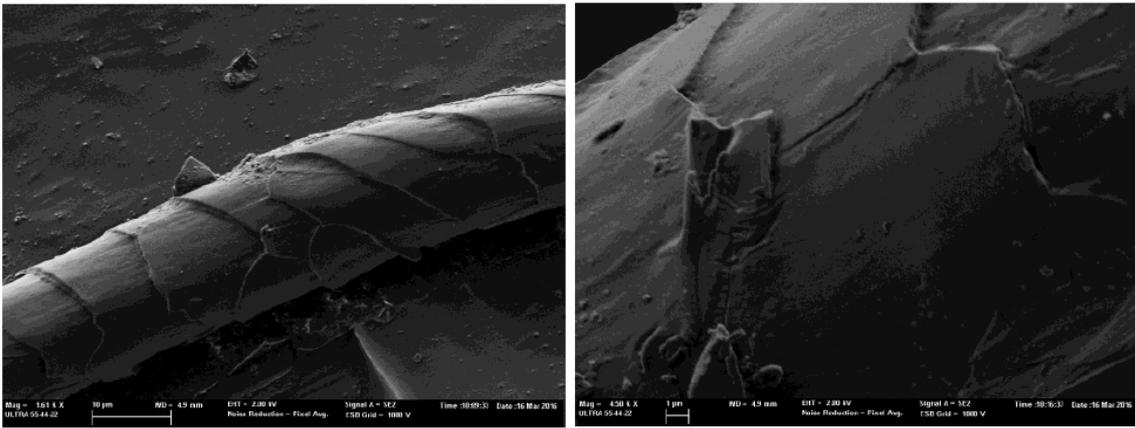
El tratamiento se realiza por agotamiento utilizando la formulación y parámetros indicados en la tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros y formulación empleada en el tratamiento

Tioglicolato de potasio (g/L)	12
Peso de fibra (g)	0,15
Temperatura	Ambiente
Tiempo	7,5 min y 1 h

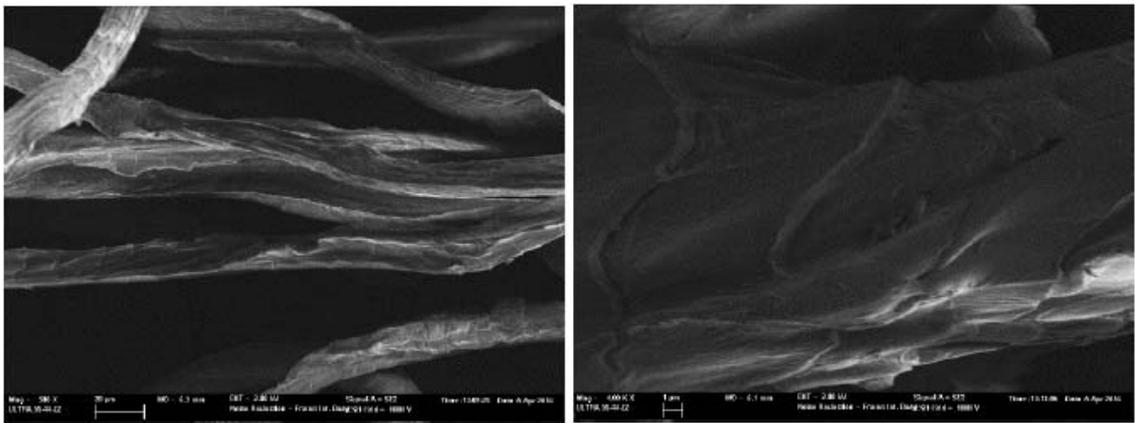
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Primeramente se caracteriza la fibra de lana a tratar para conocer con más detalle la morfología superficial. En la figura 1 se muestran las imágenes que se muestran obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido

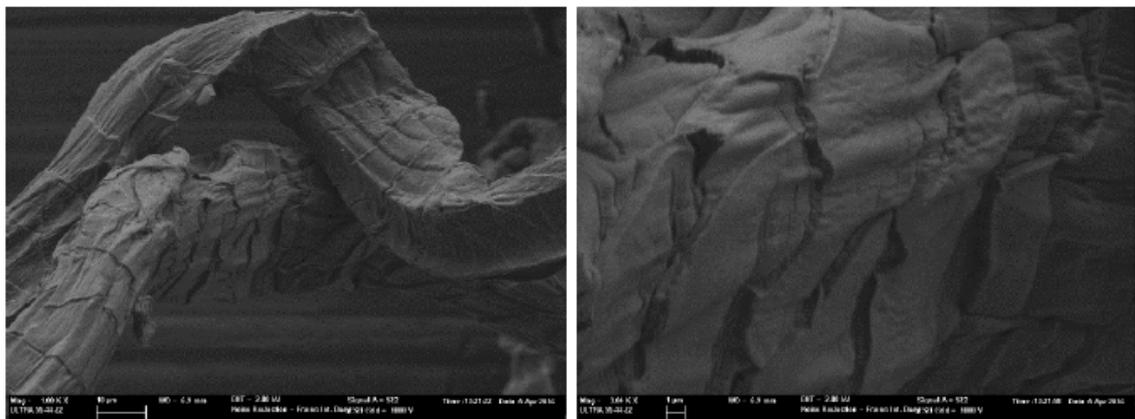


**Figura 1.** Imagen FE-SEM de la fibra de lana sin tratar a 1600 y 4500 aumentos.

Con tal de conocer la eficacia del tratamiento empleando tioglicolato de potasio y estudiar el nivel de degradación de la fibra de lana dependiendo del tiempo, se toman imágenes después de 7,5 min (figura 2) y 1 hora (figura 3).



**Figura 2.** Imagen FE-SEM de la fibra de lana después de 7,5 minutos de tratamiento a 1000 y 4000 aumentos.



**Figura 3.** Imagen FE-SEM de la fibra de lana después de 1 hora de tratamiento a 1000 y 4000 aumentos.

En las imágenes se observa claramente que el daño provocado por el tioglicolato de potasio sobre la superficie de la fibra es importante, observando desde los 7,5 min de tratamiento la erosión de las escamas (figura 2). Si se deja actuar el agente hasta 1 hora, se visualiza a simple vista la debilidad de la fibra, tal y como se corrobora a visualizar la fibra en el microscopio electrónico de barrido (figura 3).

## CONCLUSIONES

Con el presente estudio se ha comprobado que los tratamientos aplicados utilizando el tioglicolato de potasio, eliminan las escamas que presentan las fibras de lana en su superficie, responsables de los problemas que presentan este tipo de fibras ante las acciones de agitación acompañadas de humedad, ya que estas prendas se encogen debido al enmarañamiento de unas fibras con otras, el fieltro. A partir de 7,5 minutos se visualizan cambios en la superficie de la fibra, siendo más visible cuando el tratamiento se alarga hasta 1 hora de duración.

## REFERENCIAS

- [1] Vílchez, S. Nuevos Tratamientos de Lana con Enzimas, Tesis de Doctorado, Universidad de Barcelona, Barcelona (2005).
- [2] Simpson, W. S., Crawshaw, G. Wool: Science and technology. Elsevier (2002).
- [3] Goud, V. S., Udakhe, J. S. Effect of low-temperature plasma treatment on tailorability and thermal properties of wool fabrics. *Pramana*, 77(4), 669-677 (2011).
- [4] Udakhe, J., Honade, S., Shrivastava, N. Recent advances in shrinkproofing of wool. *Journal of Textile Association*, 72, 171-179 (2011).
- [5] Hes, L., Kistamah, N. Effect of anti-felting treatment on thermal comfort properties of selected wool fabrics in wet state. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 6(3), 293-300 (2013).
- [6] Rippon, J. A., Christoe, J. R., Denning, R. J., Evans, D. J., Huson, M. G., Lamb, P. R., Pierlot, A. P. Wool: Structure, Properties, and Processing. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. (2016) DOI: 10.1002/0471440264.pst402.pub2
- [7] Hes, L., Kistamah, N. Effect of anti-felting treatment on thermal comfort properties of selected wool fabrics in wet state. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 6(3), 293-300 (2013).
- [8] Jovančić, P., Jocić, D., Trajković, R., Drobnjak, S. Optimization of the Use of Basolan DC in the Shrink-resist Treatment of Wool. *Journal of the Textile Institute*, 84(1), 49-56 (1993).
- [9] Smith, E., Shen, J. Surface modification of wool with protease extracted polypeptides. *Journal of biotechnology*, 156(2), 134-140 (2011).
- [10] Fu, J., Su, J., Wang, P., Yu, Y., Wang, Q., Cavaco-Paulo, A. Enzymatic processing of protein-based fibers. *Applied microbiology and biotechnology*, 99(24), 10387-10397 (2015).
- [11] Feldtman, H. D., McPhee, J. R. The spreading and adhesion of polymers on wool. *Textile Research Journal*, 34(7), 634-642 (1964).

## Evaluación de la liberación de PCM's durante el lavado de artículos de algodón.

**D. Dirlik Uysal, Eva Bou-Belda, P. Monllor, I. Montava**

*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 incorporación de microcápsulas al textil permite funcionalizar este material con el fin de diversificar el mercado hacia otros sectores. Las microcápsulas de materiales de cambio de fase (PCM's) aplicados a materiales textiles ha permitido el desarrollo de nuevas prendas y la incorporación del textil en sectores como la construcción. En el presente trabajo se estudia la incorporación de PCM's utilizando dos sistemas de aplicación distintos, impregnación y recubrimiento. Se estudia la resistencia de los PCM's al lavado analizando las partículas presentes en las aguas de lavado con el contador de partículas y se caracterizan los tejidos antes y después de 5 lavados normalizados mediante microscopía electrónica de barrido.

### INTRODUCCIÓN

El uso de microcápsulas en el sector textil conduce a incrementar oportunidades hacia nuevos mercados, ya que permiten aportar nuevas propiedades, funcionalizando el artículo textil [1]. Además de la aportación de nuevas propiedades por la adición de principios activos al textil, la encapsulación de éstos principios activos aumenta la durabilidad del tratamiento, ya que éstos quedan protegidos por una fase externa, la membrana, protegiéndolo de las condiciones externas y evitando así la evaporación de la materia activa [2]. Cabe destacar que las propiedades con las que se quieren dotar al textil vienen determinadas por las propiedades del mismo principio activo encapsulado. En el caso de los materiales con cambio de fase (PCMs) utilizados en este estudio, éstos poseen la capacidad de almacenar calor (unidades de almacenamiento de calor latente). El objetivo para el que son diseñados es evitar la pérdida de calor mediante la absorción o desprendimiento del mismo.

Existen diversos sistemas con los que aplicar las microcápsulas al textil, tales como impregnación, agotamiento, pulverizado, recubrimiento o estampación. Con el fin de adherir las microcápsulas a los tejidos, deben estar en contacto con un baño, que contiene microcápsulas, resina y agua. La resina actúa como ligante entre la fibra textil y las microcápsulas, ya que entre estas ambas materias no existe ningún tipo de afinidad [3-4].

El presente estudio tiene como objetivo el estudio comparativo de dos sistemas de aplicación de PCM's, mediante impregnación y recubrimiento. Se estudia la resistencia de los PCM's al lavado analizando las partículas presentes en las aguas de lavado con el contador de partículas y se caracterizan los tejidos antes y después de 5 lavados normalizados mediante microscopía electrónica de barrido.

## FASE EXPERIMENTAL

### Materiales y métodos

Como tejido se utiliza un tejido de punto liso de algodón 100%. Para llevar a cabo el tratamiento por impregnación, se utilizan 50 g/L de PCM's (suministrados por Microtek) y 50 g/L de resina acrílica STK-100 como ligante (Suministrado por Color Center). En el caso del sistema de aplicación por recubrimiento, se precisan 3 g/L de espesante Appretan 2610 (Clariant) para dar consistencia a la pasta de aplicación y se añaden 50 g/L de resina acrílica STK-100 como ligante. Las muestras tratadas fueron secadas a 80° C y posteriormente curadas durante 2 minutos a 110° C.

### Caracterización de las muestras

Con objeto de evaluar la resistencia al lavado de los PCM's dependiendo del método de aplicación empleado, las muestras son sometidas a 5 lavados de acuerdo con la norma ISO: 105: C06 realizadas en el Linistest (de Hannau).

Se analizaron las aguas residuales de cada lavado con el contador de partículas Coulter Multisezer (Beckman).

Para la caracterización de las muestras antes y después de 5 lavados se ha empleado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) ULTRA 55 (ZEISS) que permite verificar la presencia y estado de las microcápsulas sobre la superficie de las fibras. Las muestras fueron ensayadas a 1 kV. De forma previa al análisis, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro y paladio empleando el equipo Sputter Coater EMITECH modelo SC7620 (Quorum Technologies Ltd.).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se representa el número de partículas resultantes del análisis de las aguas de lavado después de cada uno de los lavados realizados. De los resultados obtenidos, se observa a simple vista que las muestras tratadas mediante recubrimiento presentan mayor resistencia al lavado que las tratadas por impregnación en cada uno de los lavados realizados. Este comportamiento es debido a que en el recubrimiento para obtener la pasta de aplicación se utiliza espesante para dar consistencia y viscosidad a la pasta, por lo que el espesante ayuda a ligar las microcápsulas a la superficie del tejido.

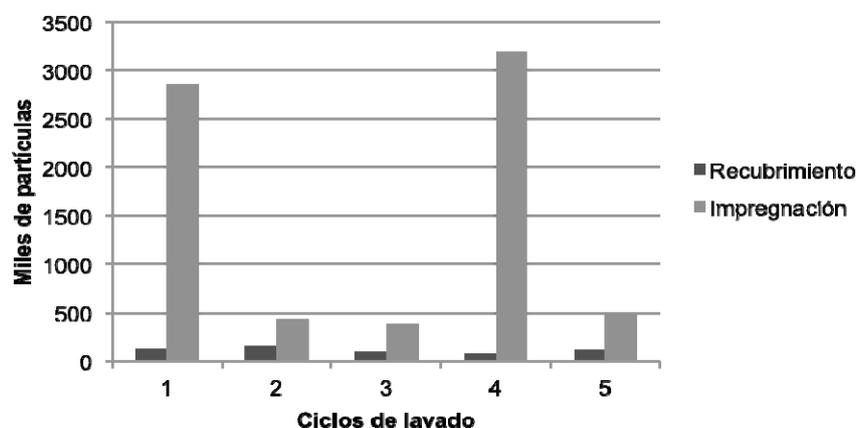
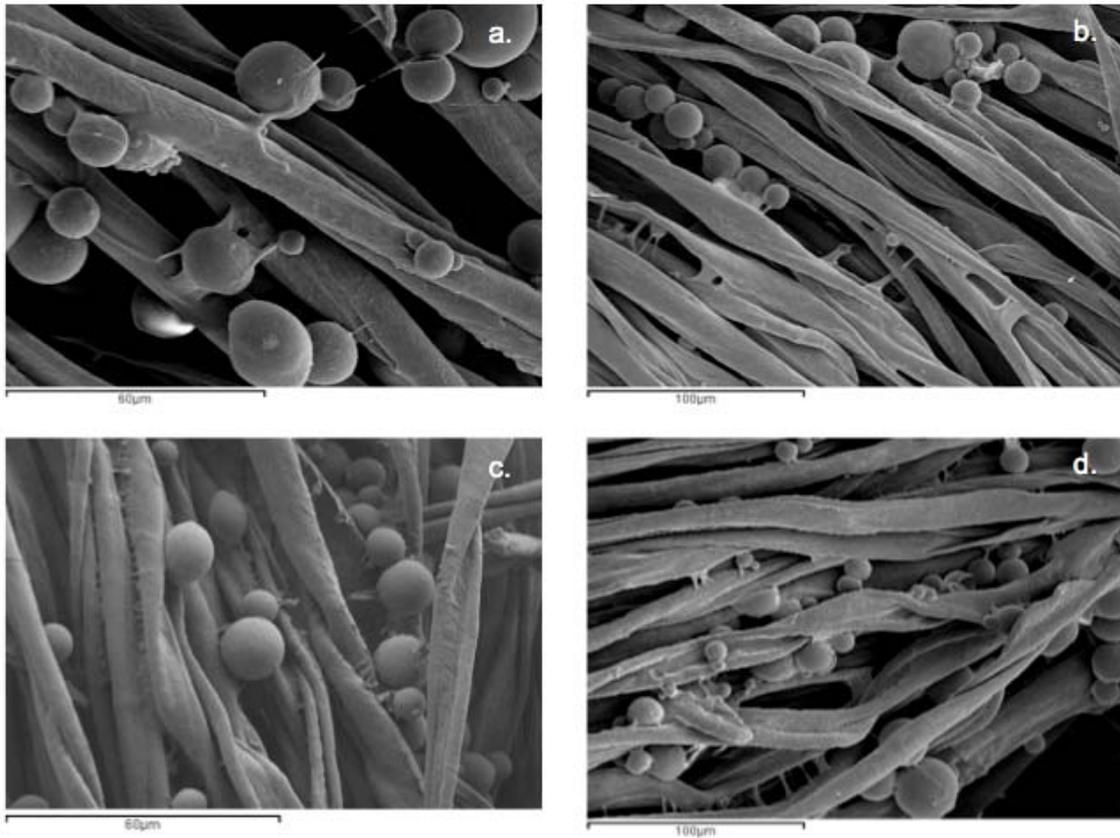


Figura 1. Representación del número de partículas presentes en las aguas de lavado.

Los resultados del contador de partículas muestran la pérdida de PCM's del tejido durante el lavado. con el fin de valorar la cantidad de microcápsulas que resisten sobre el tejido después de los 5 ciclos de lavado, se caracterizan los tejidos tratados mediante impregnación (figura 2) y por recubrimiento (figura 3) con el microscopio electrónico de barrido.



**Figura 2.** Imágenes SEM del tejido de algodón tratado por impregnación (a y b) y por recubrimiento (c y d), después del tratamiento (a y c) y después de 5 ciclos de lavado (b y d)

Aunque al comparar ambos sistemas de aplicación, según los resultados del contador de partículas la diferencia de resistencia al lavado es significativa, siendo mayor en el tejido tratado por recubrimiento, las imágenes SEM muestran microcápsulas en ambos tejidos tratados por distintos procesos después de 5 ciclos de lavado, aunque a simple vista y de forma subjetiva si que parece que la muestra tratada por recubrimiento muestra mayor cantidad de microcápsulas después de los 5 lavados.

## CONCLUSIONES

Se ha comprobado que ambos sistemas de aplicación de microcápsulas obtienen buenos resultados sobre tejidos de estructura de punto presentando en las imágenes SEM, PCM's depositados sobre la superficie de las fibras de algodón.

Después de los 5 lavados ambas muestras tratadas con distintos sistemas de aplicación no muestran una pérdida significativa de PCM's según las imágenes del

SEM, aunque los resultados del contador de partículas indican que el tejido tratado mediante impregnación libera una cantidad mayor de microcápsulas que el tejido tratado por recubrimiento, esto es debido a que el espesante utilizado para conseguir viscosidad en la pasta de recubrimiento es una resina acrílica, con lo que ayuda a obtener mayor resistencia al lavado de los PCM's.

Cabe destacar que el sistema de aplicación por recubrimiento se realiza tan solo por una cara del tejido, en cambio el tejido tratado por impregnación permite la disposición de las microcápsulas de PCM's en todo el tejido de punto, permitiendo que las microcapsulas se coloquen entre los intericios de las fibras.

## REFERENCIAS

- [1] Patrick Chi-Leung Huia, Wen-Yi Wang. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 111, 156-161 (2011)
- [2] Meritxell Martí, Raquel Rodríguez, J TEXT I Journal, 103(1), 19-27 (2010)
- [3] Sena Demirbağ, Sennur Alay Aksoy, Fiber Polim, 17(3), 408-417 (2016)
- [4] Bonet-Aracil, MA., Monllor, P., Capablanca, L., Gisbert, J., Díaz, P., Montava, I. Cellulose, 22(3), 2117-2127 (2015)

## Influencia de la finura de los hilos de sutura en la acción de la perspiración.

M. Bonet-Aracil<sup>(1)</sup>, E. Bou-Belda<sup>(1)</sup>, R. Martínez-Muntó<sup>(2)</sup>, J. Gisbert-Payá, P. Díaz<sup>(1)</sup>

*(1) Grupo Gestión Integral 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: maboar@txp.upv.es*

*(2) Hospital Virgen de los Lirios. C/ CARAMANCHELL s/n, 03804, Alcoy, Spain.*

### RESUMEN

Los hilos de sutura se aplican en contacto directo con la piel, por lo que entran en contacto con fluidos corporales como los que se generan en la perspiración (sudoración). Dicho sudor tiene diferente composición en función del individuo, sin embargo, existe normativa que permite reproducir las características de estos fluidos. En el presente trabajo se evalúa la acción de dichas disoluciones de sudor sobre los hilos de sutura y la influencia que la finura de los hilos tiene.

### INTRODUCCIÓN

Ya es un hecho constatado que en los últimos años las estructuras textiles están adquiriendo importancia dentro de los sectores técnicos y entre ellos dentro del campo de la medicina. Así pues, se puede encontrar una gran variedad de textiles de uso médico, desde los materiales básicos utilizados en limpieza y cura de heridas, vendajes, etc., hasta estructuras que se introducen en el cuerpo humano y deben permanecer en su interior como las mallas de retención de hernias. Todos estos materiales deben cubrir ciertas características basadas en la inocuidad del portador.

La sutura de heridas es una de las estructuras más antiguas, existen publicaciones que demuestran que los egipcios utilizaban lignina y tendones de animales para cerrar las heridas, lo cual lleva a afirmar que este tipo de estructura se utiliza desde hace más de 4.000 años. [ 1]. En función de la localización de la herida algunos de los hilos deben ser absorbibles [2-4], aunque este requerimiento no es obligatorio para todas las heridas.

El objetivo de este trabajo es analizar la influencia de la finura de los hilos en el comportamiento de los mismos, observado bajo la resistencia a la tracción, cuando son expuestos frente al sudor.

### MÉTODOS EXPERIMENTALES

#### Hilos de sutura utilizados

Para la realización de los ensayos se ha precisado disponer de hilos de sutura con diferentes finuras con el fin de poder comparar la acción del sudor frente a las diferentes finuras. La tabla 1 muestra la finura en Tex de los hilos utilizados y la referencias que se empelará durante la presentación de resultados en tablas y/o

gráficos. Según las indicaciones del fabricante, los hilos estudiados son de seda y presentan un recubrimiento de cera.

**Tabla 1.** Finura y referencias de los hilos de sutura estudiados

Referencia	N <sup>m</sup> (tex)
Y 1	1
Y 1,5	1,5
Y 2	2
Y 3	3
Y 3,5	3,5

### Disoluciones empleadas

Para la preparación de las disoluciones se han seguido las indicaciones expuestas en la norma UNE-EN ISO 105-E04.

- Disolución de hidróxido sódico 0,1 mol/L.

Esta disolución únicamente se utiliza para ajustar el pH de las disoluciones ácida y alcalina.

- Disolución alcalina de sudor. La disolución alcalina debe contener por litro:
  - o 0,5 g de monoclóhidrato de L-histidina monohidratado (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·HCl·H<sub>2</sub>O);
  - o 5 g de cloruro de sodio (NaCl);
  - o 5 g de hidrógeno ortofosfato disódico dodecahidratado (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O); La disolución se ajusta a pH 8 (± 2) utilizando una disolución de hidróxido sódico 0,1 mol/L.

Finalmente, se ajusta el pH a 8 (± 2) mediante la disolución de hidróxido sódico 0,1 mol/l preparada anteriormente.

- Disolución ácida. La disolución ácida debe contener por litro:
  - o 0,5 g de monoclóhidrato de L-histidina monohidratado (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·HCl·H<sub>2</sub>O);
  - o 5 g de cloruro de sodio (NaCl);
  - o 2,2 g de hidrógeno ortofosfato sódico dihidratado (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O);

La disolución se ajusta a pH 5,5 (± 0,2) utilizando una disolución de hidróxido sódico 0,1 mol/L.

### Metodología

El tratamiento del sudor se ha realizado siguiendo la Norma UNE EN ISO 105 E04, donde se explica que se preparan muestras de 200 mm y se sumergen en 100 mL de una de las disoluciones preparadas (ácido o alcalino). Dado que en este caso no se pretende evaluar la solidez del color sino el comportamiento de los hilos frente al sudor ácido y alcalino, se han preparado dos grupos de muestras, unas han permanecido sumergidas durante 10 días y el otro grupo durante 30 días.

La resistencia a la tracción de las muestras se ha realizado a partir de los hilos que habían sido sumergidos en las diferentes disoluciones durante 10 o 30 días obteniendo los resultados de la tenacidad de cada uno de los hilos.

Se ha procedido al análisis de la superficie de los hilos y las fibras de cada una de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) mediante un microscopio Phenom Microscope FEI Company, Hillsboro, OR, USA).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los hilos tras los 10 y 30 días muestran los resultados de la Tabla 2. En ella se muestran los valores de tenacidad (N/tex) de cada uno de los hilos y el porcentaje de fuerza que se ha perdido tras haberse expuesto a las distintas disoluciones ácidas (A) y alcalina (B) al haber pasado 10 días o 30 de exposición.

**Tabla 2.** Resistencia a la tracción de los hilos ensayados

Referencia	% Reducción en la tenacidad de los hilos				
	F (N/tex)	%F A_10	%F B_10	%F A_30	%F B_30
Y 1	8,94	21,4	26,4	43,9	69,13
Y 1,5	14,64	15,3	19,8	32,6	35,1
Y 2	22,8	12,8	17,4	25,52	28,7
Y 3	37,06	2,5	4,25	10,8	15,9
Y 3,5	54,26	1,2	3,02	4,15	7,04

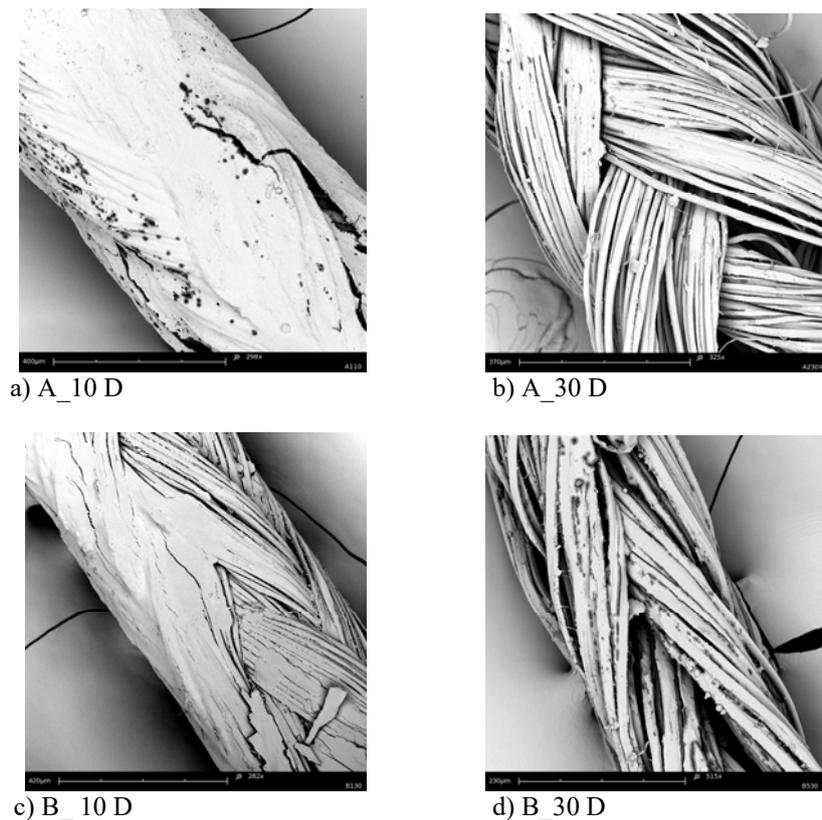
Se puede observar que los hilos que presentar mayores finuras han mostrado una pérdida de resistencia más acusada. Además, tal y como cabía esperar, la pérdida de resistencia cuando se ha expuesto el hilo durante 30 días es mayor que la de las muestras que han estado 10 días. Sin embargo, para un mismo periodo de exposición también se observan diferencias, de modo que la disolución alcalina (B) afecta en mayor medida la resistencia de los hilos. También es destacable que los hilos de mayor finura han obtenido una mayor pérdida de resistencia a la tracción.

Las figuras 1 y 2 muestran el estado de las fibras y del recubrimiento de los hilos antes (figura 1) y después de los tratamientos (figura 2).



**Figura 1.** Aspecto de unos hilos de sutura sin tratar.

Se puede observar que los tratamientos ocasionan una degradación de los hilos tras ser sometidos al tratamiento con sudor ácido o alcalino. No es sorprendente observar que las muestras tratadas durante 30 días han sufrido mayor degradación que las que se han expuesto durante 10 días o que el hilos sin tratar.



**Figura 2.** Aspecto de los hilos de sutura tras el tratamiento. a) Hilo de sutura tratado en disolución ácida durante 10 días. b) Hilo de sutura tratado en disolución ácida durante 30 días. c) Hilo de sutura tratado en disolución alcalina durante 10 días. d) Hilo de sutura tratado en disolución alcalina durante 30 días

## CONCLUSIONES

Se ha comprobado que los tratamientos aplicados afectan o incluso eliminan el recubrimiento de cera que contienen las muestras, además al tratarse de una fibra de seda, el contacto con disoluciones a pH alcalino (B) genera una mayor degradación de la resistencia de las muestras lo que demuestra que no sólo se debe a la pérdida del recubrimiento de cera sino de que las fibras han sido atacadas, lo que puede comprometer la efectividad del tratamiento si no se selecciona el hilo adecuado.

## REFERENCIAS

- [1] Abdessalem, Faten Debbai, Hanen Jedd, Saber Elmarzougui y Sofiene Mokhtar. 2009. Tensile and knot performance of polyester braided structures. Text. Research journal 79: 247-252
- [2] Method of forming an absorbable biocompatible suture yarn. US5688451 Patent
- [3] Method for making prosthesis of polymeric material coated with biocompatible carbón. US 5133845 Patent
- [4] C.C. Chu, The effect of pH on the in vitro degradation of poly(glycolide lactide) copolymer absorbable sutures. Journal Of Biomedical Materials Research. 16.2.1982. 117-124. DOI: 10.1002/jbm.820160204

## Nuevo sistema “eco” para el tratamiento de corrosión de tejidos de algodón con permanganato de potasio.

**B. Hinojosa, I. Montava, E. Bou-Belda, P. Díaz-García**

*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 preservación del medio ambiente es una preocupación cada vez más común, no sólo para las personas, sino también para las empresas. La industria está más concienciada con respecto a la necesidad de desarrollar procesos innovadores a la vez que respetuosos con el medio. Los aprestos y acabados reciben un lugar muy importante en la industria textil, puesto que el diseño, la innovación y la singularidad están ganando puestos en la sociedad actual. En estos procesos se emplean grandes cantidades de agua generando así grandes volúmenes de aguas residuales. A raíz de este problema surgen nuevas leyes y regulaciones para el control de estos residuos. Esto lleva a las empresas a aumentar sus costes en términos de tratamiento de aguas residuales, además de un elevado consumo de agua. En esta investigación se comparan dos sistemas de aplicación de acabados sobre prenda, el proceso convencional en baño y el nuevo sistema Ecofinish, que es capaz de ahorrar hasta un 90% de agua. Para comparar ambos sistemas, se llevó a cabo la realización del proceso de acabado con permanganato de potasio utilizando los sistemas nombrados, con el fin de determinar la variación de color. Este estudio confirma que el sistema Ecofinish consigue un ahorro de agua reduciendo de esta manera las aguas residuales. Este proceso se puede considerar como una alternativa al convencional.

### INTRODUCCIÓN

La industria textil tiene el reto día a día de satisfacer las exigencias de la legislación y los controles introducidos por los gobiernos y los organismos reguladores para asegurar el cumplimiento de las cuestiones medioambientales, que cada vez resultan más estrictos. Por esta razón, muchos autores están estudiando nuevos métodos [2, 3], productos [4] y desarrollando nuevos sistemas [5], centrados en procesos más respetuosos con el medio ambiente.

La empresa Care Applications S.L.U. ha desarrollado un accesorio que complementa las máquinas de baño convencionales por agotamiento para el tratamiento sobre prenda, llamado Ecofinish. Este accesorio consigue vaporizando la solución, un ahorro significativo de agua.

En este estudio se comparan ambos procesos de acabado sobre prenda, el proceso convencional por agotamiento y el nuevo sistema Ecofinish.

Para la realización de esta investigación se va a utilizar como agente corrosivo el permanganato de potasio, que es un fuerte oxidante y con él, se pueden lograr efectos especiales sobre las prendas.

## FASE EXPERIMENTAL

### Materiales

Para llevar a cabo este estudio, se ha utilizado un tejido de algodón con las siguientes características:

**Tabla 1.** Características del tejido utilizado.

Muestra	Composición	Estructura	Densidad		Gramaje
			Urdimbre	Trama	
Tejido Calada	97% Co 3% EA	Sarga 3E1 B 3,1	29,1 hilos/cm Título: 1/17 Nm	24,6 hilos/cm Título: 1/50 Nm	320g/m <sup>2</sup>

Se ha empleado permanganato de potasio, metabisulfito sódico y detergente.

### Proceso convencional

La tabla 2 muestra el proceso de corrosión sobre prenda con permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>) mediante el Sistema de baño convencional.

**Tabla 2.** Pasos mediante baño convencional.

Pasos	mL/L	Producto	g	Agua (L)	R:b 1:X	T <sup>a</sup> (°C)	Tiempo (min)	pH	Velocidad r.p.m.
Corrosión	0,5	Permanganato de potasio	5	10	10	25	20		27
Enjuagado				10	10		2		27
Neutralizado	1	Metabisulfito sódico	10	10	10	40	5		27
Enjuagado				10	10		2		27
Jabonado	1	Detergente	10	10	10	50	5		27
Enjuagado				10	10		2		27

### Sistema Ecofinish

La siguiente tabla detalla los pasos a seguir para realizar el tratamiento con permanganato de potasio sobre prenda empleando el nuevo sistema Ecofinish:

**Tabla 3.** Proceso de tratamiento mediante sistema Ecofinish.

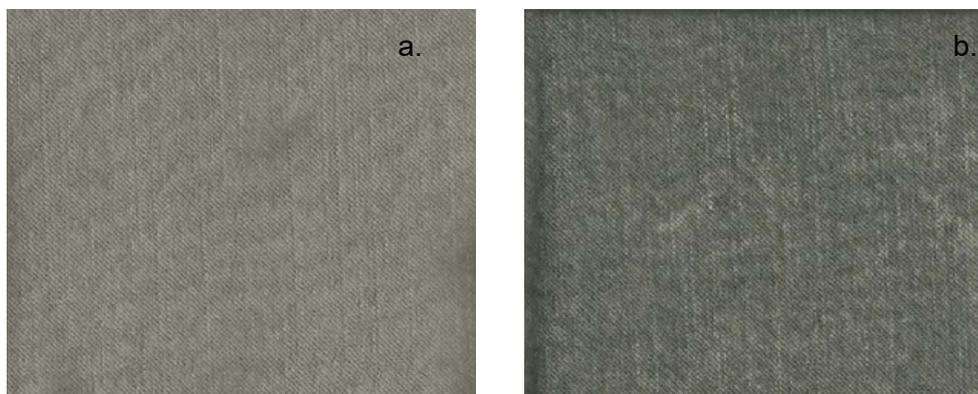
Pasos	mL/L	Producto	g	Agua (L)	R:b 1:X	T <sup>a</sup> (°C)	Tiempo (min)	pH	Velocidad r.p.m.
Corrosión	5	Permanganato de potasio	5	1	1	25	10		27
Reposo							10		
Enjuagado				10	10		2		27
Neutralizado	1	Metabisulfito sódico	10	10	10	40	5		27
Enjuagado				10	10		2		27
Jabonado	1	Detergente	10	10	10	50	5		27
Enjuagado				10	10		2		27

\*Previamente al tratamiento se realiza un centrifugado para obtener un 50% de humedad

El Sistema Ecofinish es un accesorio que se instala en las máquinas de baño convencional para aplicar tratamientos sobre la prenda ya confeccionada. La principal diferencia que existe con el método convencional, es que el Sistema Ecofinish vaporiza la solución sobre el tejido, permitiendo así el ahorro de agua.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los tejidos tras el proceso de corrosión según el sistema de tratamiento utilizado, convencional (figura 1.a) y mediante Ecofinish (figura 1.b). Debido a la irregularidad de decoloración que se produce en la muestra tratada con el sistema Ecofinish, no se puede realizar una valoración de color tras este proceso de corrosión mediante un espectrofotómetro, pues no sería posible la comparación entre ambos resultados. Por tanto, se debe realizar una valoración subjetiva de los resultados.



**Figura 1.** Imágenes de los tejidos tratados a). Por sistema convencional y b). mediante sistema Ecofinish

La diferencia principal de color tras el acabado por corrosión, reside en que el tratamiento realizado por el proceso en baño, presenta un resultado uniforme en todo el tejido, mientras que el acabado realizado mediante el sistema Ecofinish, posee un acabado irregular, la decoloración es localizada en distintos puntos del tejido, dotando así a la prenda de un motivo de diseño.

## CONCLUSIONES

En este estudio se puede observar que finalmente existe un ahorro considerable de agua empleada para la realización de este proceso de corrosión, consiguiendo de esta manera reducir la emisión de aguas residuales. Se ha podido comprobar, además, que mediante el sistema Ecofinish se logran efectos especiales de diseño que con el proceso de baño convencional no se pueden alcanzar, ya que estos efectos de diseño solo se podrían obtener exponiendo a los empleados a manipularlos de forma manual a través de otra tecnología o bien, empleando piedras pómez en el interior de las máquinas de baño convencional que producen un desgaste progresivo de la máquina. Por lo tanto, se puede concluir que el sistema Ecofinish aporta no sólo el incremento de efectos de diseño, sino la gran cantidad de emisión de aguas residuales y consumo de agua que se pueden reducir, este último es el factor más importante a valorar de este nuevo sistema.

## REFERENCIAS

- [1] Y. Cai, M. T. Pailthorpe, S. K. David, *Text Res J*, 69:6, 440-446 (1999).
- [2] M. Marti, A. De La Maza, J. L Parra, L. Coderch, S. Serra, *Text Res J*, 71:8, 678-682 (2001).
- [3] R. Mussak, & T. Bechtold, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, 315-337 (2009).
- [4] Roessler, X. *Jin Dyes and pigments*, 59:3, 223-235 (2003).

## Influencia de bajos porcentajes de polímeros biodegradables en el reciclado de PET.

D. Bertomeu<sup>(1)</sup>, P. Cordobés<sup>(1)</sup>, M.D. Sampe<sup>(1)</sup>, A.A. Ortiz.<sup>(2)</sup>, J. López-Martínez <sup>(1)</sup>

(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](mailto:masammad@upv.es)

(2) *Universidad Politécnica de Querétaro, Querétaro, Mejico.*

### RESUMEN

El polietilén tereftalato (PET) es uno de los polímeros más utilizados en el envasado de bebidas carbonatadas lo que provoca una gran cantidad de residuos de PET. Estos residuos son comúnmente reciclados debido a la necesidad de reducir el impacto ambiental pero la introducción de polímeros biodegradables en la industria alimentaria puede afectar de forma negativa a las propiedades del PET reciclado. En este trabajo se evaluaron mezclas de PET y polímeros biodegradables para comprobar como influye la contaminación de polímeros biodegradables en el reciclado del PET.

### INTRODUCCIÓN

El polietilén tereftalato (PET) es un polímero derivado del petróleo, pertenece al grupo de los poliéster, es un polímero lineal altamente cristalino y reciclable. Se usa ampliamente en envases para bebidas carbonatadas debido a sus buenas propiedades barrera a los gases, además también se usa como fibra en textiles [1]. Como resultado se generan grandes cantidades de residuo de PET que pueden ser reciclados por la industria, pero hay que tener en cuenta que durante los últimos años se han introducido en el sector de los envases polímeros biodegradables y de origen bio, como puede ser el ácido poliláctico (PLA) [2], polihidroxibutirato (PHB) o almidón termoplástico (TPS) [3]. Estos últimos polímeros pueden ser también reciclados y podrían llegar a actuar como impurezas en el reciclado de plásticos tradicionales [4,5] como puede ser el PET.

En este trabajo, se han analizado mezclas de PET reciclado con polímeros biodegradables con el fin de simular PET reciclado contaminado con bajos porcentajes de materiales biodegradables. Se han utilizado dos materiales biodegradables, PHB y TPS, en diferentes porcentajes y mediante DSC se ha comprobado la influencia de estos polímeros en la estabilidad térmica del PET reciclado.

### MÉTODOS EXPERIMENTALES

#### Materiales y preparación de las muestras

El PET reciclado fue suministrado por TorrePet (Torremejía, Badajoz, España) el PHB P226E fue proporcionado por Biomer (Krailling, Alemania) y el TPS por Novamont (Novara, Italia).

El mezclado del PET con los polímeros biodegradables fueron realizados con una extrusora de doble husillo (Dupra S.L., Castalla, España) a 50 rpm y una temperatura entre 265-275 °C. El mezclado fue preparado variando el contenido de polímero biodegradable desde 0 a 15 % (0, 2'5, 5, 7'5, 10 y 15 %). Posteriormente los blends obtenidos fueron inyectados en una mini inyectora Babyplast standard 6/6 (Cronoplast S.L., Abrera, Barcelona) usando un molde con las dimensiones de una probeta normalizada para ensayos de tracción de acuerdo con la normativa ISO-527.

### Caracterización térmica

El análisis calorimétrico se llevó a cabo usando un equipo DSC Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo S.A.E., Barcelona, España). Las muestras se calentaron desde 30 °C hasta 350 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de aire.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se puede observar que las probetas que contienen TPS en su formulación sufren una degradación durante el procesado, ya que a simple vista se observa un cambio de color, de verdoso para el PET reciclado a un color negro cuando contiene TPS. Además, en el gráfico calorimétrico, figura 2, se puede observar que el PET contaminado con un 15% de TPS provoca una disminución en más de 20 °C de la  $T_g$  y la  $T_{cc}$ , y la  $T_{deg}$  disminuye más de 30 °C respecto del PET reciclado.

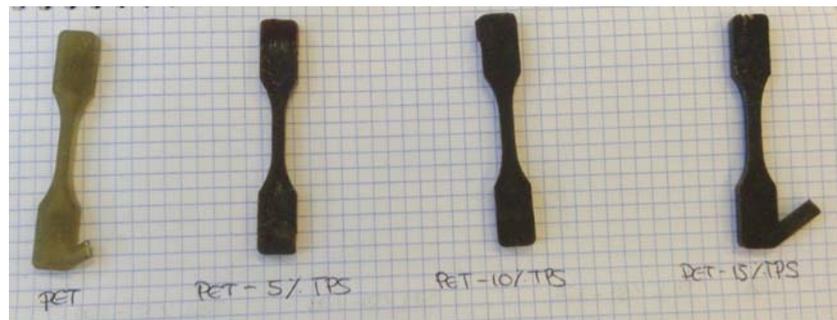


Figura 1. Probetas realizadas con PET y diferentes porcentajes de TPS

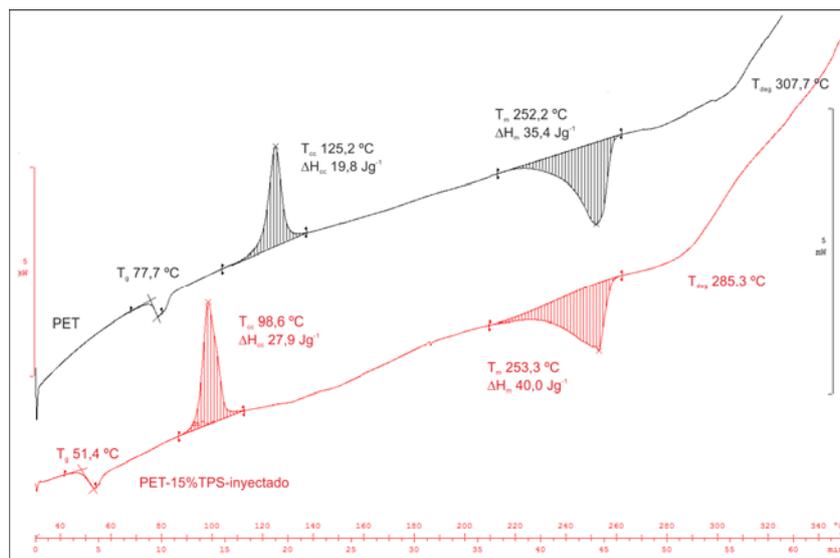
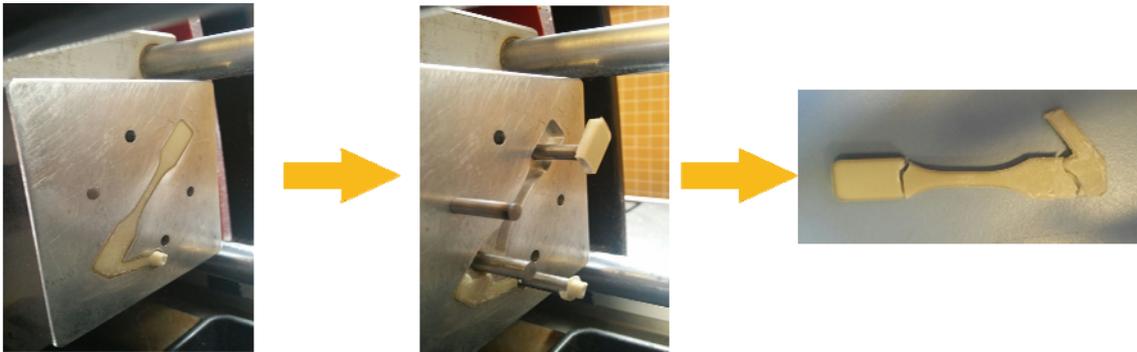
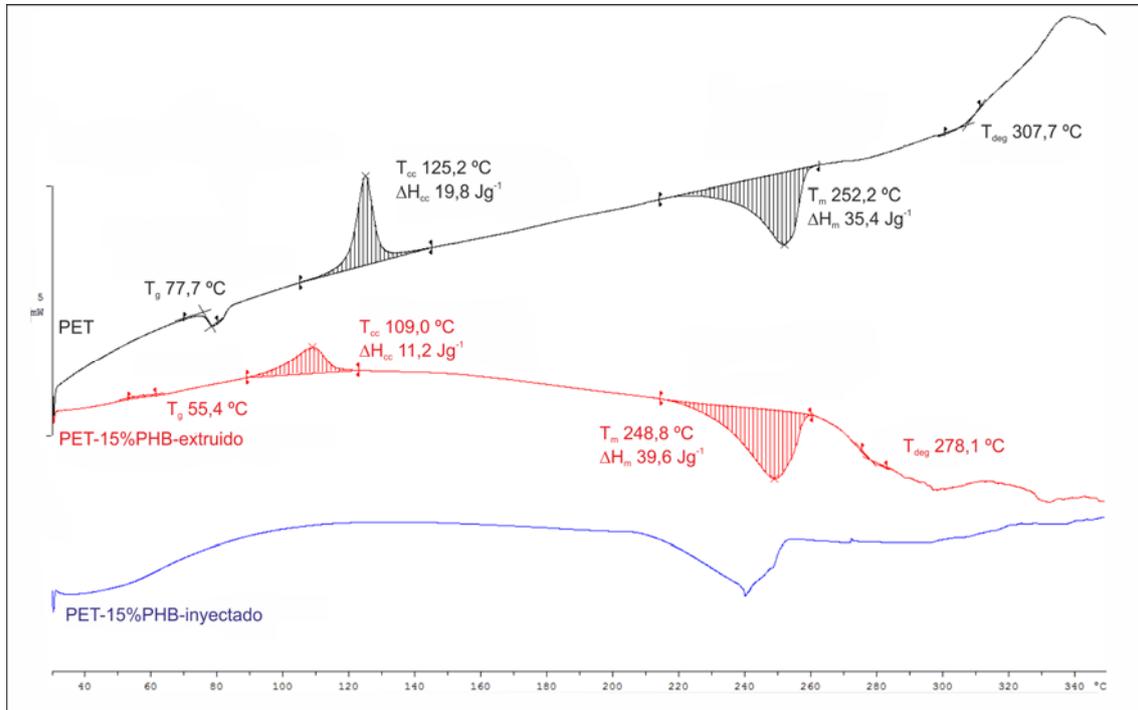


Figura 2. Gráfico calorimétrico de los materiales PET y PET-15%TPS.

El procesado del PET, que se realiza a altas temperaturas, provoca una degradación del PHB cuando el PET está contaminado con este material. Como se puede observar en la figura 3 el sistema de expulsión del molde por inyección rompe las piezas inyectadas debido a una fragilización del material. Esta fragilización es debida a la degradación del PHB durante el conformado, tal y como se puede comprobar en gráfico calorimétrico, figura 4. La temperatura de degradación del PET reciclado es de 307,7 °C y la contaminación de PHB provoca una disminución de la temperatura de degradación a 278,1 °C después del proceso de extrusión, y el proceso de inyección provoca que la degradación se produzca durante la fusión del material. Además de la degradación también se puede observar que la temperatura de cristalización en frío del PET disminuye desde 125 °C a 109 °C cuando está contaminado con PET y la temperatura de transición vítrea disminuye más de 20 °C.



**Figura 3.** Proceso inyección del material PET contaminado con PHB que provoca una fragilidad del material.



**Figura 4.** Gráfico calorimétrico del PET reciclado, PET-15%PHB extruido y PET-15%PHB inyectado.

## CONCLUSIONES

Los resultados descritos en este trabajo demuestran que impurezas o contaminación del reciclado del PET con TPS o PHB provoca una degradación del material que hace que sea imposible una buena procesabilidad de este material.

La degradación del material se ha comprobado mediante DSC antes y después del conformado, y depende del biopolímero contaminante se produce una fragilización de del PET o un material con un color oscuro.

## REFERENCIAS

- [1] Maier, C. and T. Calafut, Polypropylene. The definitive user's guide and databook. First edition ed. (1998).
- [2] 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).
- [3] 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).
- [4] 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).
- [5] Samper, M.D., et al., Influence of Biodegradable Materials in the Recycled Polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 131:23, 41161 (2014).

## Mejora de las propiedades mecánicas del ARBOFORM® con el empleo de aceite vegetal

F. Dominici<sup>(2)</sup>, M.D. Samper<sup>(1)</sup>, A. Carbonell-Verdu<sup>(1)</sup>, J. López-Martínez<sup>(1)</sup>

(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](mailto:masammad@upv.es)

(2) Università Degli Studi di Perugia, Sede di Terni, Terni, Italia.

### RESUMEN

El ARBOFORM® es un termoplástico de origen bio y biodegradable que se usa en diferentes aplicaciones industriales, pero presenta un importante inconveniente, su elevada fragilidad que limita su uso. En este trabajo se han realizado diferentes blends de ARBOFORM® con aceite de linaza epoxidado como plastificante con el fin de obtener materiales con más tenacidad.

### INTRODUCCIÓN

Hoy en día los materiales poliméricos están siendo usados cada vez más en aplicaciones industriales y están substituyendo progresivamente a materiales naturales tradiciones como la lana, piedra o madera.

El ARBOFORM® es un termoplástico de origen bio desarrollado en 1998, está compuesto por tres componentes naturales: lignina (30%), fibras celulósicas (60%) como cáñamo o lino, y algunos aditivos naturales (10%) como plastificantes, pigmentos y agentes de procesado, etc. [1]. Al ser un termoplástico, este puede ser moldeado [2] y también se le conoce como "liquid wood". Este polímero se usa en diversas aplicaciones, correas de reloj de la marca fossil, peines, carcasas, perfiles, objetos de decoración, (figura 1) ....



Figura 1. Aplicaciones industriales del ARBOFORM®.

En este trabajo se ha intentado plastificar el ARBOFORM con aceite de linaza epoxidado (ELO) para intentar conseguir un material más tenaz, ya que uno de los problemas más importantes del ARBOFORM es su fragilidad. Se han realizados blends de ARBOFORM con diferentes porcentajes de ELO y se han caracterizado mediante tracción, flexión e impacto.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Materiales y preparación de las muestras

El ARBOFORM® fue suministrado por TECNARO (Auenstein, Alemania) y el aceite de linaza epoxidado fue suministrado por Traquiza S.L. (Barberá del Valles, España).

El mezclado del ARBOFORM® con el ELO se realizó en una extrusora de doble husillo (Dupra S.L., Castalla, España) a 25 rpm y una temperatura entre 165-175 °C. El mezclado fue preparado variando el contenido de ELO desde 0 a 10 % (0, 1, 2,5, 5, y 10 %). Posteriormente los blends obtenidos fueron inyectados en una inyectora Meteor 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona, España) a una temperatura de inyección 160 – 175 °C y a una presión de inyección de 60 Pa, se obtuvieron muestras para ensayos de tracción y muestras rectangulares (80 x 10 x 4 mm) para realizar ensayos de flexión e impacto.

### Caracterización mecánica

La caracterización mecánica fue realizada mediante tracción, flexión y test de impacto Charpy. Los ensayos de tracción y flexión fueron llevados a cabo en una máquina universal de ensayos ELIB 30 de Ibertest S.A.E. (Madrid, España) a temperatura ambiente, los ensayos de tracción se realizaron según la norma ISO 527 con una célula de carga de 5 kN y una velocidad de 2 mm/min, los ensayos de flexión se realizaron según la norma ISO 178 con una célula de carga de 5 kN y una velocidad de 5 kN.

Para evaluar la absorción de energía a impacto, los materiales obtenidos se ensayaron mediante un péndulo Charpy (1J) de Metrotec S.A. (San Sebastian, España), sin realizar entalla a las muestras, siguiendo la normativa ISO 197.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En términos generales la adición de ELO al ARBOFORM produce una mejora en las propiedades mecánicas. En los gráficos de tracción, figura 2, se puede observar que la resistencia a tracción aumenta hasta un porcentaje de ELO del 5% y respecto al alargamiento a la rotura se puede apreciar que aumenta ligeramente con el aumento del porcentaje de ELO en el material, debido a que actúa como plastificante.

En cuanto a las propiedades a flexión, figura 3, se puede observar que la incorporación del ELO al ARBOFORM produce una mejora en la resistencia a flexión y una reducción del módulo a flexión con el aumento del porcentaje de ELO, estos resultados nos indican que la incorporación del ELO produce un material con un comportamiento más tenaz, tal y como se puede apreciar también en las propiedad de absorción de energía a impacto, figura 4, esta propiedad mejora notablemente con la incorporación del ELO al ARBOFORM hasta alcanzar un porcentaje de 2'5%, a partir de este porcentaje la resistencia a impacto permanece más o menos constante.

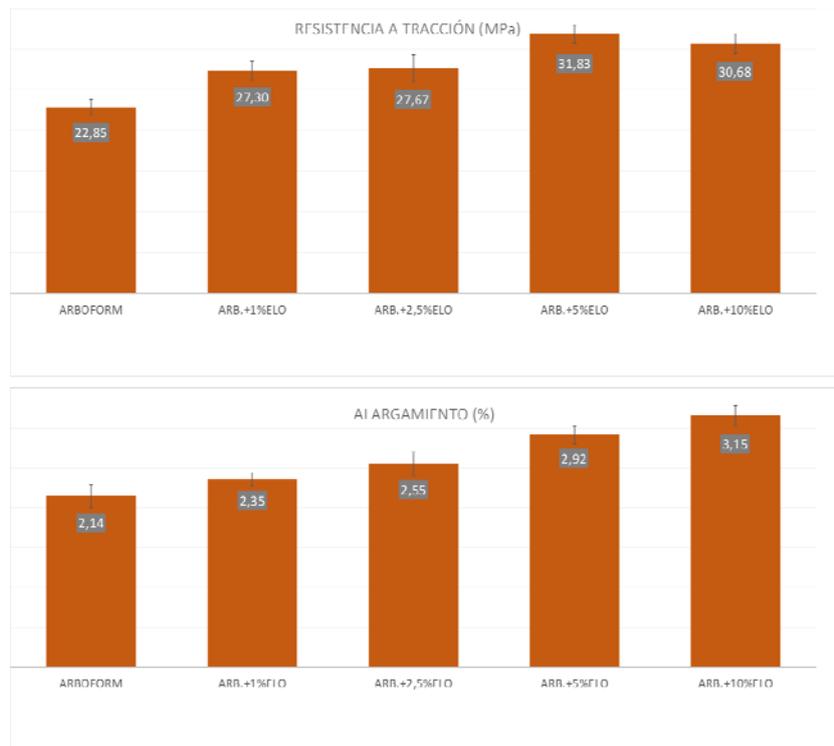
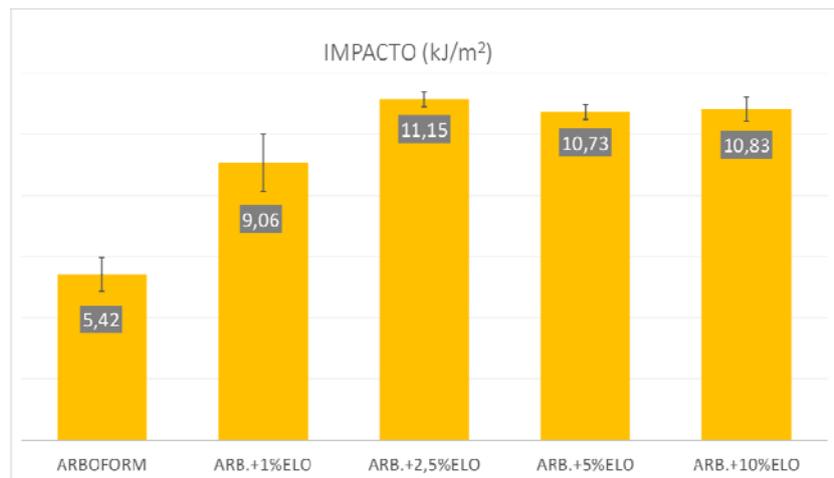


Figura 2. Resistencia a tracción y alargamiento de las muestras realizadas con ARBOFORM® y ELO.



Figura 3. Resistencia y módulo de flexión de las muestras realizadas con ARBOFORM® y ELO.

La mejora de las propiedades mecánicas con la incorporación del ELO al ARBOFORM puede ser debida a que no solo actúa como plastificante, sino que tiene un efecto compatibilizante entre la matriz (polímero de base lignina) y la carga celulósica que presenta el ARBOFORM®.



**Figura 4.** Absorción de energía en el test de impacto Charpy de las muestras realizadas con ARBOFORM® y ELO.

## CONCLUSIONES

Los resultados descritos en este trabajo demuestran que el uso de ELO como plastificante en ARBOFORM no solo provoca este efecto, sino que mejora las propiedades mecánicas del material base, en concreto el material con un 5% de ELO es el que mejores propiedades mecánicas presenta, tanto a tracción, flexión e impacto.

## REFERENCIAS

- [1] S. Plavanescu. Biodegradable composite materials-ARBOFORM: a review. International Journal of Modern Manufacturing Technologies. 6:2, 63-84 (2014).
- [2] D. Nedelcu, S. Plavanescu, V. Paunoiu. Study of microstructure and mechanical properties of injection molded arboform parts. Indian Journal of Engineering & Materials Science. 22, 534-540 (2015).

## Evaluación de Rendimiento para la Implementación de un Sistema de Visión por Computador en Tiempo Real.

M. Gilabert, P. Micó<sup>(1)</sup>, J. Masiá<sup>(2)</sup>

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

(2) *Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales (DIMM),  
Universitat Politècnica de València – Campus d'Alcoi  
e-mail: migigis@epsa.upv.es*

### RESUMEN

La implementación y ejecución de aplicaciones complejas de visión por computador (VxC) pueden resultar de gran ayuda a la hora de evaluar las prestaciones del sistema empotrado sobre el que corren. A partir de la evaluación de las prestaciones de una aplicación en concreto se pueden optimizar factores relativos a la arquitectura del sistema tales como, por ejemplo, el número de núcleos a utilizar en ejecución [1]. En el trabajo presentado a continuación se realiza un estudio comparativo entre algunos de los sistemas empotrados utilizados para la implementación y ejecución de una aplicación de visión estereoscópica.

### INTRODUCCIÓN

El tratamiento y procesamiento de imágenes mediante técnicas de VxC es fundamental para la implementación de aplicaciones de tiempo real. La interpretación de la información adquirida por el sistema de VxC depende de la complejidad y eficiencia del algoritmo de procesamiento que se ejecuta para obtener toda la información sobre el entorno que resulte de interés [2]. Igualmente, la viabilidad de su aplicación en sistemas empotrados de tiempo real dependerá, además (y por las estrictas restricciones del tiempo real), de las características físicas y la arquitectura de dicho sistema. En la actualidad, el tratamiento de imágenes se utiliza en una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo: para la identificación de caracteres, para la automatización y ayuda al diagnóstico médico, para el reconocimiento de huellas digitales, aplicaciones relacionadas con la robótica [3], etc. Normalmente los procedimientos de tratamiento de la imagen se basan en su recorrido matricial, procesando de alguna manera todos aquellos píxeles de la misma que se encuentran incluidos en un bloque de tamaño definido. Para la comparativa realizada a continuación se han utilizado distintos sistemas empotrados (ODROID [4] y Raspberry [5]), sobre los que se ha implementado y ejecutado una aplicación para el tratamiento de imágenes. De esta manera se puede estimar el rendimiento obtenido por los distintos sistemas, con el objetivo de seleccionar aquel que mejores prestaciones proporcione.

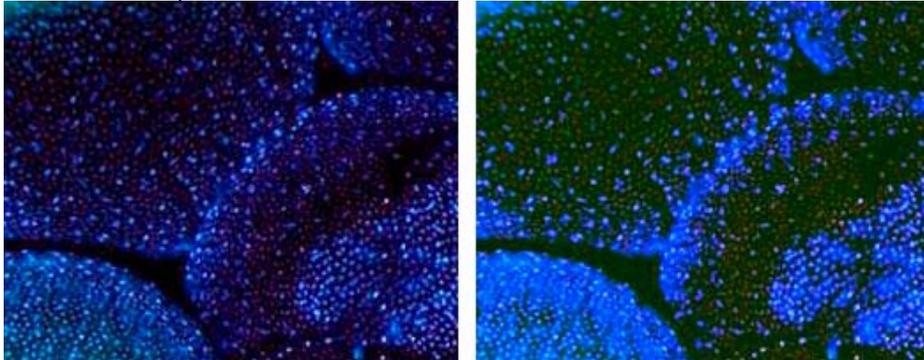
### MÉTODO EXPERIMENTAL

Para estimar las prestaciones de los distintos sistemas a comparar se utilizarán los resultados de ejecución de un algoritmo de filtrado de la imagen. Para la

implementación de la aplicación a ejecutar sobre el sistema empotrado se ha utilizado el lenguaje de programación C. Para la manipulación de las imágenes en formato JPG se utilizará la librería *libjpeg* [6]. Por otro lado, se van a preparar dos versiones del mismo programa: una secuencial y otra de ejecución paralela, mediante la división de sus tareas en una serie de hilos de ejecución distintos. Además, se utiliza una arquitectura de memoria compartida, según la especificación de *OpenMP* [7]. El compilador utilizado para el desarrollo del trabajo es *gcc*, por su compatibilidad con el sistema operativo Linux [8] instalado en los sistemas empotrados seleccionados.

### Algoritmo de filtrado

Se propone el desarrollo de un algoritmo de filtrado de una imagen real, modificando por bloques sus características para conseguir identificar mejor los bordes de los elementos que la componen, como paso previo al proceso de correspondencia. Posteriormente y a partir de la imagen preprocesada se calculará el mapa de profundidades de la escena 3D, mediante sistemas de visión estereoscópica. El número de bloques a procesar dependerá del algoritmo de filtrado utilizado y de las características específicas de la imagen (tamaño, iluminación, contraste, número de canales de color, etc.)



**Figura 1.** Imagen original a la izquierda e imagen modificada a la derecha

En la figura 1 se destaca el borde de los elementos representados respecto de su parte interna a modo de filtro, con lo que se puede detectar más fácilmente la forma de dichos elementos. El objetivo es determinar el tiempo requerido para realizar las modificaciones en la imagen por los sistemas empotrados seleccionados, con lo que se puede confirmar si dichos dispositivos son adecuados para ejecutar una aplicación similar en tiempo real.

### Versión secuencial

Para la implementación del programa secuencial se utiliza una imagen previamente almacenada en disco. Se recorre la matriz que representa la imagen y se modifica el valor de los canales RGB de cada elemento, utilizando un coeficiente para cada canal. El proceso se repite un número determinado de veces, obteniendo un tiempo promedio para evaluar y comparar las arquitecturas de los sistemas empotrados.

### Versión paralela

Para obtener la versión paralela del programa de VxC localizaremos aquellos puntos del algoritmo donde se pueda dividir el trabajo en varias tareas, que se ejecuten concurrentemente. En nuestro caso, este es el punto del programa secuencial en el que el proceso recorre la matriz que representa la imagen. Es aquí donde se modifica el programa para que la tarea se ejecute mediante hilos. Además, para poder evaluar

más acertadamente la velocidad del proceso, la paralelización del procesamiento de la imagen permite determinar el número de hilos a lanzar, con lo que podemos jugar con este parámetro para tratar de encontrar el caso óptimo para cada sistema empotrado. Para poder parametrizar el número de hilos se procede al anotado de la aplicación, donde se añade de forma explícita todas aquellas etiquetas para que el programa modifique su comportamiento y la ejecución se lleve a cabo de forma secuencial o paralela, según sea necesario.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La ejecución de la aplicación se ha realizado en su versión secuencial y en su versión paralela para 2, 4, 8 y 16 hilos de ejecución. Los resultados obtenidos para los sistemas empotrados Raspberry b+, Raspberry 2 y ODROID XU-4 son los que se muestran en la Figura 2.

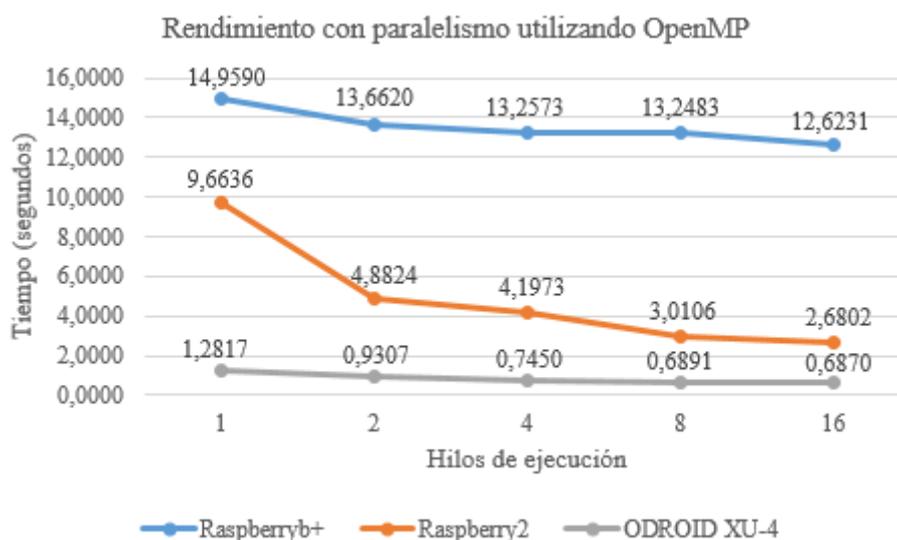


Figura 2. Rendimiento obtenido por los distintos sistemas empotrados

A partir de los resultados de rendimiento de la figura 2 podemos constatar cómo el modelo de Raspberry b+, cuya arquitectura consta de un solo microprocesador y un núcleo, no presenta ninguna mejora de rendimiento significativa al ejecutar la versión paralela del programa (ya que no puede ejecutar hilos en paralelo). Por el contrario, la división del programa en hilos ejecutados sobre un mismo núcleo supone una ocupación de la CPU del 100% y un elevado aumento de la temperatura en el dispositivo. En cuanto al modelo Raspberry 2, vemos que presenta una evidente mejora al utilizar varios hilos de ejecución. En la versión secuencial el proceso se ejecuta en 9,6 s mientras que utilizando 16 hilos sólo se necesitan 2,6 s. Con la versión paralelizada se consigue una mejora de velocidad de ejecución del 360%. Finalmente, el sistema empotrado ODROID XU-4 requiere un menor tiempo de ejecución en su versión secuencial, concretamente 1,2817 segundos y 0,6870 segundos utilizando 16 hilos. Es decir, se consigue mejorar 1,8734 veces el tiempo de ejecución. El motivo es que dispone de núcleos con una frecuencia de 2GHz. En cambio, el modelo Raspberry 2 ofrece un procesador de cuatro núcleos a 900MHz y el modelo Raspberry b+ dispone de un procesador con un núcleo a 700MHz.

## CONCLUSIONES

Las prestaciones que ofrece el sistema empotrado ODROID XU-4 son superiores a los modelos de Raspberry analizados, para todos los casos evaluados. En la versión secuencial ya presenta un rendimiento 7,5 veces superior al modelo Raspberry 2 y 11,6 veces superior al modelo Raspberry b+. Las mejoras obtenidas en el modelo ODROID XU-4 en su versión paralela es menos notable que en el modelo Raspberry 2. La tasa de ocupación de CPU no supera el 60% utilizando ODROID XU-4, por lo que no se produce ninguna situación de inestabilidad. Ocurre todo lo contrario con el modelo Raspberry b+ que presenta una ocupación de CPU del 100%, llegando a producir situaciones de inestabilidad aumentando la temperatura del procesador. Según los resultados obtenidos, el modelo ODROID XU-4 ofrece unas prestaciones que permiten la implementación de una aplicación para visión por computador en tiempo real, teniendo en cuenta las limitaciones de un sistema empotrado.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la organización del *IV Congreso Creando Sinergias* celebrado en el Campus d'Alcoi (Universitat Politècnica de València) la oportunidad de mostrar algunos de los resultados del Trabajo Final de Grado realizado por el alumno Miguel Gilabert.

## REFERENCIAS

- [1] Schwambach V., Cleyet-Merley S., Issardy A., Mancini S. "*Estimating the Potential Speedup of Computer Vision Applications on Embedded Multiprocessors*". *Heterogeneous Architectures and Design Methods for Embedded Image Systems*. arXiv:1502.07446. (2015).
- [2] Somolinos Sánchez J.A. "*Avances en robótica y visión por computador*". Ciencia y técnica. Universidad de Castilla La Mancha, vol. 38. (2002).
- [3] Bermeo Campos N.L., Alonso Céspedes O. "*Tratamiento de Imágenes y Aplicaciones*". EAE Editorial Academia Española, (2012).
- [4] Sunil S. "*Real-time Image Processing on Low Cost Embedded Computers*". University of California, Berkeley. Technical Report No. UCB/EECS-2014-117, (2014).
- [5] Vibin N V., C. Y Patil. "*A system on chip based stereo vision approach for disparity measurement*". IEEE. *Industrial Instrumentation and Control (ICIC), 2015 International Conference on*. pp. 1284-1287. INSPEC Accession Number: 15291117. (2015).
- [6] Da-ke H., Jing W. "*Rate distortion optimized quantization based on weighted mean squared error for lossy image coding*". IEEE. *International Conference on Image Processing (ICIP)*. pp. 5606-5610. ISSN :1522-4880. (2014).
- [7] Dimakopoulos V.V., Hadjidoukas P.E., Philos G.Ch. "*A Microbenchmark Study of OpenMP Overheads Under Nested Parallelism*". *4th International Workshop, IWOMP 2008 West Lafayette, USA*, vol. 5004, pp. 1-12. (2008).
- [8] Kleomenis T., Apostolos M. "*Formulating Optimized Storage and Memory Space Specifications for Linux Network Embedded Systems*". *IEEE Intl Conf on*. pp. 580-584. ISBN:978-1-4799-6122-1. (2014).

## **Análisis de la viabilidad de la exportación de turrón a Francia**

**A. Giménez-Morera<sup>(1)</sup>, J. Capó Vicedo<sup>(2)</sup>, L. Bernabeu Colomina**

(1) *Universitat Politècnica de València, Department of Economy and Social Sciences,  
Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain.  
e-mail: angimo1@doctor.upv.es*

(2) *Centre for Research in Business Management (CEGEA), Universitat Politècnica de  
València, Spain.  
e-mail: jorcavi0@esp.upv.es*

### **RESUMEN**

Debido a la actual situación económica que está afectando a España, las empresas tienen menos demanda de sus productos y los precios son difíciles de ajustar, por ello, se ven obligadas a buscar nuevos mercados donde poder ofrecer sus productos. Esto es uno de los motivos por los cuales se planteó la realización de este estudio, analizando en primer lugar la situación actual del sector turrónero en España y su evolución, para una vez realizado el análisis proceder a realizar un estudio de viabilidad para exportar a Francia.

### **INTRODUCCIÓN**

Actualmente, España es el primer productor mundial de turrón, mazapán y dulces de Navidad. En 1992, se exportaron 1.400 toneladas de turrón de Jijona casi exclusivamente a Iberoamérica. También están penetrando con éxito en Extremo Oriente y Japón e incluso en países con gran tradición exportadora de dulces como Reino Unido, Alemania y Francia.

### **METODOLOGÍA**

Para poder llevar a cabo el análisis, en primer lugar, se va a realizar un análisis estratégico tanto interno como externo. En este análisis se llevará a cabo un análisis PEST para detectar las amenazas y oportunidades procedentes del macroentorno, y se analizará el microentorno identificando los grupos estratégicos del sector en el que se encuentra la empresa y utilizando el modelo de las cinco fuerzas de Porter para detectar las amenazas y oportunidades procedentes de esta parte del entorno. En el análisis interno se identificarán los recursos y capacidades de la empresa para obtener las fortalezas y debilidades clave. Con ellas, se realizará la formulación de estrategias por lo que se utilizará la matriz DAFO obtenida del resumen de los puntos anteriores, y se evaluarán y seleccionarán las estrategias a seguir por la empresa. En tercer lugar, se hará un estudio del mercado, donde se analizará la situación actual del sector turrónero en España y su evolución. Una vez realizado el análisis se procederá a realizar un estudio de viabilidad para exportar a Francia. El motivo por el cual se ha elegido este país es debido a que se trata de una pequeña empresa y por tanto la empresa empezará por analizar la posible exportación a un país cercano.

A continuación, se hará un análisis del *producto* a exportar, así como las necesidades que satisface, el *precio*, al que se va a vender el producto y el margen que se va a

obtener por su venta, la *distribución*, buscar el canal más adecuado para que el producto llegue al consumidor y la *promoción*, diseñar el mensaje que se va a dar a los consumidores para que conozcan y compren el producto.

## RESULTADOS

### ***Características del sector***

La actividad turrонера en España se concentra en la localidad de Jijona. El Consejo regulador de la Denominación de Origen de Jijona y Alicante se preocupa por la regulación y el control de las etiquetas de denominación rigurosamente enumeradas. El sector turrонера comprende los productos considerados como turrónes y mazapanes. Los principales productos de fabricación son: turrón duro (Turrón de Alicante), turrón blando (Turrón de Jijona), turrónes varios (yema, fruta, cacao, nieve); mazapanes (figuritas, pasteles de gloria y de yema, etc.) y peladillas y piñones.

Las principales materias primas consumidas por esta industria son: la almendra, la miel y el azúcar. Además de estos productos, esta industria es gran consumidora de envases de madera, cartón, plástico, y aluminio.

La evolución de la producción, según estimaciones de un estudio elaborado por la Cámara de Comercio de Alicante sobre el impacto en el sector de la integración en la CEE, está relativamente estancada, tanto en turrónes como en mazapán, oscilando de un año a otro según las variaciones de precios en las materias primas, básicamente la almendra. El número de empresas en el sector se estima en la actualidad en unas trescientas, que dan empleo a más de 5.000 trabajadores, entre eventuales y fijos. La tendencia en los últimos años es la disminución en el número de establecimientos del sector y de aumentos en el tamaño medio del mismo. Apenas cien establecimientos pueden denominarse en propiedad como fábricas, el resto son talleres artesanales que venden su producción en el mercado local. El tamaño óptimo estimado para estas industrias, a juicio empresarial, oscilaría en campaña entre 300 y 600 trabajadores.

La facturación total del turrón elaborado en 2010 por las veintiuna empresas elaboradoras inscritas, envasadoras y comercializadoras empresas pertenecientes al Consejo Regulador de Jijona y Turrón de Alicante fue de más de 52 millones de euros en productos amparados, un 2,58% más que el año anterior.

La producción en España ha caído un 2,8% con respecto a 2009 debido a la crisis europea y, en concreto, la española que ha provocado que también el formato nacional por de 300 gramos sea sustituido por el de 200, por su precio más asequible.

El comercio exterior del turrón se caracteriza por una fuerte estacionalidad. La campaña abarca aproximadamente unos seis meses, dando comienzo en julio para alcanzar la máxima exportación en octubre, y termina en diciembre. El sector turrонера español exporta sus marcas, sobre todo, a países iberoamericanos (Argentina, Venezuela, Puerto Rico y México entre otros) teniendo como mercado potencial de referencia de alto crecimiento para la exportación a EEUU.

### ***Exportación a Francia.***

Francia tiene un mercado diversificado y segmentado. Al igual que otros países industrializados, su mercado se encuentra saturado en muchos sectores. El consumidor es igualmente consciente tanto en precio como en calidad del producto.

Se trata de un mercado importante para la confitería.

En materia económica, Francia y España mantienen una relación muy estrecha; Francia es el primer socio comercial de España. Más de mil empresas francesas se han implantado en España al tiempo que este país es uno de los principales socios

comerciales de Francia. La percepción que se tiene en Francia de los productos españoles es más favorable que la que se tiene en otros países como Italia, Bélgica y Reino Unido. En Francia, destaca el "Nougat", es decir turrón y hasta el siglo XVII no aparece siendo en Marsella dónde se hizo rápidamente con el monopolio de la fabricación de lo que se llamaba "nux gatum", elaborado con nueces.

En total, hay trece empresas que siguen la elaboración tradicional del turrón

**Tabla1.** Relación de Empresas con su correspondiente precio del Turrón de Jijona en España.

EMPRESA O MARCA	PUNTO VENTA/ LOCALIZACIÓN	PESO TABLETA	PRECIO TABLETA
Alfredo Mira Monerris	Santander	300 grs	7,00 €
Turrones 1880	Jijona	300 grs	8,25 €
Federico Verdú	Gijón	300 grs	8,95 €
Pablo Garrigós (Premium)	Jijona	200 grs	9,30 €
Casa Mira	Jijona	300 grs	
Primitivo Rovira	Jijona	300 grs	7,15 €
Hijos de Manuel Picó Llorens	Jijona	300 grs	6,60 €
Jijona S.A ( El abuelo)	Jijona	300 grs	7,55 €
La Colmena	Jijona	300 grs	8,50 €
Turrones Espí	Alicante	300 grs	6,95 €

*Fuente: Elaboración propia*

**Tabla 2.** Relación de Empresas con su correspondiente precio del Turrones en Francia.

EMPRESA O MARCA	TIENDA ESPECIALIZADA A LA QUE LE VENDE	PRODUCTO	PESO	PRECIO
El Almendro Oro	Lafayette Gourmet	Turrón Blando	300 grs	13,50€
El Almendro Oro	Lafayette Gourmet	Turrón Duro	300 grs	13,50€
José Garrigós	Da Rosa	Turrón de Jijona	300 grs	8,00€
José Garrigós	Da Rosa	Turrón de Alicante	300 grs	8,00€
Monerris Planelles	La Grande Épicerie	Turrón Blando	300 grs	6,28€
Monerris Planeles	La Grande Épicerie	Turrón Duro	300 grs	6,28€

*Fuente: Estudio de mercado gourmet en Francia*

**Tabla 3.** Precios de turrones franceses.

EMPRESA	LOCALIZACIÓN	TIPO DE TURRÓN	PESO	PRECIO
Diane de Poytiers	Montelimar (Francia)	Duro Blando	200 grs	5,25€
			200 grs	5,20€
Confiserie Du Tech	Montelimar (Francia)	Duro Blando	200 grs	5,00€
			200 grs	5,85€

*Fuente: Elaboración propia a partir de datos de Diane de Poytiers y Confiserie Du Tech.*

## CONCLUSIONES

El motivo por el cual se plantea la decisión de realizar un análisis estratégico sobre la viabilidad de exportación de esta empresa a Francia, es debido a la situación económica que afecta actualmente a España y la fuerte estacionalidad del sector turronero, por ello, para combatir esa estacionalidad del producto, se ven obligados a buscar nuevos mercados internacionales donde ofrecer sus productos.

Mediante el *análisis estratégico*, cabe destacar que la situación de recesión económica en que se encuentra España, ha afectado a la mayoría de empresas.

Entre los factores estudiados que afectan a la empresa, se destaca el IPC nacional, el cual ha disminuido respecto al año anterior. Respecto al PIB nacional, se prevé una disminución del mismo que podría suponer una disminución del consumo de dulces.

Otro de los factores a destacar es el desempleo en España. Finalmente, respecto a la balanza comercial, las importaciones y exportaciones siguen siendo todavía mayores las importaciones, y por tanto un déficit de la balanza. Una vez realizado el análisis estratégico, se estudia el *mercado del sector turroneo* en el que se considera que España es el primer productor mundial de turrón, mazapán y dulces de Navidad y en concreto la actividad turronea en España se concentra en la localidad alicantina de Jijona. Algunos de los problemas que existen es que la evolución de la producción está relativamente estancada. Además, la industria del turrón cuenta con industrias con dimensiones inadecuadas, la estacionalidad del producto, la venta, y la competencia. Con el *análisis de viabilidad de exportación* destacamos que Francia es la segunda economía europea seguida de Alemania, no obstante, también sufre las consecuencias de la crisis económica mundial. Cuenta con una vasta red vial y fluvial, de carreteras y canales, que facilitan el transporte, comercio y distribución.

Es un mercado importante para la confitería. El turrón es uno de los productos españoles con mayor presencia y potencial en el mercado francés. Cabe destacar que Francia y España mantienen una relación muy estrecha, en el que Francia es el primer socio comercial de España.

Por último, en el *análisis del marketing mix*, llegamos a la conclusión de que la empresa debe dar a conocer su *producto*, así como su marca e imagen, el *precio* al que se debe vender de acuerdo a su calidad, considerado un producto gourmet. La *distribución* del mismo a través de detallistas, principalmente empresas dentro del sector de la confitería como pastelerías, panaderías y tiendas delicatessen. Y finalmente la *promoción* para que conozcan el producto a través de ferias en España y en Francia. Otros métodos de promoción son a través de exposiciones y misiones comerciales. También es importante la presencia en la web y redes sociales.

Una vez realizados los distintos análisis, llegamos a la conclusión que sería viable exportar a Francia.

## REFERENCIAS

- [1] [http://www.munimerca.es/mercasa/alimentacion\\_2010/pdfs/pag\\_369-375\\_turrones.pdf](http://www.munimerca.es/mercasa/alimentacion_2010/pdfs/pag_369-375_turrones.pdf)
- [2] [http://www.icex.es/FicherosEstaticos/auto/0806/Estudio%20de%20Productos%20Gourmet%202006\\_24017\\_.pdf](http://www.icex.es/FicherosEstaticos/auto/0806/Estudio%20de%20Productos%20Gourmet%202006_24017_.pdf)
- [3] <http://www.oficinascomerciales.es/icex/cma/contentTypes/common/records/mostrarDocumento/?doc=4540258>
- [4] <http://www.oficinascomerciales.es/icex/cma/contentTypes/common/records/mostrarDocumento/?doc=4629738>
- [5] Tovillas Morán, J. M. Derechos y garantías de los contribuyentes en Francia. Instituto de estudios fiscales DOC N° 25/02 (2002).
- [6] [http://www.ief.es/documentos/recursos/publicaciones/documentos\\_trabajo/2002\\_25.pdf](http://www.ief.es/documentos/recursos/publicaciones/documentos_trabajo/2002_25.pdf)
- [7] <http://www.icex.es/icex/cma/contentTypes/common/records/mostrarDocumento/?doc=4393984>

## **Diagnóstico ambiental. Impactos. Medidas correctoras del Desdoblamiento de una carretera**

**M. S. Genís**

*Departamento de Ingeniería Gráfica  
Escuela politécnica superior de Alcoy, Universidad Politécnica de Valencia  
Paseo del Viaducto, 1 03801 Alcoy (Alicante)  
e-mail: sgenis@dig.upv.es*

### **RESUMEN**

El presente trabajo es un ejemplo de un proyecto de desdoblamiento de carretera que no se ha sometido al procedimiento de Evaluación de Impacto Ambiental. No posee la oportuna Declaración de Impacto Ambiental. Con lo que hay que hacer:

- Un diagnóstico ambiental para evaluar los proyectos viales y las características de su medio receptor.
- Determinar los impactos sobre el medio natural y antrópico (positivos y negativos).
- Identificar las situaciones necesarias para evitar (a ser posible) o bien disminuir los impactos ambientales dañinos.
- Plantear la unión de las medidas y las posibles acciones correctoras en un procedimiento de gestión ambiental.

En conclusión, mayor parte de los impactos producidos son inevitables, la solución debería pasar por cambiar el trayecto propuesto o llevar a cabo las medidas correctoras

### **INTRODUCCIÓN**

El desdoblamiento de la carretera al no estar sometido al procedimiento de Evaluación de Impacto Ambiental y no contar con la Declaración de Impacto Ambiental incumple, al menos dos directivas, la de Evaluación Ambiental y la Directiva Hábitats. Además atraviesa una zona ZEPA y LIC. La Consejería de Medio Ambiente emitió una Orden por la cual se iniciaba la tramitación del Plan de Ordenación de los Recursos Naturales de la ZEPA. Según esta Orden todo proyecto que afecte a la ZEPA debe contar con informe favorable de la Consejería de Medio Ambiente. Sin embargo esta carretera no posee este informe. Este hecho hace que incumpla la Directiva Hábitats.

Muchas veces existen casos excepcionales, en los que a pesar de haber informes desfavorables hay que ejecutar el proyecto, éste debe contar con alguna alternativa, no siendo este el caso ya que no existe ninguna alternativa. Además el proyecto no se ha sometido a información pública, ni se han publicado los diversos acuerdos que ha tomado el Consejo de Gobierno para aprobar el desdoblamiento. Esta circunstancia incumple la Directiva de Evaluación Ambiental, la Directiva de acceso a la Información y el Convenio de Aarhus.

(1)(2)(3)

## EXPERIMENTAL

### Diagnóstico ambiental

#### Impactos que se identifican en el medio natural:

- CALIDAD DEL AIRE: Incremento de los niveles de Inmisión de partículas. Y de metales pesados
- RUIDOS: Aumento de los niveles sonoros continuos
- CLIMA: Cambios micro-climáticos. Cambios meso-climáticos por circulación de vientos
- GEOLOGIA Y GEOMORFOLOGIA: Eliminación de puntos de interés geológicos y yacimientos paleontológicos. Incremento de la inestabilidad de las laderas
- HIDROLOGIA SUPERFICIAL Y SUBTERRANEA: Merma de la calidad del agua. Efecto barrera. Riesgos de inundaciones. Modificación en los flujos de caudales. Cambio procesos erosión – sedimentación. Afecciones a masas de aguas superficiales (zonas húmedas, esteros etc.). Dificultades en los flujos de aguas subterráneas. Disminución de la tasa de llenado de los acuíferos
- SUELOS: Destrucción directa. Compactación. Acentuación de la erosión. Mengua de la calidad edáfica por salinización y elevación de PH
- VEGETACION: Destrucción de la vegetación. Degradación de vegetales autoctonos. Desaparición de especies protegidas. Mermas en productividad por acrecentamiento de los niveles de inmisión de partículas y depósito de metales pesados por deposiciones de Pb. Afecciones a la vegetación freatófila. Cambios en los colectivos vegetales por pisoteo. Incremento del riesgo de incendios.
- FAUNA: Pérdida directa de la fauna. Eliminación del hábitat de especies terrestres Efecto barrera para la dispersión o movimientos locales Eliminación o pérdida de lugares de nidificación o enclaves sensibles. Destrucción total o parcial del hábitat de flora y fauna acuática. Incremento caza y pesca. Posible aumento del furtivismo Aumentos del riesgo de atropello
- PAISAJE: Visibilidad e intrusión visual de la nueva vía. Discordancia cromático y estructural de la cantera. Superficies sin vegetación, principalmente taludes y terraplenes. Alteraciones en las formas de relieve. Cambio paisajístico. Acrecimiento de ruidos y sonidos perjudiciales.

#### Impactos que se verifican en el medio antrópico:

- DEMOGRAFIA: Modificación en la distribución demográfica. Cambios procesos migratorios. Redistribución espacial de la población. Modificación en los medios de circulación. Cambios en la población activa y en la salud por inspiración de contaminantes y ruidos
- SECTOR PRIMARIO: Merma de terrenos fructíferos. Variaciones en la accesibilidad, efecto barrera. Intersección de propiedades de la actividad ganadera. Permutas en la productividad de los terrenos limítrofes
- SECTOR SECUNDARIO y SECTOR TERCIARIO: Carencias de dotaciones y servicios
- FACTORES SOCIO-CULTURALES: Modificación del modo de vida tradicional. Cambios en la accesibilidad transversal. Alteraciones en el patrimonio histórico y cultural
- SISTEMA TERRITORIAL: Rediseño del sistema territorial e Intersección de servicios” (5) (6) (9).

### - Impactos Ambientales en la fase de pre-inversión

En la ejecución de los Estudios de Factibilidad y Definitivo en el área se producirán dos clases de impactos: ambientales leves e impactos a suelos y arbustos; generando ciertos beneficios económicos.

- **IMPACTOS A SUELOS Y ARBUSTOS:** debidos a las excavaciones y perforaciones diamantinas hechas al eje del túnel se producirán acumulación de pequeños desmontes. Siendo estos impactos leves.
- **IMPACTOS A NIVEL SOCIO-ECONÓMICO:** En la etapa de Pre-Inversión se identifica un impacto positivo, al realizar la memoria de factibilidad y diseño en la etapa de campo, que afectará a las poblaciones cercanas, creando empleo sobre todo para los lugareños. El beneficio será transitorio pero con un impacto positivo moderado.

### Impactos ambientales previsibles para la fase de construcción

Relacionados con cada uno de los componentes físicos que atienden el Proyecto de la Central situado en el área de actuación de obras. El movimiento de tierras enturbiará el medio acuático, en un área puntual, siendo este impacto negativo pero moderado y con una probabilidad de ocurrencia alta, y medianamente aminorable. Se levantarán e realizarán caminos, vías y patios según necesidad, además de los sistemas de drenaje para el manejo y revisión de las aguas estacionales en las quebradas por donde transitarían. Los impactos ambientales negativos son el aumento de ruidos y el polvo, todos ellos producidos durante la obra, a causa del paso de los vehículos. Dando lugar a impactos directos en la calidad de los suelos, flora y fauna la mejora a la infraestructura del servicio es uno de los impactos positivos. Se levantará un campamento para albergar al personal que deba estar al tanto de los trabajos en la obra ubicados.

Los impactos que se producirán en el medio estarán localizados y son más bien serán temporales, relacionados con la generación de residuos sólidos y líquidos bien ocasionados por las personas o por los talleres que allí se ubiquen.

### Impactos ambientales previsibles para la fase de operación

Se darán los impactos negativos de baja importancia. Dándose los impactos positivos más importantes que afectan a la región.

- **IMPACTOS EN EL MEDIO SOCIO-ECONÓMICO. PREVISIBLES.**
- **IMPACTOS POSITIVOS:**

Aumento de la población y recuperación de viviendas abandonadas. Creación de empleo y disponibilidad de mano de obra competente y no calificada. Establecimiento de Centros educativos

*Económico:* Beneficios en la economía de la zona debido a este proyecto. Mejoramiento de la red vial de la zona

- **IMPACTOS NEGATIVOS**

*Social:* polvo y ruido. Riesgo de accidentes del personal que trabaja en la zona

*Económicos:* las explosiones controladas pueden dar lugar a desprendimientos de roca y derrumbe de taludes de tierra movediza

- **POTENCIACIÓN DE IMPACTOS POSITIVOS**

*Social:* Aumento poblacional y recuperación de las viviendas abandonadas.

Creación de empleo y disponibilidad de mano de obra competente y no calificada, pudiendo ser estos, perfectamente de la zona.

*Económicos:* mejora de la economía de la zona, gracias a este proyecto. Con el consecuente aumento de poblacional, la solicitud de vivienda, restaurantes, bares,... y, mercados que provean a los lugareños de productos. Mejora de la red carreteras actuales. (7) (6) (8)

### **Impactos en la fase de funcionamiento de la carretera, por extensión duración y recuperabilidad:**

Modificación del patrón del drenaje superficial.

Deterioro de la calidad del agua superficial.

Modificación de la topografía.

Disminución de la calidad del suelo.

## **CONCLUSIONES**

La carretera, es una vía comarcal. El desdoblamiento de dicha carretera produciría un gran impacto ambiental debido a que se trata de una zona tranquila con pocos habitantes y que se encuentra muy cerca del espacio natural. La fauna se ve afectada de forma negativa, amenazando un gran número de especies. Debido a esto y a la gran importancia biológica del área, se han de tomar medidas para no perder el hábitat, así como el posible deterioro de la zona. Evitando la penetración, así como establecimiento de población en la zona.

Es imprescindible trabajar y hacer un esfuerzo encaminado a que en la zona de influencia de la carretera sea factible un desarrollo sostenible real que permita una auténtica prosperidad de los pueblos en consonancia con el medio.

## **REFERENCIAS**

- [1] Directiva 92/43/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1992, relativa a la conservación de los hábitats naturales y de la fauna y flora silvestres (Diario Oficial n° L 206 de 22/07/1992)
- [2] Directrices para la redacción de Planes de Gestión de la Red Natura 2000 y medidas espe-
- [3] ciales a llevar a cabo en las ZEPA. Horizontes Natura 2000.
- [4] Directiva 2003/4/CE relativa al acceso del público a la información medioambiental
- [5] BOE n°40 del miércoles 16 de febrero de 2015. Instrumento de Ratificación del Convenio sobre el acceso a la información, la participación del público en la toma de decisiones y el acceso a la justicia en materia de medio ambiente, hecho en Aarhus (Dinamarca), el 25 de junio de 1998.
- [6] Desarrollo de un soft para la evaluación de impacto ambiental (EIA) en obra viales programa especialización en planificación urbana y regional- fadu- uba. Arq. Mercedes Frassia - arq. graciela Guiliani 783-0793 544-6678
- [7] Calitec. Consultoría medio ambiental. Módulo III. Metodología para la realización de estudios de impacto. Jesús Pérez Cabellos 2001.
- [8] [http://www.minem.gob.pe/\\_resultados.php?cx=partner-pub-9286548024987656%3Asypavd-w7md&cof=FORID%3A9&ie=ISO-88591&q=impactos+ambientales&txtWebMovil=impactos+ambientales](http://www.minem.gob.pe/_resultados.php?cx=partner-pub-9286548024987656%3Asypavd-w7md&cof=FORID%3A9&ie=ISO-88591&q=impactos+ambientales&txtWebMovil=impactos+ambientales)
- [9] [http://www.ecologistasenaccion.org/article.php3?id\\_article=4703](http://www.ecologistasenaccion.org/article.php3?id_article=4703)
- [10] Manual de Evaluación y Gestión Ambiental de Obras Viales. Dirección Nacional de Vialidad del Ministerio de Economía y Obras y Servicios Públicos. República Argentina.

## Comparación de métodos para la determinación de espesores de películas delgadas.

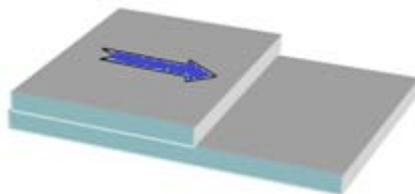
M. Domingo, R. Luna, M.Á. Satorre, C. Santonja, C. Millán, G. Gisbert-Pérez  
 Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València  
 46022 València  
 e-mail: mdomingo@fis.upv.es

### INTRODUCCIÓN

Una película delgada es una capa de material que varía en espesor desde fracciones de nanómetro (monocapa) a varios micrómetros. Su uso está muy extendido, con aplicaciones en muchas áreas: en óptica, los óxidos de Zr y Hf se utilizan como películas antireflectantes sobre sustratos de vidrio para reducir las pérdidas por reflexión y para aumentar la transmisión de los sistemas ópticos [1]; en el envasado de alimentos, recubrimientos de película delgada de Al se aplican a sustratos poliméricos como capas de protección, para evitar la exposición al oxígeno [2]; en las células solares las películas delgadas se utilizan en la fabricación de uniones ZnO / n-Si [3]; en hielos de interés astrofísico, películas de moléculas simples ( $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) con espesores de alrededor de 1  $\mu\text{m}$  se depositan para permitir la caracterización de estos materiales bajo condiciones similares a las del espacio [4]; en las naves espaciales con órbitas terrestres bajas, se utilizan revestimientos protectores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  para evitar que sean dañadas por las duras condiciones ambientales [5]; y recubrimientos de  $\text{SiO}_x$  han sido investigados para aplicaciones como barrera de oxidación para proteger polímeros de la foto-oxidación [6].

### PERFILÓMETRO DE SUPERFICIE

El perfilómetro de superficie es un instrumento mecánico [7] que requiere la presencia de una etapa o una ranura entre la superficie del sustrato y la superficie de la película (ver Figura 1). Esta discontinuidad puede ser producida al enmascarar partes del sustrato durante el depósito o mediante la eliminación de partes de la película después del depósito. Por esta razón, se considera que este método es destructivo. El perfilómetro de superficie consiste en un detector de aguja de punta de diamante conectado a una bobina de detección de campos magnéticos. El desplazamiento vertical de la sonda a lo largo de la trayectoria horizontal corresponde al espesor medido.



**Figura 1.** Aplicación del perfilómetro de superficie para la medida de espesores.

## ELIPSOMETRÍA

En elipsometría [8], un haz incidente monocromático polarizado circularmente es reflejado por la película (ver Figura 2). El cambio en la polarización del haz reflejado proporciona información sobre el espesor de la película, índice de refracción y coeficiente de extinción a través de la expresión  $\rho = e^{i\Delta} \tan\psi$ , donde  $\rho$  es la relación de los coeficientes de reflexión de Fresnel para p (paralelo) y s (perpendicular) de luz polarizada, y  $\Delta$  y  $\psi$  indican los cambios relativos en fase y amplitud, respectivamente, de los componentes p y s del haz de luz después de la reflexión. Esta medición se realiza después del crecimiento completo de la película.

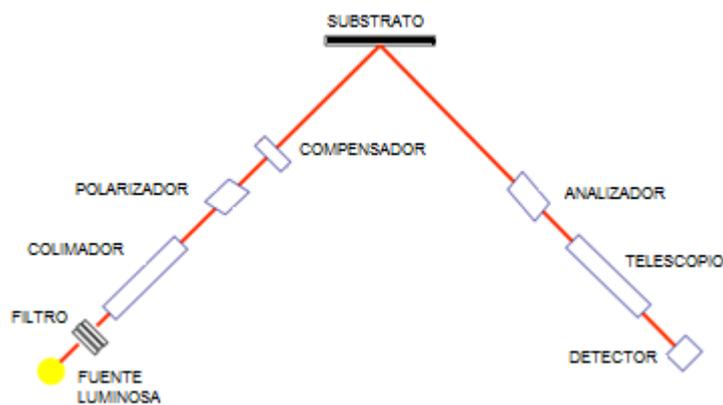
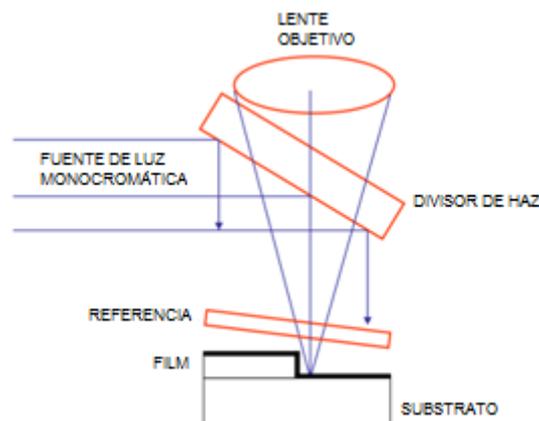


Figura 2. Diagrama de la medida de espesor por elipsometría.

## INTERFEROMETRÍA

La Interferometría [9] utiliza la diferencia de fase entre dos haces de una fuente de luz monocromática para medir el espesor (ver Figura 3). Este método puede ser considerado no destructivo, porque no altera la estructura de la película.





## MICROBALANZA DE CUARZO

Una forma alternativa de calcular el espesor de una película delgada es mediante la medición de su masa. Si  $m$  es la masa depositada sobre una superficie  $A$ , y la densidad  $\rho$  es conocida, entonces el espesor de la película es  $d = m/(A\rho)$

Se utiliza una microbalanza de cristal de cuarzo (QCMB) para obtener la masa, utilizando la ecuación de Sauerbrey  $\Delta f = S \cdot \Delta M$ , siendo  $S$  característica de cada QCMB, con una sensibilidad  $< 20$  ng por Hz. Como la frecuencia propia de oscilación del cuarzo es de 5 MHz, en caso de que sea conocida la densidad de la película se puede controlar el espesor de ésta durante el crecimiento, cuando se trata de espesores del orden de los nm.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado en parte por el Ministerio de Educación y Ciencia FIS2013-48087-C2-2-P.

## REFERENCIAS

- [1] Sarto F., Alvisi, M., Melissano, E., Rizzo, A., Scaglione, S., Vasanelli, L. Adhesion enhancement of optical coatings on plastic substrate via ion treatment. *Thin Solid Films* 346, 196–201. (1999)
- [2] Chatham H. Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates. *Surf. Coat. Technol.* 78, 1–9. (1996)
- [3] Baik D.G., Cho, S.M. Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells. *Thin Solid Films* 354, 227–231. (1999)
- [4] Satorre M.Á., Domingo M., Millán C., Luna R., Vilaplana R., Santonja C. Density of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> ices at different temperatures of deposition. *Planet. Space Sci.* 56, 1748–1752. (2008)
- [5] Kleiman J.I., Iskanderova Z.A., Pérez F.J., Tennyson R.C. Protective coatings for LEO environments in spacecraft applications. *Surf. Coat. Technol.* 77, 827–834. (1995)
- [6] Ouyang M., Klemchuk P.P., Koberstein J.T. Exploring the effectiveness of SiO<sub>x</sub> coatings in protecting polymers against photo-oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* 70, 217–228. (2000)
- [7] Whitehouse D.J. *Handbook of Surface Metrology; Institute of Physics: Bristol, UK, 1994.*
- [8] Humlíček J. Polarized Light and Ellipsometry. In *Handbook of Ellipsometry, 1st ed.*; Tompkins H.G., Irene, E.A., Eds.; Springer: Norwich, NY, USA, pp. 3–92. (2005)
- [9] Born M., Wolf E. Elements of the theory of interference and interferometers. In *Principles of Optics, 7th ed.*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, pp. 286–411. (2005)

## La ecuación de Lorentz-Lorenz aplicada a la determinación de la polarizabilidad: El caso del CO<sub>2</sub>.

M. Domingo, R. Luna, M.Á. Satorre, C. Santonja, C. Millán, G. Gisbert-Pérez

*Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València*

*46022 València*

*e-mail: mdomingo@fis.upv.es*

### RESUMEN

En este trabajo se ha determinado experimentalmente la polarizabilidad de CO<sub>2</sub> mediante la ecuación de Lorentz - Lorenz midiendo simultáneamente la densidad y el índice de refracción. Se ha determinado en fase sólida, a una presión de 10<sup>-7</sup> mbar y un rango de temperatura de formación de 10-86 K. El valor obtenido se encuentra dentro del rango de valores medidos experimentalmente con anterioridad en fase gaseosa y con los resultados de las simulaciones. El valor de polarizabilidad obtenido es constante en el intervalo de temperaturas estudiado, a pesar de la presencia de un cambio estructural de amorfo a cristalino en dicho rango.

### INTRODUCCIÓN

La polarizabilidad de un átomo o molécula es la magnitud física que describe la respuesta de la nube de electrones o átomos a un campo eléctrico externo. El cambio de energía  $\Delta W$  del átomo o molécula, causada por un campo eléctrico externo es proporcional a  $E^2$ , cuando  $E$  es débil en comparación con el campo eléctrico interno entre el núcleo y la nube de electrones. La constante de proporcionalidad es el dipolo polarizabilidad eléctrica  $\alpha$ , que se define como  $\Delta W = -\alpha E^2/2$ , en el que el dipolo eléctrico inducido es  $\alpha E$ .

La polarizabilidad se puede obtener experimentalmente con diferentes técnicas. Muchas de ellas tienen la característica común de la medición del índice de refracción y la densidad, que mediante la ecuación Lorentz-Lorenz, nos permiten calcular la polarizabilidad. Por ejemplo, el índice de refracción se puede medir usando un refractómetro Fabry-Perot [1], por el cambio en la frecuencia de resonancia de una cámara llena de la sustancia en estudio [2], o por la diferencia en la capacidad de un condensador que está vacío o lleno de la sustancia [3-6]. La densidad no siempre se mide en las mismas condiciones que las del índice de refracción, pero su valor es generalmente extrapolado por una ecuación de estado.

En este estudio, hemos realizado experimentos de depósito de gas en condiciones de baja temperatura (10 – 86 K) y alto vacío (10<sup>-7</sup> mbar) para producir hielo de CO<sub>2</sub>. Se ha medido simultáneamente la densidad y el índice de refracción de la película de hielo bajo las mismas condiciones, usando una micro-balanza de cristal de cuarzo (QCMB) y dos láseres de He-Ne (632,8 nm), utilizando la técnica de interferencia de doble láser [7]. Estos valores y los de la densidad calculados permiten obtener la polarizabilidad mediante la ecuación de Lorentz-Lorenz.

En este estudio nos centramos en el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), porque es importante para las reacciones, tanto en escenarios de hidrólisis [8], en ambientes terrestres [9] y

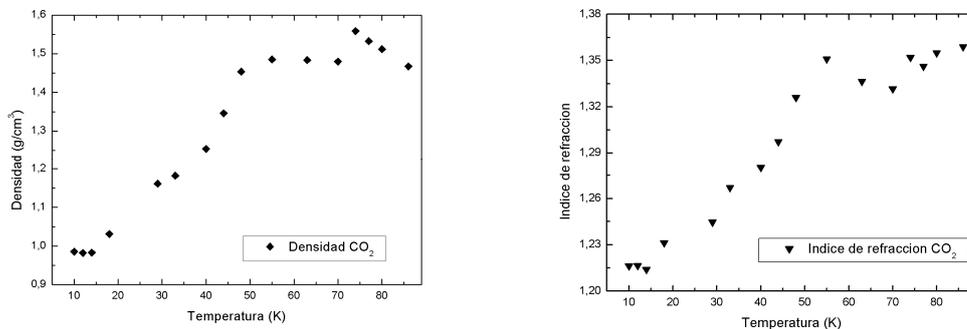
en ambientes astrofísicos [10], como por sus aplicaciones [11]. El  $\text{CO}_2$  es una molécula simétrica y lineal, y por lo tanto es no polar y no tiene momento dipolar permanente, lo que la convierte en idónea para comparar resultados experimentales y los obtenidos por simulación.

## MÉTODO EXPERIMENTAL

El aparato experimental [7,12] consiste en una cámara de alto vacío ( $10^{-8}$ - $10^{-7}$  mbar) que contiene el portamuestras a bajas temperaturas, obtenidas mediante un compresor de He. La película de  $\text{CO}_2$  es crecida sobre un sustrato recubierto con una película de oro, superficie ópticamente gruesa para la longitud de onda láser de He-Ne. El crecimiento del sustrato se monitoriza por interferometría de doble láser. Una microbalanza de cuarzo permite obtener la densidad.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hemos realizado experimentos de depósito de gas en el intervalo de temperatura de 10 a 86 K para formar hielo de  $\text{CO}_2$  y determinar su densidad y la parte real del índice de refracción a 632,8 nm. La película es transparente para esta longitud de onda. En la Figura 1, los resultados indican que estos parámetros dependen de la temperatura de depósito/formación [12].



**Figura 1.** Densidad (izq.) e índice de refracción (dcha.) del  $\text{CO}_2$  frente a la temperatura de depósito.

A partir de estos resultados, se calculó la polarizabilidad utilizando la ecuación de Lorentz - Lorenz. Para obtener los resultados en unidades de volumen, se utilizó la polarizabilidad en la forma  $\alpha'$ , que viene dada por:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad [1]$$

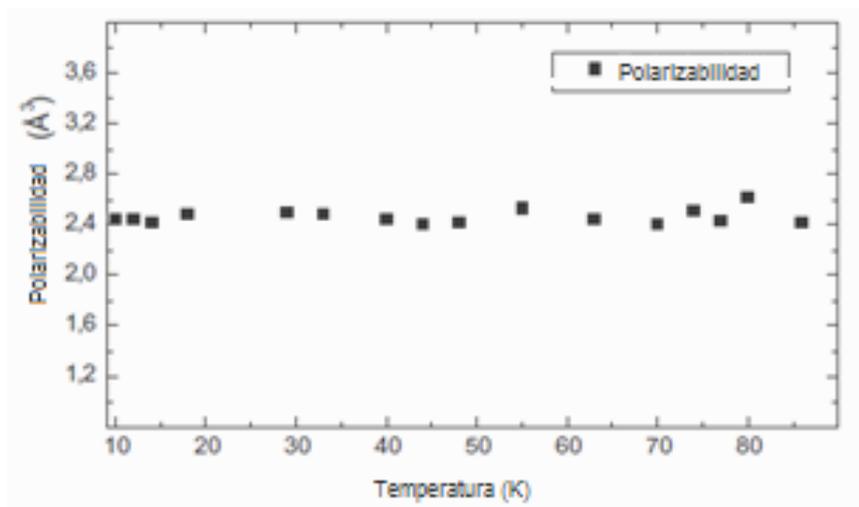
donde  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío. La ecuación de Lorentz - Lorenz se convierte entonces en,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N_A \alpha' \rho}{3 M} \quad [2]$$

donde  $n$  es el índice de refracción,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $\rho$  es la densidad ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $M$  es la masa molar ( $\text{kg}/\text{mol}$ ), y  $\alpha$  es la polarizabilidad ( $\text{m}^3$ ). Finalmente se obtiene el resultado de  $\alpha'$  al convertir en ångström ( $1 \text{ \AA} = 10^{-30} \text{ m}^3$ ).

En la derivación de esta ecuación, se han hecho dos supuestos principales, el primero es que el campo eléctrico local experimentado por una molécula es  $E + P/3$ , donde  $E$  es el campo eléctrico macroscópico y  $P$  es el momento dipolar por unidad de volumen. El segundo es que  $n \approx \sqrt{\epsilon_r}$ , donde  $\epsilon_r$  es la parte real de la permitividad dieléctrica relativa del hielo, porque para  $\text{CO}_2$ , en la longitud de onda del láser de He-Ne (632,8 nm), la parte imaginaria del índice de refracción ( $\hat{n} = n + ik$ ) es  $k \approx 10^{-6}$  [13].

La Figura 2 muestra los resultados para el volumen polarizabilidad (en lo sucesivo, polarizabilidad) que hemos obtenido para las diferentes temperaturas de depósito.



**Figura 2.** Relación entre la polarizabilidad y la temperatura de depósito.

De la Figura 2, podemos observar que la polarizabilidad es independiente de la temperatura en el rango estudiado. Se obtuvo un valor de  $\alpha' = 2,46 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$  para la polarizabilidad. Tomando éste como el valor promedio de los tres valores diagonales del tensor de polarizabilidad, es decir, el valor medio de la polarizabilidad.

## CONCLUSIONES

En la Tabla 1, comparamos nuestros resultados con otros disponibles en la literatura, cuyos experimentos se realizaron en fase gas a temperatura y presión diferentes a las condiciones de los nuestros. Puede observarse que, a pesar de las diferencias de temperatura, nuestros resultados están de acuerdo con los obtenidos experimentalmente y están dentro del rango de los obtenidos por simulación. Lo que prueba que la polarizabilidad es una característica de la molécula, no de la fase en que se encuentre.

**Tabla 1.** Comparación entre nuestros resultados y resultados previos, tanto teóricos como experimentales.

**Table 1** Comparison between previous experimental and theoretical results, and the results of our own study

Conditions: Phase, temperature (K), pressure (bar)	Polarizability volume ( $\text{\AA}^3$ )	Electric field wavelength (nm)	Notes	Origin
Gas, 307.2, 1	2.635	546.1		Orcutt et al. Phillips et al.
Gas, 302.5, 7	$2.917 \pm 0.001$	Static		Bose et al.
Gas, 322.8, 7	$2.914 \pm 0.002$			
Theoretical	2.352		Mean value for different GTF basis set	Maroulis et al.
Solid, 10–90 range, $10^{-10}$	$2.46 \pm 0.06$	632.8		This study

El acuerdo entre nuestro valor y los valores de polarizabilidad obtenidos mediante experimentos realizados para distintos estados y bajo diferentes condiciones de temperatura y presión, y con los resultados de la simulación, confirma la validez de la ecuación de Lorentz-Lorenz para el  $\text{CO}_2$  en nuestras condiciones experimentales.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado en parte por el Ministerio de Educación y Ciencia FIS2013-48087-C2-2-P.

## REFERENCIAS

- [1] Phillips P., Proc. R. Soc. Lond. A 97, 225 (1920)
- [2] Newell A.C., Baird R.C., J. Appl. Phys. 36, 3751 (1965)
- [3] Johnston D.R., Oudemans G.J., Cole R.H., J. Chem. Phys. 33, 1310 (1960)
- [4] Johnston D.R., Cole R.H., J. Chem. Phys. 36, 318 (1962)
- [5] Orcutt R.H., Cole R.H., Physica 31, 1779 (1965)
- [6] Orcutt R.H., Cole R.H., J. Chem. Phys. 46, 697 (1967)
- [7] Domingo M., Millán C., Satorre M.A., Cantó J., Proceedings of SPIE, Optical Measurements Systems for Industrial Inspection V, Munich, 2007, ed. By W. Osten, C.Goreki and E.L. Novak, Vol. 6616, 4A SPIE, EEUU, (2007)
- [8] England A.H., Duffin A.M., Schwartz C.P., Uejio J.S., Prendergast D., Saykally R.J., Chem. Phys. Lett. 514, 187 (2011)
- [9] Takahashi T., Encycl. Ocean Sci. 1, 400 (2001)
- [10] Haberle R.M., Mattingly B., Titus T.N., Geophys. Res. Lett. 31, L05702 (2004)
- [11] Aresta M., Tommasi I., Energy Convers. Manag. 38, S373 (1997)
- [12] Satorre M.Á., Domingo M., Millán C., Luna R., Vilaplana R., Santonja C., Planet. Space Sci. 56, 1748 (2008)
- [13] Warren S.G., Appl. Opt. 25, 2650 (1986)

## Efecto de la distribución aleatoria de partículas de grafito como carga en un polímero con memoria de forma.

F.J. Tormo <sup>(1)</sup>, J. Masiá <sup>(2)</sup>, O. Fenollar <sup>(2)</sup>, B. Micó-Vicent <sup>(3)</sup>

*(1) Grupo de Robótica y Mecatronica (GROMEP), Universitat Politècnica de València (Campus d'Alcoi)*

*Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoi, (Alicante)  
e-mail: fratorg7@epsa.upv.es*

*(2) Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoi, (Alicante)*

*(3) Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad, Universitat Politècnica de València  
Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoi, (Alicante)*

### RESUMEN

El presente trabajo estudia las consecuencias del grafito como carga distribuida de forma aleatoria en diferentes porcentajes, con el fin de electroactivar un polímero comercial con memoria de forma.

### INTRODUCCIÓN

El grafito es una de las formas alotrópicas del carbono, su estructura está formada por capas planas de átomos de carbono con hibridación sp<sup>2</sup>, formando hexágonos, en los que cada átomo de carbono está en el centro de un triángulo equilátero y unido a otros tres átomos de carbono mediante enlaces covalentes, que serían los vértices del triángulo. Estos enlaces son C-C de tipo sigma,  $\sigma$ , entre un orbital sp<sup>2</sup> de un carbono y el orbital sp<sup>2</sup> del carbono vecino. Puesto que tenemos hibridación sp<sup>2</sup> para los átomos de carbono, esto implica que cada uno de ellos tendrá un orbital p sin hibridar, que albergará un electrón desapareado, son estos cuartos electrones (unidos mediante enlaces de Van Der Waals) deslocalizados los que permiten la conducción eléctrica.

¿Porque electroactivar? Primero se debe aclarar que electroactivar consiste en calentar el polímero por medio de electricidad. La termoactivación se puede conseguir mediante otros medios con menos nivel de integración y reducción del sistema/dispositivo que debe realizar este trabajo, con lo que se le debe otorgar al polímero de tales propiedades, en este caso eléctricas, ya que estos parten de su característica intrínseca como aislante. Esta es una de las soluciones que aporta un mayor desarrollo y facilidad de implementación en cualquier sistema ya sea mecatrónico o biológico, debido a la actual tecnología electrónica es posible generar una plataforma de control con la que activar la memoria de forma. La segunda parte de esta cuestión viene dada por las partículas que serán agregadas al polímero para obtener tal cometido. El grafito, es un buen conocido, por lo que ya sabemos que es buen conductor térmico y eléctrico, y remitiéndonos a lo anteriormente comentado, de ahí la facilidad de integrar estos dispositivos y controlar su activación es escusa suficiente para, por lo menos, intentarlo. Se tienen antecedentes de las demás formas

alotrópicas del carbono como carga [1 - 4], donde se obtiene resultados positivos mediante la ordenación de las cadenas de nanotubos de carbono, véase la Fig. 1.

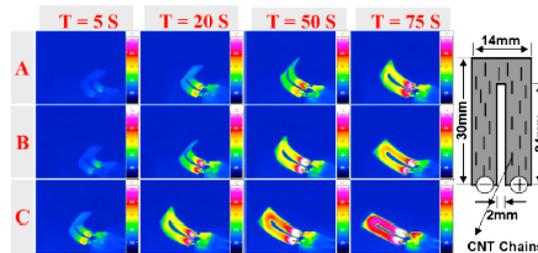


Figura 1. Electroactivación por nanotubos de carbono y negro de carbono [1].

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Procesos de transformación

Se realizaron tres mezclas con un 2'5%, 5% y 10% de grafito de forma manual mediante agitación, para obtener una distribución aleatoria de las partículas. A continuación, se procede al proceso de extrusión, con el que se obtiene una mejor mezcla del material para su posterior procesado. Por último, se da paso al proceso de moldeo por inyección con el cual se obtienen probetas con las siguientes dimensiones: X: 42mm, Y: 45mm y Z: 2mm. Este paso fue realizado con la con la inyectora BabyPlast.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Ensayo eléctrico

Para este ensayo las probetas fueron conectadas a una fuente de alimentación de 24 voltios, con el objetivo de poder determinar el carácter conductor del polímero, gracias a la carga del grafito en sus diferentes cantidades y su distribución aleatoria. Para poder observar la reacción del material al estímulo eléctrico, a parte de la deformación física hipotética, se realizaron termografías para poder analizar la distribución térmica en el material, véase la Fig. 2.

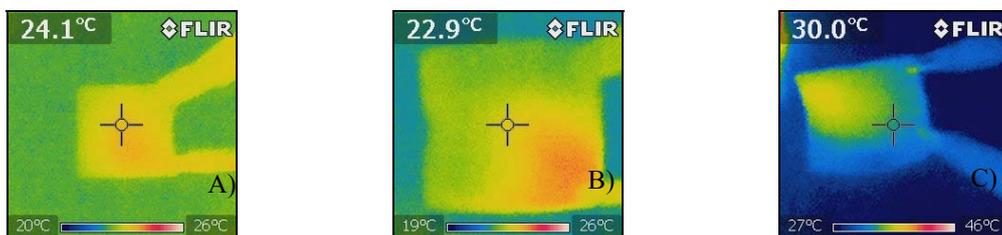


Figura 2. Ensayo eléctrico con A) Composite "SMP MM 4520 + 2'5% de grafito", B) Composite "SMP MM 4520 + 5% de grafito", C) Composite "SMP MM 4520 + 10% de grafito".

La respuesta obtenida mediante el ensayo eléctrico ha sido nula, este resultado es achacado posiblemente al carácter aleatorio de la distribución de las partículas de grafito. Como se observa en las termografías, el aumento de la temperatura aparece únicamente alrededor de las pinzas metálicas de la fuente de alimentación, con lo que podemos verificar que no existe ninguna conexión o camino por donde pueda haber transmisión, ya sea de calor o eléctrica.

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Como se puede observar en la Fig. 3 el aumento de la Tg es evidente en los tres ensayos realizados, al igual que en la bibliografía consultada [5 - 9]. Este resultado indica que el grafito está impidiendo las vibraciones de las cadenas poliméricas, bloqueo que puede deberse al sistema de enlaces  $\sigma$  (C-C) localizados, los cuales forman  $120^\circ$ , ángulo que impide esta vibración, provocando un aumento de la temperatura a partir de la cual empieza su movimiento para poder superar este bloqueo. Tras estos resultados se espera una pérdida de memoria de forma.

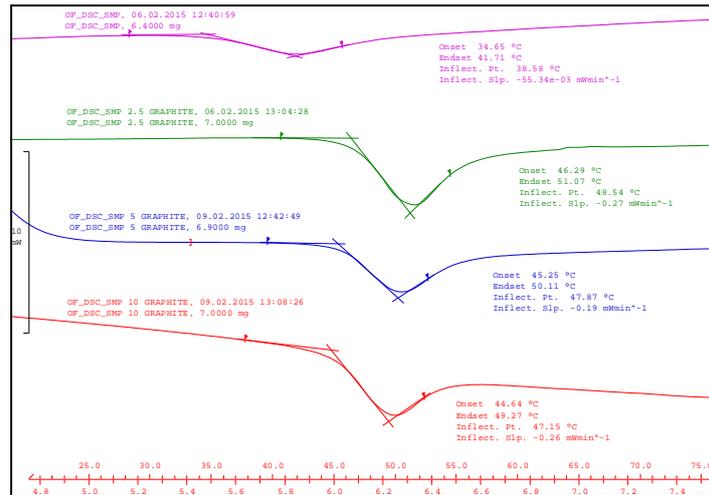


Figura 3. Caracterización por DSC.

### Ensayo térmico

Este ensayo consiste en introducir la probeta en una cubeta de agua a  $70^\circ\text{C}$  cubriendo por igual todas las superficies del polímero, por lo que se consigue la activación del mecanismo de memoria de forma sea rápida (hecho irrelevante), pero podemos revelar cuál es la máxima deformación o porcentaje de recuperación obtenible, por tiempo de deformación. Aunque aquí no se determinó la caída de la Tg debida a la activación mediante agua, que si fue descrita en [10]. El objetivo de este ensayo era la activación y determinación de la pérdida de memoria de forma debido al grafito.



Figura 4. Ensayo térmico con agua a  $70^\circ\text{C}$ . A) SMP MM 4520. B) SMP MM 4520 + 2'5% de grafito. C) SMP MM 4520 + 5% de grafito. D) SMP MM 4520 + 10% de grafito.

Se observa como la memoria de forma desciende de forma brusca partir del 5%. Al igual que otros experimentos, la recuperación de la memoria de forma en ningún caso es del 100%. Las probetas eran conformadas formando una superficie plana ( $180^\circ$ ), la cual era plegada tal cual se muestra en la Fig. 4. En el caso del material original, se obtuvieron  $112^\circ$  de deformación, para el caso del 2'5% se obtuvieron  $80^\circ$  de deformación, en el caso del 5% se obtuvieron  $24^\circ$  de deformación y por último el caso del 10% se obtuvieron  $46^\circ$  de deformación. La velocidad de reacción en todas las

probetas gira entorno a los 3 s, se atisba una caída en la velocidad de deformación hasta sus puntos máximos, de unos 20 s, donde se ven frenadas por la carga de grafito (efecto comentado en el análisis DSC). Se dejaron las probetas hasta los 60 s para ver si la deformación avanzada después de una exposición prolongada, concluyendo el experimento de forma negativa.

## CONCLUSIONES

Se corrobora la incapacidad de recuperación al 100%. La desviación en comparación con las SMA es muy elevada, siendo en algunos casos (la falta de recuperación) de micras en comparación con las SMPs que están en el orden de los milímetros. Con respecto a los casos de menor deformación, caos del 5% y 10%, se observa que a mayor cantidad de grafito existe una mayor deformación, contradiciendo los dos anteriores casos, esto se achaca a la distribución del grafito internamente, ya que esta es aleatoria, no se puede concluir con que estemos ante una casualidad que ante una causalidad ni al contrario, ya que cantidad de grafito puede motivar este efecto. El aumento de la Tg se debe ver como una ventaja para poder implementar estos materiales en aplicaciones de uso corriente, ya sean de carácter ocioso o sanitario, férulas u órtesis inteligentes. Como desventaja está el consumo energético necesario para activar la memoria de forma, ya que a mayor Tg mayor energía de activación.

## REFERENCIAS

- [1] K. Yu, Z. Zhang, Y. Liu, and J. Leng, "Carbon nanotube chains in a shape memory polymer/carbon black composite: to significantly reduce the electrical resistivity" *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 074102, 2011.
- [2] V. Beloshenko, V. Varyukhin, and Y. V. Voznyak, "Electrical properties of carbon-containing epoxy compositions under shape memory effect realization" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, pp. 65-70, 2005.
- [3] J. W. Cho, J. W. Kim, Y. C. Jung, and N. S. Goo, "Electroactive shape-memory polyurethane composites incorporating carbon nanotubes" *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 26, pp. 412-416, 2005.
- [4] J. Leng, H. Lv, Y. Liu, and S. Du, "Synergic effect of carbon black and short carbon fiber on shape memory polymer actuation by electricity" *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 104917, 2008.
- [5] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, Z. Špitalský, J. Mosnáček, and Z. Rostanec, "Morphology and non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate)(pet)/graphite oxide (go) nanocomposites" *Chemik*, vol. 66 (1), p. 21-30, 2012.
- [6] V. Beloshenko, G. Kozlov, V. Varyukhin, and V. Slobodina, "Properties of ultra-high-molecular polyethylene and related polymerization-filled composites produced by solid-state extrusion" *Acta Polymerica*, vol. 48, pp. 181-187, 1997.
- [7] V. Beloshenko and Y. V. Voznyak, "Shape memory effect in the epoxy polymer composites with aggregated filler" *Polymer Science Series A*, vol. 51, pp. 416-423, 2009.
- [8] V. Beloshenko, Y. E. Beygelzimer, A. Borzenko, and V. Varyukhin, "Shape memory effect in the epoxy polymer–thermoexpanded graphite system" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, pp. 1001-1006, 2002.
- [9] V. Beloshenko, V. Varyukhin, and A. Borzenko, "The shape memory effect in structurally heterogeneous polymer systems" *International Journal of High Pressure Research*, vol. 22, pp. 589-593, 2002.
- [10] W. Huang, B. Yang, L. An, C. Li, and Y. Chan, "Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: demonstration and mechanism" *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 114105, 2005.

## Caracterización térmica de resinas epoxi (ELO) curadas con MNA y MLO.

**M.D. Samper, J.M. Ferri, M. Zornoza, D. Garcia-Garcia, D. Garcia-Sanoguera**  
*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV),  
Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy (Alicante)  
e-mail: masammad@upv.es*

### 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 aceite de linaza epoxidado (ELO) curado con una mezcla de anhídrido metil nádico (MNA) y aceite de linaza maleinizado (MLO) como agente de entrecruzamiento.

Los materiales obtenidos muestran que el agente entrecruzante MNA presenta mejores propiedades termomecánicas que las mezclas MNA-MLO, pero dichas mezclas presentan un equilibrio entre propiedades y materiales con un alto contenido de origen bio.

### INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos derivados de recursos renovables han atraído mucho la atención en los últimos años, ya que pueden reducir el impacto ambiental debido a que son considerados una alternativa viable en muchos sectores industriales.

Los polímeros biodegradables naturales se basan principalmente en recursos renovables y pueden ser producidos naturalmente o sintetizados.

Una de las aplicaciones de los materiales biodegradables naturales es su utilización como matriz en green composites. Las matrices termoestables ecológicas utilizadas en la formación de green composites son resinas de poliéster, epóxidas [1, 2] y fenólicas [3].

En este trabajo se han desarrollado materiales poliméricos a partir de aceites vegetales epoxidados, concretamente se han utilizado aceite de linaza epoxidado (ELO) curado con anhídrido metil nádico (MNA) y mezclas de MNA y aceite de linaza maleinizado (MLO); con el objetivo de obtener materiales con un equilibrio en las propiedades térmicas con un elevado porcentaje de componentes de origen bio 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 MNA y MLO se ha utilizado como resina base ELO que tiene un EEW de 168 g/equiv (Equivalent Epoxide Weight) suministrada por Traquisa S.A. Como agente de entrecruzamiento se utilizó MNA que es líquido a temperatura ambiente y una mezcla de MNA y MLO. Como iniciador se utilizó glicerol y 1-metil imidazol (1MI) como catalizador. En la tabla 1 se puede observar el peso de los componentes utilizados en cada una de las muestras.

**Tabla 1.** Formulaciones empleadas en cada uno de los materiales desarrollados con ELO-MNA-MLO

Muestra	ELO (g)	MNA (g)	MLO (g)	Glicerol (g)	1-MI (g)
MUESTRA 1 (M1)	24,25	24,25	-	0,5	1,0
MUESTRA 2 (M2)	24,25	19,39	4,86	0,5	1,0
MUESTRA 3 (M3)	24,25	14,53	9,72	0,5	1,0

Todos los componentes se mezclaron manualmente hasta obtener una buena homogeneización a temperatura ambiente. El ciclo de curado de las diferentes muestras fueron a 110 °C durante 2h y posteriormente se realizó un postcurado a 160 °C durante 2h.

### Caracterización térmica

El análisis calorimétrico se llevó a cabo usando un equipo DSC Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo S.A.E., Barcelona, España). Las muestras en estado líquido, sin curar, se calentaron desde 30 °C hasta 300 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire.

### Caracterización termomecánica

El análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA) fue llevado a cabo en un equipo AR-G2 (TA Instruments, New Castle, EEUU), se realizaron dos tipos de ensayos a las muestras, el primero consistió en realizar un estudio del curado de la resina líquida mediante curado isotérmico con reometría oscilatoria usando dos platos paralelos de diámetro 25 mm a 110 °C durante 2h. El segundo estudio se llevó a cabo en modo torsión de la muestra sólida M1 (tamaño 40x10x4 mm) postcuradas a diferentes temperaturas y tiempos (140, 160 y 180 °C durante 1 y 2 horas) para determinar el mejor ciclo de postcurado utilizando las siguientes condiciones: de 35 a 200 °C a 2°C/min.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de curado de las muestras se analizó utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC), figura 1, y reometría oscilatoria, figura 2.

En las curvas calorimétricas de las 3 muestras, figura 1, se puede observar la reacción exotérmica que corresponde con el proceso de curado de las resinas, para las tres muestras el curado empieza alrededor de los 90 °C y finaliza en torno a 240 °C, además la temperatura a la cual la velocidad de entrecruzamiento es mayor se sitúa entre 172 y 177 °C, que corresponde con el pico exotérmico. También se puede observar que el proceso exotérmico de entrecruzamiento es más intenso en la resina

M1, realizada con ELO-MNA, y que conforme aumenta el contenido de MLO (M2 < M3) en el sistema la entalpía de reacción del proceso exotérmico disminuye, lo que nos indica que reaccionan menos grupos epóxidos y posiblemente las propiedades mecánicas de estos materiales sean más bajas.

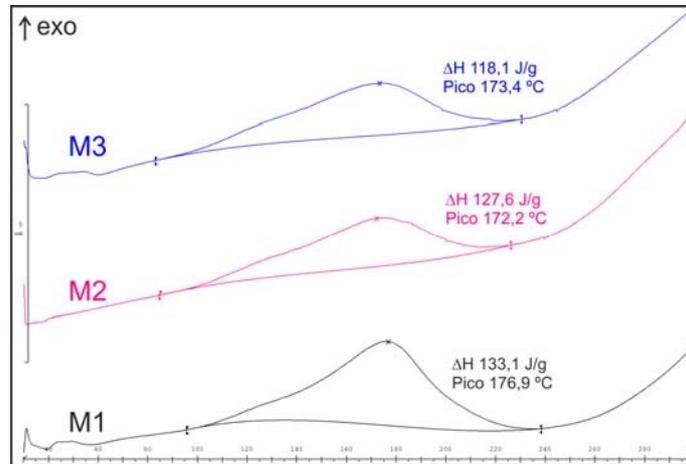


Figura 1. Gráfico calorimétrico de las muestras sin curar.

La reometría oscilatoria, con geometría de platos paralelos, se realizó para obtener el tiempo de gel de las muestras. El tiempo de gel se estima cuando el ángulo de desfase ( $\delta$ ) es de  $45^\circ$ , que es el punto medio en el paso de líquido a sólido en el proceso de curado de la resina. Como se puede observar en la figura 2 el tiempo de gel disminuye conforme aumenta el contenido de MLO en el sistema, pasando de 2174 s para la M1 (ELO-MNA) a 1329 s para la muestra con mayor contenido de MLO (M3).

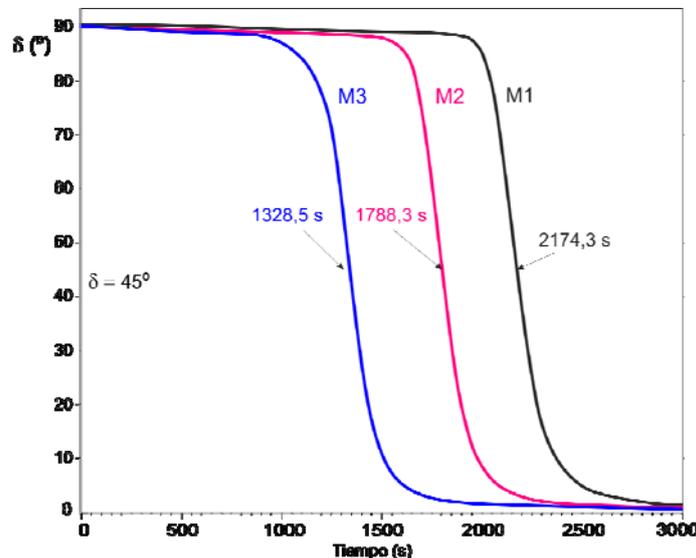


Figura 2. Ángulo de desfase de las muestras ELO-MNA-MLO a  $110^\circ\text{C}$ .

Las condiciones de postcurado de las resinas epoxi son clave para obtener materiales con propiedades óptimas, por este motivo se realizó el análisis DMTA y se analizó la variación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), indicado por el pico del ángulo de desfase, de la muestra M1 postcurada a diferentes temperaturas y tiempos. En la

figura 3 se puede observar que la muestra M1 sin postcurar presenta la  $T_g$  a 126,5 °C y que la realización del postcurado incrementa la  $T_g$  indicando una mejora de las propiedades mecánicas del material. Analizando los datos de la figura 3 se puede observar que la M1 postcurada a 160 °C durante 2h presenta la  $T_g$  más elevada, a 148 °C.

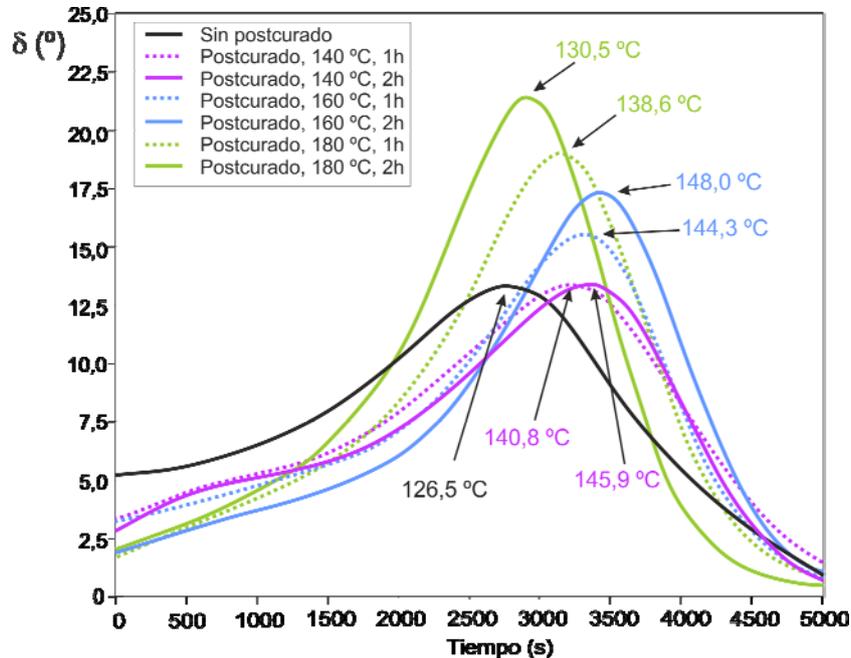


Figura 3. Evolución de la  $T_g$  de la muestra curada M1 postcurada diferentes condiciones de tiempo y temperatura.

## CONCLUSIONES

Los resultados descritos en este trabajo demuestran que los materiales analizados pueden ser buenos candidatos para su uso en green composites, el DSC indica que la M1 (ELO-MNA) presenta más entrecruzamiento en el proceso de curado que las que contienen MLO en su formulación y la reometría oscilatoria determinó que el uso de MLO en la formulación desciende el tiempo de gel de las muestras.

Por otro lado, mediante DMTA se determinó que el mejor ciclo de postcurado, determinado mediante la  $T_g$ , fue el realizado a 160 °C durante 2h.

## REFERENCIAS

- [1] 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).
- [2] Samper M.D., Petrucci R., Sanchez-Nacher L., Balart R. y Kenny J.M. New environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics. Composites: part B. 71, 203-209 (2015).
- [3] Thakur, V.K., Singha, A.S., y Mehta, I.K. Renewable resource-based green polymer composites: analysis and characterization. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 15, 137-146 (2010).

## Constantes Biocinéticas para el tratamiento biológico de contaminantes emergentes en aguas residuales

De la Torre Urey Lorena Alejandra<sup>(1)</sup>, Gutierrez Rocha Paola Andrea<sup>(1)</sup>, Maria-Fernanda López-Pérez<sup>(2)</sup>

(1) *Universidad Católica Boliviana "San Pablo" Departamento de Ingeniería Ambiental. Ave14 de Septiembre 2, La Paz 4807, Bolivia  
pao.gutierrez.r@hotmail.com*

(2) *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: malope1a@iqn.upv.es*

### RESUMEN

El tratamiento biológico más representativo en aguas residuales es el de fangos activados, por el nivel de depuración que se consigue con este proceso. Para verificar el correcto funcionamiento de estos fangos y entender su comportamiento, se utilizan técnicas complejas que requieren mucho tiempo. La técnica de respirometría, es una herramienta factible y sencilla que nos permite evaluar la actividad biológica del lodo activo en su relación con la biomasa, el nivel de contaminación del agua residual, nitrificación y toxicidad; obteniendo así información importante para un funcionamiento óptimo del sistema.

El objetivo de este proyecto es caracterizar el proceso de depuración de los fangos activados mediante la obtención de constantes biocinéticas representativas del crecimiento y muerte de los fangos, degradación del sustrato y desnitrificación. Utilizando el modelo matemático ASM1 (Activated Sludge Model 1), se tendrán las herramientas necesarias para la obtención de las constantes biocinéticas.

### INTRODUCCIÓN

En aguas residuales, el uso de parámetros como la demanda química de oxígeno (DQO) y el de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) son parámetros clave de diseño. Sin embargo, la biodegradabilidad pueda llegar a ser un parámetro ampliamente variable y modificable. La estabilidad se relaciona con la actividad respirométrica, debido a que se basa en el consumo de oxígeno por parte de microorganismos que trabajan sobre un sustrato orgánico; la cual está encontrando crecientes aplicaciones en la determinación de la cinética de la biodegradación [1]. Tiene el objetivo de caracterizar los residuos y predecir su comportamiento durante su tratamiento, para que de esta forma se pueda identificar las características del residuo y las condiciones de los procesos biológicos que influyen en la calidad del producto final y en el impacto ambiental que se puede generar en el proceso.

Con la respirometría podemos medir e interpretar la velocidad de consumo de oxígeno (OUR) en condiciones experimentales bien definidas. La velocidad de respiración es la cantidad de oxígeno, por unidad de volumen y tiempo, que es consumido por los microorganismos. Esta velocidad de respiración está relacionada con dos procesos bioquímicos importantes que son el crecimiento de la biomasa y consumo de sustrato,

por lo que existe una fuerte relación entre la velocidad de respiración y la concentración de oxígeno disuelto (OD) en el lodo activado. [2]

La determinación de OUR se realiza en un sistema donde exista una fase líquida (con biomasa) y una fase gaseosa mezcladas, con una entrada y salida de cada fase, donde es posible medir la concentración de OD a diferentes tiempos. Una vez obtenidos los datos de la variación de las concentraciones de OD con respecto al tiempo, se procesan y grafican para obtener un respirograma, en el que se muestra la concentración de DBO biodegradable y la velocidad de respiración endógena.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

El respirómetro utilizado para esta prueba consta de un reactor de fangos aerobio, una cámara respirométrica, bomba de recirculación y un oxímetro conectado a un ordenador con un programa que se encarga de registrar todas las concentraciones de oxígeno cada 10 segundos durante un tiempo establecido por el usuario. Este programa fue diseñado en Labview y auto-genera archivos exportables.

El modelo matemático empleado para el tratamiento de datos es el modelo ASM1 (Activated Sludge Model 1), el cual describe la degradación de la materia orgánica (oxidación de carbono), nitrificación y desnitrificación en un proceso de lodos activados. Los cálculos matemáticos consisten en medir la concentración de OD en la fase líquida, donde el balance de masa del oxígeno en esta fase resulta en la siguiente ecuación. [3]

$$\frac{d(V_L S_o)}{dt} = Q_{in} S_{o,in} - Q_{sal} S_o + V_L K_{la} (S_o' - S_o) - V_L r_{O2}$$

Donde:

$S_o$	Concentración de oxígeno en la fase líquida
$S_o'$	Concentración de saturación del OD en la fase líquida
$S_{o,in}$	Concentración de OD en la fase líquida que entra al sistema
$K_{la}$	Coefficiente de transferencia de masa de oxígeno
$Q_{in}$	Flujo de líquido que entra al sistema
$Q_{sal}$	Flujo de líquido que sale del sistema
$r_{O2}$	Velocidad de respiración de la biomasa en el líquido
$V_L$	Volumen de la fase líquida

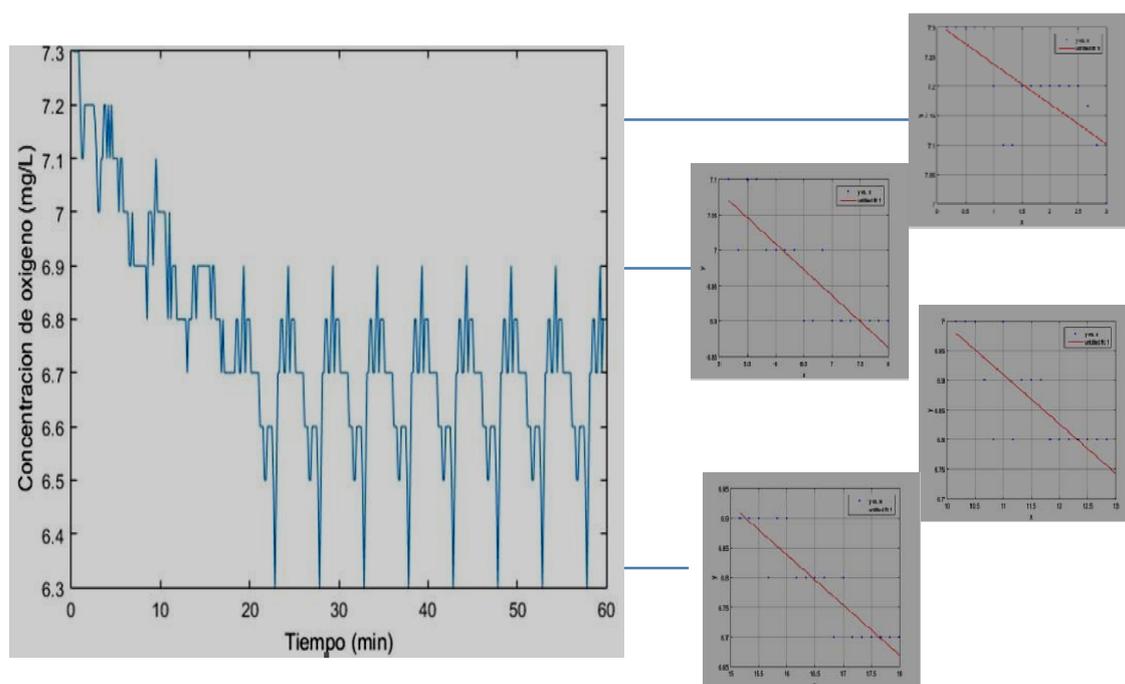
En esta práctica la ecuación se simplifica debido a que se utiliza un sistema sin flujo de líquido, ni transferencia de oxígeno. Por lo tanto, el balance de masa se reduce a la siguiente ecuación:

$$\frac{dS_o}{dt} = -r_{O2}$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con los datos obtenidos en las pruebas, se determinan las velocidades de consumo de oxígeno ( $r_{O2}$ ), para esto se calcula la pendiente de cada par con los datos de

oxígeno con respecto al tiempo (Figura 1). Se grafican todas las pendientes obtenidas para de esta forma obtener un respirograma, finalmente, con los datos obtenidos del mismo, se procede a calcular el área debajo de la curva, obteniéndose los valores necesarios para el cálculo de  $S_s$  y  $X_s$ . [4] Otros parámetros obtenidos en este estudio fueron el rendimiento heterotrófico ( $y_h$ ), rendimiento autótrofo ( $y_a$ ), tasa constante de crecimiento heterotrófico ( $\mu_h$ ), tasa máxima de crecimiento heterotrófico ( $\mu_{hmax}$ ), tasa máxima de crecimiento autótrofo ( $\mu_{amax}$ ), coeficiente de saturación del sustrato ( $k_s$ ), constante endógena ( $K_d$ ), Concentración de biomasa Autotrofa ( $X_a$ ), Tasa de nitrificación ( $R_n$ ), y Tasa global específica de consumo de amonio máxima (AUR). En la tabla 1, se pueden ver resumidos los valores experimentales obtenidos.



**Figura 1.** Evolución de la concentración de oxígeno disuelto

**Tabla 1.** Constantes biocinéticas obtenidas de la respirometría de fangos de una EDAR municipal

Constante	Valor experimental
<b>Y<sub>h</sub></b>	0.8
<b>Y<sub>a</sub></b>	0.2
<b>K<sub>s</sub> (mg /L)</b>	0.1
<b>μ<sub>hmax</sub> (1/h)</b>	0.1
<b>μ<sub>amax</sub> (1/h)</b>	14.8
<b>R<sub>n</sub> (mg/L·h)</b>	3.2
<b>AUR (mg/L·h)</b>	2.7
<b>X<sub>a</sub> (mg/L)</b>	72.0

## CONCLUSIONES

Todos los parámetros obtenidos en las pruebas de laboratorio con los fangos de la EDAR están dentro del rango de valores típicos en el proceso de depuración, la obtención de estos parámetros para caracterizar un fango activo nos ayuda a predecir la degradación que se tendrá en la planta de tratamiento para diferentes tipos de contaminantes que se puedan presentar. El uso de ensayos respirométricos en planta son mucho más factibles que otras mediciones debido a que los resultados se obtienen en el momento y muestran el estado actual de los fangos.

Es importante resaltar la herramienta informática y el software empleado en este caso para llevar a cabo este tipo de análisis y efectuar la determinación de parámetros biocinéticos de la degradación aeróbica de efluentes industriales.

Uno de los factores más limitantes para esta prueba fue la falta de tiempo para medir las constantes biocinéticas de la degradación de contaminantes emergentes con fangos activados, esto debido a que solo teníamos 3 semanas reales para realizar las pruebas y en estos tipos de experimentos los fangos no siempre se encuentran en un estado perfecto por lo cual se los tenía que cambiar cada 2 semanas.

## 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) y al Instituto de Salud Carlos III (Ministerio de Economía y Competitividad) por la financiación del proyecto "Presencia de contaminantes emergentes en agua fluvial y potable de la Comunidad de Madrid. Efectos ecotoxicológicos y para la salud" a través del programa FIS (Fondo de Investigaciones Sanitarias) (2012-2014).

## REFERENCIAS

- [1] Raquel Barrena a, Adriana Artola, Xavier Font a, Teresa Gea, Michele Pognani. Vsiir-Redisa, Barcelona (2013)
- [2] Miguel A. Rosa, José M. Peralta y Diego M. Bosco. Información Tecnológica Vol 21(3) 51-56 (2010) doi:10.1612/inf.tecnol.4373it.09
- [3] Pacheco V, Pavon T, Sanchez J, Mejia G. Estudios respirometricos como herramienta en el análisis del comportamiento de lodos activados. [http://web.uaemex.mx/Red\\_Ambientales/](http://web.uaemex.mx/Red_Ambientales/)
- [4] Nadal A. Estudio del estado del proceso de depuración de la EDAR de Cullera mediante técnicas de respirometría. Gandia TFC UPV (2010) <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/9164>

## **Modelado matemático y estudio experimental del comportamiento de una columna de adsorción mediante carbón activado granular, para la eliminación de tartrazina presente en una corriente de agua**

**M.E. Abastoflor<sup>(1)</sup>, T. Balderrama<sup>(1)</sup>, S.C. Cardona<sup>(2)</sup>**

*(1) Universidad Católica Boliviana "San Pablo" Av. 14 de Septiembre N° 4807, esq. calle 2, La Paz, Bolivia.*

*e-mail: me.abastoflor@acad.ucb.edu.bo e-mail: t.balderrama@acad.ucb.edu.bo*

*(2) 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**

Los procesos de adsorción son muy necesarios en la depuración de aguas, como tratamiento terciario y final, especialmente para remoción de compuestos orgánicos que persisten en solución después de tratamientos previos. Es necesario afinar el método y técnica de análisis del comportamiento y caracterización de los sistemas solución- carbón activado. Para ello se propone caracterizar experimentalmente y modelar una columna empacada de carbón activado granular, para la eliminación del colorante orgánico azoico tartrazina presente en una disolución acuosa.

### **INTRODUCCIÓN**

La adsorción es un proceso de transferencia de masa, en el cual moléculas o átomos de un compuesto presente en un fluido (adsorbato) quedan adheridos a una superficie sólida (adsorbente). Esto puede ocurrir mediante fuerzas intermoleculares de atracción (fisisorción, adsorción física o adsorción de van der Waals) o cuando existe una interacción química entre el adsorbato y el adsorbente, perdiendo el primero su identidad química (adsorción química, quimisorción o adsorción activada) [1-3]. Se utilizan procesos de adsorción para tratar aguas con niveles considerables de contaminantes orgánicos (dan mal olor/sabor, color, o crean espuma) [2-3].

El carbón activado es un adsorbente con alta porosidad y muy alta relación superficie-masa (600-1600 m<sup>2</sup>/g) [1]; su superficie contiene varios grupos funcionales orgánicos [3] que brindan características propias para la adsorción de compuestos polares, incluso en concentraciones muy bajas, convirtiéndolo en el adsorbente de tratamiento de aguas por excelencia [2]. En el tratamiento de agua se puede aplicar de dos formas: Carbón Activado en Polvo (PAC) y Carbón Activado Granular (GAC), aplicado generalmente en lechos empacados, en columnas de adsorción o en filtros de arena. La adsorción por columnas empacadas con GAC, tiene características de adsorción de adsorción física [4].

La tartrazina es un colorante utilizado en la industria alimenticia, siendo un compuesto inocuo y de muy baja toxicidad [5]. El poder colorante de la sustancia es muy potente, ya que muy bajas concentraciones proveen color a una solución.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Cinética y ajuste de isotermas de adsorción

Se agitaron disoluciones de tartrazina (Acid Yellow 23, COLOR-CENTER S.A.) con GAC (N° 3, Panreac) a diferentes velocidades, variando la relación masa de carbón/volumen de solución y concentración inicial de colorante en cada recipiente de ensayo. Se tomaron muestras de la disolución a diversos intervalos de tiempo, las cuales fueron analizadas en un espectrofotómetro (Helios Delta-VIS, Thermo Electron Corporation) en el rango visible de 421 nm, con el fin de determinar la cinética de adsorción. Se obtuvo también la concentración final, cuando no se apreciaban cambios considerables de absorbancia, correspondiente a la situación de equilibrio, con el fin de establecer si el comportamiento corresponde a la isoterma de adsorción de Langmuir (ec.1) o de Freundlich (ec.2), siguiendo sus correspondientes ecuaciones:

$$q_e = (q_m \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e) \quad [1] \quad \text{y} \quad q_e = K \cdot C_e^n \quad [2]$$

Donde:  $q_m$ ,  $b$ ,  $K$  y  $n$  son parámetros propios de las isotermas correspondientes.  $C_e$  es la concentración de equilibrio para un  $q_e$  de equilibrio dado. Se define  $q$  como la relación de masa de colorante adsorbida,  $m_{color}$ , dividida entre la masa de carbón activado utilizada en los ensayos,  $w$ , así como también la relación hallada en bibliografía [3] (ec.3).

$$q = \frac{m_{color}}{w} = \frac{V_L}{w} \cdot (C_0 - C) \quad [3]$$

### Pruebas en columnas de GAC



**Figura 3.** Sistema de adsorción montado con bomba peristáltica y flujo descendente de solución

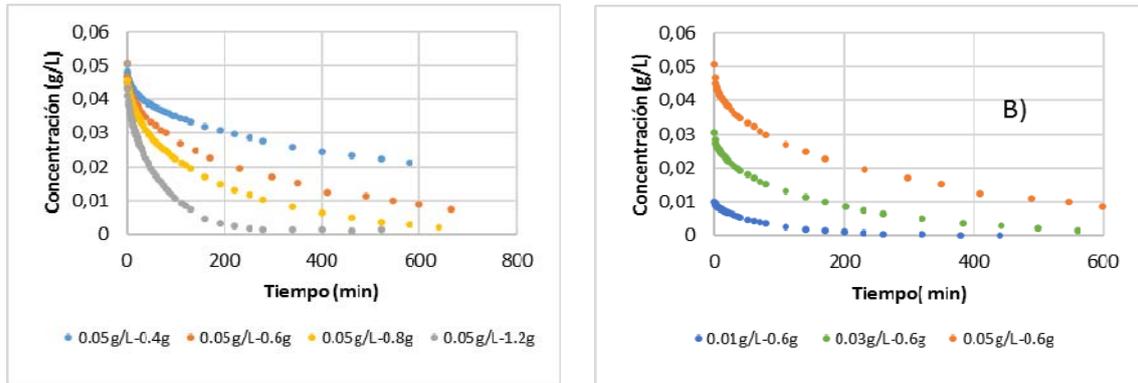
La Figura 1 muestra el sistema montado para realizar pruebas en distintas columnas. Se estudiaron varias configuraciones, variando factores como concentración de la disolución de entrada, masa de carbón (altura de la columna) y caudal de disolución. Posteriormente, se tomaron muestras a la salida de la columna a diferentes intervalos de tiempo con el fin de obtener datos que representen la curva de quiebre, la cual indica el intervalo en el que el carbón dentro de la columna tiende a saturarse rápidamente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Experimentos Cinéticos

Se observan los datos obtenidos de las pruebas cinéticas en la Figura 2A, en las cuales se mantuvo constante el volumen de disolución ( $V_L=0.2$  L) y la concentración inicial ( $C_0=0.05$  g/L), variando únicamente la masa de carbón ( $w$ ). Se aprecia una bajada brusca de concentración en la muestra correspondiente a 1.2 g de carbón. De manera contraria, en la relación con menor carbón observamos que la disminución de concentración es más lenta. Por lo tanto, de este experimento concluimos que a mayor masa de carbón más rápida la adsorción. En la Figura 2B se mantuvo el volumen de

muestra (0.2 L) y la masa de carbón (0.6 g) constante, de esta manera se puede analizar el efecto del cambio de concentración inicial en el proceso de adsorción. Observamos que, si bien cada experimento inicia en una concentración diferente, la cantidad de colorante adsorbida a través del tiempo es similar en todos los casos, siguiendo una misma tendencia. En los experimentos cinéticos se pudo evidenciar el gran poder de adsorción del GAC, ya que, como se muestra en ambos gráficos, el colorante es adsorbido casi en su totalidad.

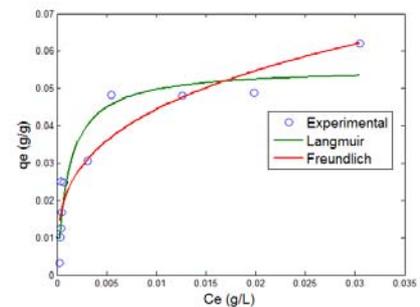


**Figura 2.** A) Comportamiento cinético en base a las distintas relaciones  $w/V_L$  con  $C_0$  fijo, B) Comportamiento cinético en base a  $C_0$  variable con  $w/V_L$  fijo

Se comprobó que la velocidad de agitación ( $N$ ), como indica la bibliografía [2], a partir de 350 rpm no influye sobre los experimentos.

### Experimentos de Equilibrio

En el estudio del equilibrio, se observa que es necesario alrededor de cuatro semanas de agitación del sistema carbón-solución para obtener datos de  $q_e$  y  $C_e$ ; para ello se ensayaron diversas relaciones  $w/V_L$  a distintas  $C_0$ . La Figura 3 recopila los datos experimentales de equilibrio ajustados tanto a la isoterma de Langmuir como de Freundlich. Según la bibliografía [3], para adsorción con carbón activado sería la ecuación de Freundlich la que representaría los datos experimentales de manera más exacta ( $K=0.18$ ,  $n=0.30$ ).



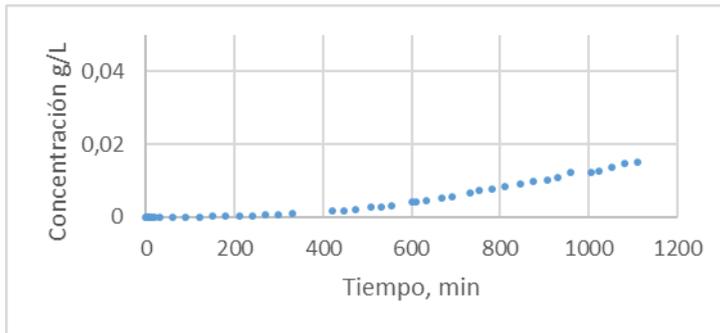
**Figura 3.** Ajuste de datos a las isothermas de Langmuir y Freundlich

### Modelado cinético

Los datos experimentales temporales obtenidos han sido ajustados a diversos modelos cinéticos, siendo el siguiente modelo de primer orden el que mejores resultados ha proporcionado [4], donde  $K_1$  es el parámetro ajustable y  $q_{eq}$  es el término fijo que se ha calculado de acuerdo a la isoterma de Freundlich:

$$\frac{dq}{dt} = K_1 \cdot (q_{eq} - q)$$

### Comportamiento de columnas empacadas de GAC



En los trabajos experimentales sobre la columna empacada de GAC con una masa de carbón de 35.3 g y concentración de solución de entrada de 0.047 g/L, se evidenció el inicio de la curva de quiebre, según puede observarse en la Figura 4.

**Figura 4.** Curva de quiebre

### CONCLUSIONES

Se comprueba la variabilidad del comportamiento cinético de los sistemas en estudio en el cambio de relaciones  $w/V_L$ , así como al variar la concentración inicial de tartrazina. Es posible construir isotermas del equilibrio de adsorción con datos experimentales a partir de relaciones  $w/V_L$  donde  $w$  es relativamente pequeña frente a  $V_L$ . En este caso, la isoterma que se ha considerado es la de Freundlich. Fue posible también hallar modelos cinéticos para los datos obtenidos. Finalmente, se obtuvo la curva de quiebre en el experimento con la columna empacada de GAC.

### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad Católica Boliviana "San Pablo" por el financiamiento parcial de la Maestría de Investigación en Tecnología del Agua.

### REFERENCIAS

- [1] L. Theodore and F. Ricci, Mass Transfer Operations for the Practicing Engineer, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2010.
- [2] D. O. Cooney, Adsorption Design For Wastewater Treatment, Boca Raton: Lewis Publishers, 1999.
- [3] M. Fombuena and A. Valentin, Sevilla: Aguapedia, Universidad de Sevilla, 2010.
- [4] E. Worch, Adsorption Technology in Water Treatment, Göttingen: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2012.
- [5] M. O. Elhkim, F. Héraud, N. Bemrah, F. Gauchard, T. Lorino, C. Lambré, J. M. Frémy and J.-M. Poul, "New considerations regarding the risk assessment on Tartrazine. An update toxicological assessment, intolerance reactions and maximum theoretical daily intake in France.," *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 47, pp. 308-316, 2007.
- [6] L. Theodore and F. Ricci, Mass Transfer Operations for the Practicing Engineer, Nueva Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2010.

## Aceite de linaza y derivados de colofonia como aditivos naturales del PVC

**M.P.Arrieta<sup>(1,2)</sup>, M.D. Samper-Madrigal<sup>(1)</sup>, M. Jiménez-López<sup>(2)</sup>, J.López-Martínez<sup>(1)</sup>**

*(1) Instituto de Tecnología de Materiales. Universitat Politècnica de València, Alcoy (Alicante)  
e-mail: masammad@upvnet.upv.es; majilo4@epsa.upv.es; jlopezm@mcm.upv.es*

*(2) Instituto de Ciencia y Tecnología de Polimeros (ICTP-CSIC), Madrid  
e-mail: marrieta@ictp.csic.es*

### RESUMEN

En este trabajo se propone el uso de una resina derivada de la colofonia, goma de éster de trietilenglicol (TEGR), como agente natural para aumentar la viscosidad del PVC plastificado con aceite de linaza (PVC-ELO). El proceso de curado se ha optimizado y se obtuvieron varios plastisoles. Se determinó la variación de la viscosidad de los plastisoles debida a la presencia de TEGR y ELO. Asimismo, se estudio el efecto de la adición de ambos aditivos naturales a la matriz de PVC evaluando sus propiedades estructurales, térmicas y mecánicas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y ensayo de tracción, respectivamente.

### INTRODUCCIÓN

El cloruro de polivinilo (PVC) es uno de los termoplásticos más producidos y consumidos, con gran variedad de aplicaciones tanto en su forma rígida, como en su forma flexible, gracias a la incorporación de plastificantes (ej: tuberías, aislamiento de cables, envases y recubrimientos de suelos). Para obtener un material plástico con propiedades deseadas el PVC ha sido tradicionalmente plastificado con plastificantes basados en ftalatos, pero actualmente la legislación limita su uso en algunas aplicaciones. Por lo tanto, existe una tendencia a reemplazar los plastificantes basados en ftalatos por plastificantes de origen natural [1,2]. Los materiales provenientes de recursos naturales renovables, como los aceites vegetales y los derivados de pinos, han cobrado especial interés en la industria del procesado de plásticos. El aceite de linaza epoxidado (ELO) es un aceite vegetal, derivado de la semilla de la planta del lino que se utiliza ampliamente como plastificante y / o estabilizante para formulaciones de PVC [3]. Las resinas naturales procedentes de secreciones endurecidas de árboles vivos, extraídas de la savia bien por exudación natural o provocada artificialmente por incisión en su corteza, representan subproductos de elevado interés para la industria en aplicaciones como pintura, barnices, adhesivos y recubrimiento. En este trabajo se utilizó ELO como plastificante del PVC y un derivado de colofonia, goma de éster de trietilenglicol (TEGR), para aumentar la viscosidad natural del PVC plastificado (PVC-ELO). Las formulaciones de plastisoles obtenidas se caracterizaron completamente.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Preparación de las muestras

Se prepararon plastisoles mezclando la resina de PVC (Lacovyl PB 1172 H) en una cubeta mezcladora a temperatura ambiente con 50 phr de ELO, TEGR o una mezcla de ELO y TEGR (United Resins) (Tabla 1). A continuación se realizó un proceso de desaireado durante 1 h, seguido de un curado (200 °C 12 min).

**Tabla 1.** Diferentes formulaciones de plastisoles y sus propiedades mecánicas

Formulaciones	Materiales			Propiedades mecánicas		
	PVC (phr)	ELO (phr)	TEGR (phr)	E (MPa)	TS (MPa)	ε (%)
<b>PVC-ELO50</b>	100	50	-	48 ± 4	16 ± 2	440 ± 16
<b>PVC-ELO40-TEGR10</b>	100	40	10	490 ± 80	18 ± 1	300 ± 20
<b>PVC-ELO30-TEGR20</b>	100	30	20	720 ± 80	19 ± 1	220 ± 20
<b>PVC-ELO20-TEGR30</b>	100	20	30	740 ± 100	20 ± 1	270 ± 6
<b>PVC-ELO10-TEGR40</b>	100	10	40	1320 ± 230	25 ± 1	70 ± 10
<b>PVC-TEGR50</b>	100	-	50	2480 ± 200	23 ± 3	11 ± 4

### Caracterización de los plastisoles

#### Ensayo colorimétrico

El estudio colorimétrico se realizó con un colorímetro visible COLORFLEX-DIFF2 45°/0° HunterLab (Hunter Associates Laboratory, Inc.) y se evaluaron los parámetros L\*, a\* y b\* del espacio colorimétrico CIELab para obtener la diferencia de color ( $\Delta E_{CIE}^*$ ) existente entre las muestras que contienen TEGR, respecto a la muestra de PVC-ELO50 mediante la Ecuación 1. La Figura 1 muestra la apariencia visual de los plastisoles y los resultados de diferencia de color.

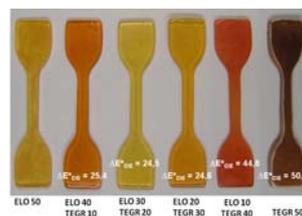
$$\Delta E_{CIE}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

#### Ensayo de tracción

Las propiedades mecánicas se estudiaron con una máquina de ensayos universales Instron Modelo 3344 (Fareham Hants) equipada con una célula de carga de 5 kN, a una velocidad de elongación de 25 mm min<sup>-1</sup>. Los parámetros obtenidos han sido el módulo de Young (E), la resistencia a la tracción (TS), así como también la elongación a la rotura (ε), y se encuentran en la Tabla 1.

#### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las superficies de fractura se observaron con un microscopio electrónica de barrido Phenom (FEI Company) con una aceleración electrónica de 10kV. Las muestras fueron previamente cubiertas con una fina capa de oro, con la finalidad de hacerlas conductoras. Las micrografías obtenidas en el presente estudio se muestran en la Figura 2.



**Figura 1.** Apariencia visual de las formulaciones de plastisol y la diferencia de color con respecto a PVC-ELO50.

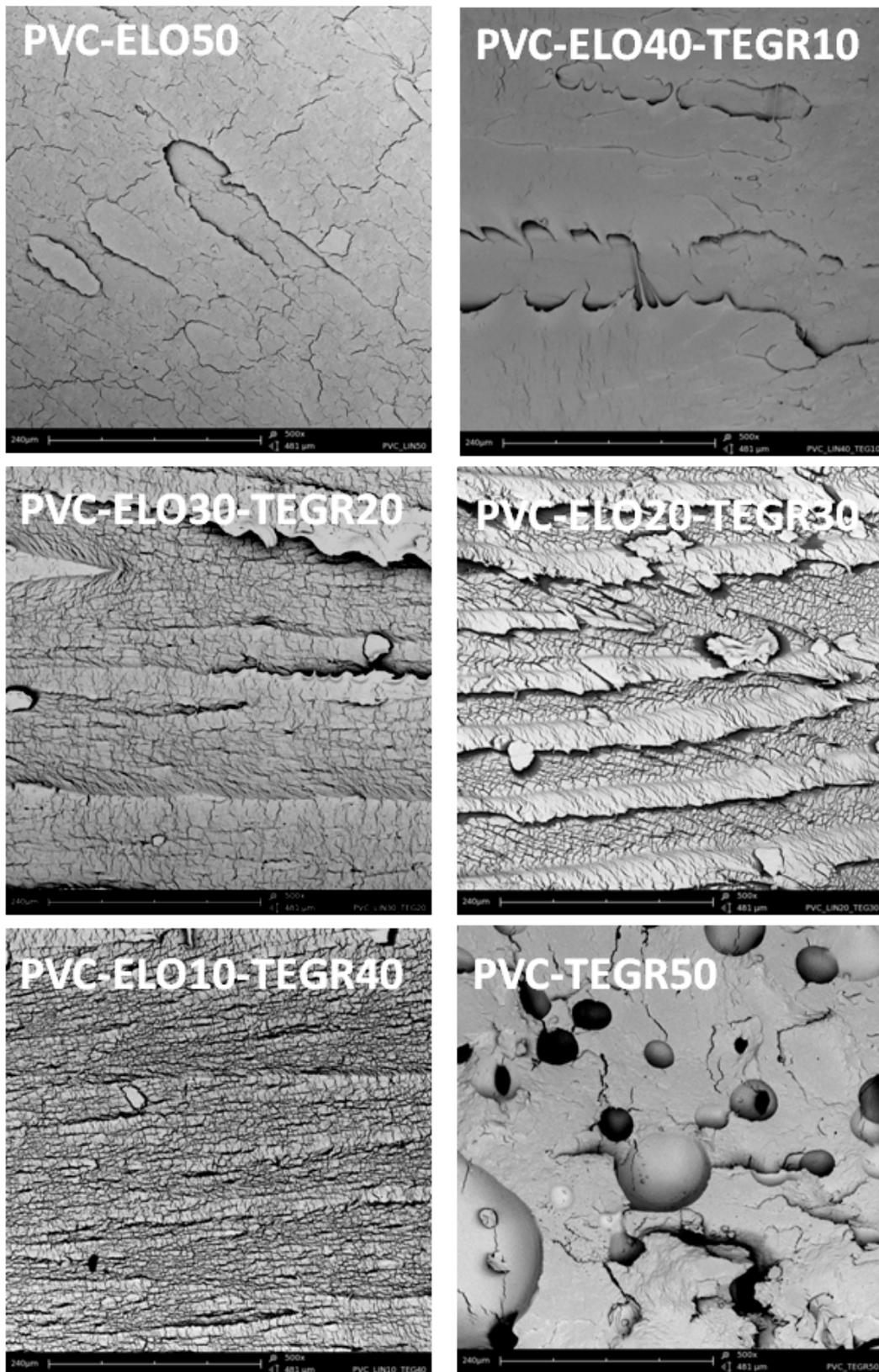


Figura 2. Micrografía SEM de los plastisoles (500 x)

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La adición de TEGR genera una disminución de  $L^*$  y un aumento de  $a^*$ , indicando una reducción de la luminosidad y un incremento de la tonalidad rojiza, respectivamente. Por lo tanto, a mayor concentración de TEGR mayor diferencia de color.

Los resultados del ensayo de tracción expresados en la Tabla 1, muestra que ELO aumentó la elongación a la rotura haciendo los materiales más flexibles. Mientras que TEGR aumentó el módulo elástico de Young y la resistencia a la tracción de los plastisoles generando materiales más rígidos. Así, la cantidad máxima de TEGR en el plastisol (PVC-TEGR50) le proporciona a la muestra el máximo valor de módulo y por tanto de rigidez.

En la Figura 2 se muestran las micrografías de la superficie de fractura de los plastisoles después del ensayo de tracción, obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Todas las formulaciones plastificadas con ELO mostraron una superficie homogénea sin separación de fases ni formación de aglomerados, lo que indica una correcta incorporación del plastificante a la matriz polimérica durante el mezclado. Sin embargo, al aumentar la cantidad de TEGR va disminuyendo el aspecto plástico y aumentando la fragilidad del material. La elevada viscosidad del TEGR no ha permitido formar una mezcla homogénea entre la resina de PVC y TEGR, en ausencia de ELO, y después del curado han quedado pequeñas oclusiones de aire en el interior de la muestra PVC-TEGR50, haciendo de esta proporción la más frágil de todas.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron plastisoles transparentes y homogéneos usando una combinación de dos aditivos naturales, ELO y TEGR. TEGR genera una tonalidad rojiza y disminuye la transparencia del PVC-plastificado. Se ha comprobado que la presencia ELO es necesaria para conseguir incorporar TEGR a la matriz polimérica de PVC. ELO aumentó la flexibilidad de los materiales mientras que TEGR aumenta la resistencia a la tracción y el módulo elástico de Young. Las proporciones de ambos aditivos naturales pueden variarse dependiendo de las propiedades mecánicas requeridas en la aplicación final.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a United Resins (Portugal) que han proporcionado amablemente el aditivo TEGR. Marina P. Arrieta agradece al MINECO por el contrato Juan de la Cierva-Formación (FJCI-2014-20630).

## REFERENCIAS

- [1] Fenollar O., García-Sanoguera D., Sanchez-Nacher L., Boronat T., López J., Balart R.. Poly-Plastic Tech Eng. 52, 761 (2013).
- [2] Fenollar O., Garcia-Sanoguera D. Sanchez-Nacher L., Lopez J., Balart R. J. Mater. Sci. 45, 4406 (2010).
- [3] Samper M.D., Petrucci R.; Sánchez-Nacher L., Balart R., Kenny J.M. Composites. Compos. Pt. B-Eng. 71, 203 (2015).

## Algoritmo heurístico para la planificación operativa del transporte de aprovisionamiento mediante camión completo.

Manuel Díaz-Madroño<sup>(1)</sup> y Pedro J. Ramiro<sup>(2)</sup>

(1) *Universitat Politècnica de Valencia, Centro de Investigación Gestión e Ingeniería de Producción (CIGIP) e-mail: fcodiana@cigip.upv.es*

(2) *Universitat Politècnica de Valencia, Departamento de Organización de Empresas e-mail: pedrazaf@upvnet.upv.es*

### RESUMEN

En este trabajo se propone un algoritmo heurístico en dos fases para resolver la problemática de la planificación del transporte a nivel operativo en una cadena de suministro descrito en Díaz-Madroño et al. [1]. El algoritmo propuesto permite la minimización del número de camiones utilizados y del inventario total generado a lo largo del horizonte de planificación. En la primera fase, el algoritmo heurístico calcula las cantidades a pedir de cada producto para cumplir las restricciones de demanda mediante un algoritmo *greedy*. En la segunda fase, se calcula la distribución de las cantidades a pedir en los vehículos disponibles para generar el mínimo inventario posible, respetando las restricciones asociadas a las capacidades de transporte mediante un algoritmo GRASP. El algoritmo propuesto se valida con datos pertenecientes a una cadena de suministro real perteneciente al sector del automóvil. Por último, los resultados obtenidos muestran la mejora aportada por el algoritmo propuesto respecto al procedimiento manual para la toma de decisiones empleado en la cadena de suministro de estudio y respecto al modelo de programación matemática *fuzzy* propuesto en [1] respecto al tiempo de computación necesario.

### INTRODUCCIÓN

La gestión de la cadena de suministro (CS) implica la planificación y la gestión de los flujos financieros y de materiales en una red formada por fabricantes, distribuidores, proveedores y clientes con el objetivo de reducir los costes operativos y mejorar el servicio al cliente [2]. Según Caputo et al. [3], las estrategias logísticas, y en particular las decisiones asociadas al transporte, pueden considerarse como uno de los factores principales para incrementar la efectividad de una CS. Asimismo, los procesos de transporte son partes esenciales de la misma, pues posibilitan el flujo de materiales que conectan una empresa con sus proveedores y con sus clientes [4]. De este modo, la optimización de redes logísticas posibilita la reducción de los costes de transporte y de almacenamiento y un mayor nivel de satisfacción del cliente [2,5]. En este trabajo, se propone un algoritmo heurístico en dos fases para la planificación operativa del transporte en una CS real correspondiente a la industria del automóvil, según el modelo de programación matemática *fuzzy* propuesto en Díaz-Madroño et al. [1]. Asimismo, se comparan los resultados obtenidos por el algoritmo propuesto respecto del modelo de programación matemática *fuzzy* y el procedimiento manual utilizado en la CS analizada.

## DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El problema abordado en este trabajo es el problema de planificación operativa del transporte de aprovisionamiento en la CS (POTACS), tratado por Díaz-Madroñero et al. [1] mediante enfoques de programación *fuzzy* multiobjetivo. El problema POTACS considerado corresponde a una CS perteneciente al sector del automóvil, compuesta por un fabricante o ensamblador y un proveedor de primer nivel (*first-tier*). El proceso de toma de decisiones relativas a la planificación operativa del transporte en la CS considerada en Díaz-Madroñero et al. [1], se realiza mediante un procedimiento manual soportado por una hoja de cálculo, a partir de la cual el personal del proveedor de primer nivel encargado del aprovisionamiento calcula las necesidades netas de materiales a corto plazo para satisfacer la demanda del ensamblador, minimizar los inventarios y mejorar la utilización de los recursos de transporte, sin incurrir en retrasos. Los productos considerados en este problema corresponden a los materiales que componen la tapicería de los asientos fabricados. Con la finalidad de mejorar los resultados obtenidos por el procedimiento manual empleado, Díaz-Madroñero et al. [1] proponen un modelo de programación matemática *fuzzy* multiobjetivo, para la resolución de problemas POTACS a nivel operativo, con objetivos y datos difusos asociados a los niveles de capacidad de transporte.

### Algoritmo heurístico en dos fases: POTACS-HEU

Existen dos tipos de decisiones a tomar asociadas al problema POTACS: decisiones relativas al aprovisionamiento y decisiones relativas a la adecuación de los productos a pedir en los vehículos disponibles para su transporte. Así pues, el algoritmo heurístico propuesto, denominado POTACS-HEU, se compone de una fase correspondiente al aprovisionamiento y de una fase de ajuste de los recursos de transporte. La etapa correspondiente al aprovisionamiento determina las cantidades a pedir de cada producto para cumplir las restricciones asociadas a la demanda mediante un algoritmo *greedy*. Por otro lado, la etapa de ajuste realiza una distribución de los productos a pedir con la finalidad de aumentar la utilización de la capacidad de los vehículos disponibles y generar el mínimo inventario posible a lo largo del horizonte de planificación. Esta problemática se formula como un problema de tipo *cutting-stock* [6,7,8] y se resuelve mediante un procedimiento metaheurístico de búsqueda voraz adaptativa y aleatoria (GRASP, por sus siglas en inglés).

### Fase de aprovisionamiento

En la primera fase del algoritmo POTACS-HEU, se determinan las cantidades a pedir de cada producto, respetando las agrupaciones asociadas a los mismos, con la finalidad de cumplir las restricciones asociadas al cumplimiento de la demanda, sin considerar las limitaciones impuestas por las ecuaciones (6) (7) y (8) del modelo de programación matemática. Para ello, se define una matriz de cantidades a pedir por producto y periodo, en la que las columnas corresponden a cada uno de los periodos del horizonte de planificación y las filas se asocian a cada uno de los productos.

```

Función Aprovisionamiento (num_Productos, num_Periodos)
  para Período = 0 hasta num_Periodos hacer
    para Producto = 0 hasta num_Productos hacer
      satisfacerDemandaProducto(Producto, Período)
    fin para
  fin para
fin Aprovisionamiento

```

Figura 1. Pseudocódigo de la fase de aprovisionamiento

### Fase de ajuste a los recursos de transporte

Una vez determinadas las cantidades a pedir de cada producto, necesarias para satisfacer las restricciones de demanda, la segunda fase del algoritmo POTACS-HEU

consiste en introducir las restricciones asociadas al transporte, según las ecuaciones (6) (7) y (8). De este modo, las cantidades a pedir de cada grupo de productos se ajustan a las capacidades mínimas y máximas de los vehículos disponibles. Para ello, se opta por desplazar de uno en uno lotes de pedido de grupos de un periodo al inmediato anterior, en caso de que no se haya alcanzado la capacidad mínima a cubrir del camión en dicho periodo. Esta problemática se formula como un problema de tipo *cutting-stock* unidimensional y se resuelve mediante un algoritmo GRASP. Para ello, en primer lugar, se calculan las capacidades mínimas y máximas disponibles por vehículo, en función de las cuales se completa el llenado de cada camión. Asimismo, se plantea el problema *cutting-stock* asignando a cada grupo un coste y una longitud, correspondientes al incremento de inventario asociado de un lote de ese grupo y al número de contenedores necesarios para su transporte, respectivamente. Posteriormente, a cada grupo se le asigna un peso, relacionado inversamente con la suma de su coste y la diferencia entre la capacidad ocupada del camión y la capacidad mínima a llenar. El algoritmo GRASP, selecciona aleatoriamente los grupos a añadir, desde el periodo posterior, en función de estos pesos.

```

función ajuste_cutting_stock (Periodo)
  calcular capacidad_minima y capacidad_maxima a llenar
  para grupo=0 hasta num_grupos hacer
    calcular coste(grupo)=incrementoInventario(grupo, 1)
    i=0
    mientras ajuste_cutting_stock no sea factible ó
      i<=Max_iteraciones hacer
        calcular peso(grupo)
        seleccionar grupo aleatoriamente según peso
        añadir grupo seleccionado
        i=i+1
    fin mientras
  fin para
fin ajuste_cutting_stock

```

Figura 2. Pseudocódigo de la fase de ajuste a recursos de transporte

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El algoritmo heurístico propuesto ha sido evaluado con datos relativos a una cadena de suministro real del sector del automóvil compuesta por un proveedor de primer nivel encargado de la fabricación de asientos y por un ensamblador de automóviles. Asimismo, se realiza una comparación de los resultados obtenidos respecto al modelo de programación matemática *fuzzy* y el procedimiento manual utilizado en la CS de estudio. Los resultados obtenidos tanto por el algoritmo POTACS-HEU como por el modelo de programación matemática igualan el número de camiones pero consiguen obtener unos valores inferiores de inventario generado a lo largo del horizonte de planificación respecto al procedimiento manual. Asimismo, el valor de ocupación media obtenido por el algoritmo POTACS-HEU es superior al obtenido por el procedimiento manual empleado en la CS de estudio e inferior en el modelo de programación matemática. Por otro lado, el algoritmo POTACS-HEU logra una solución mejor, en términos de inventario generado y de tiempo de CPU utilizado, que el modelo de programación matemática ejecutado con un gap admisible del 1% que se detiene antes de llegar a este límite tras 1500 segundos de ejecución. A partir de los resultados mostrados puede concluirse que el algoritmo POTACS-HEU mejora los resultados obtenidos por el procedimiento manual empleado en la CS de estudio, y que reduce notablemente el tiempo de cómputo necesario respecto el modelo de programación matemática para obtener resultados idénticos en el número de camiones empleados, aunque peores en el inventario generado. Por lo tanto, el algoritmo POTACS-HEU puede considerarse como una herramienta adecuada para abordar el problema tratado en este trabajo.

Tabla 1. Comparación de resultados

Ítem	Procedimiento manual	POTACS-HEU	Modelo programación matemática lim gap=1%
Camiones (z1)	7	7	7
Inventario (z2)	63.865 unidades	56.024 unidades	59.612 unidades
Ocupación de vehículos	86,71 contenedores	87,28 contenedores	86,57 contenedores
TCPU (s)	no aplicable	0,4	1500

## CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolla un algoritmo heurístico en dos fases (POTACS-HEU) como herramienta para la toma de decisiones relativas a la planificación operativa del transporte en una CS del sector del automóvil. Los objetivos del algoritmo propuesto son la minimización del número de camiones empleados y del inventario total generado a lo largo del horizonte de planificación. El algoritmo heurístico consta de una primera fase de aprovisionamiento, basada en un algoritmo *greedy*, correspondiente a la determinación de las cantidades a pedir de cada producto para cumplir las restricciones asociadas a la demanda. La segunda fase del algoritmo distribuye los productos a pedir en los vehículos en función de las restricciones asociadas a la capacidad disponible de los mismos, generando el mínimo inventario posible a lo largo del horizonte de planificación. Esta fase se basa en la solución de un problema tipo *cutting-stock* mediante un algoritmo GRASP. Los resultados obtenidos muestran como el algoritmo POTACS-HEU mejora los resultados relativos a inventario generado y ocupación media de los camiones obtenidos por el procedimiento manual empleado en la CS descrita. Asimismo, mejora significativamente el tiempo de cómputo necesario respecto a las ejecuciones del modelo de programación matemática *fuzzy* multiobjetivo, mejorando en una de ellas el inventario total generado.

## REFERENCIAS

- [1] Díaz-Madroño, M., Peidro, D., y Mula, J. A fuzzy optimization approach for procurement transport operational planning in an automobile supply chain. *Applied Mathematical Modelling*, 38(23), 5705-5725 (2014).
- [2] Lummus, R.R., Krumwiede, D.W. y Vokurka, R.J. The relationship of logistics to supply chain management: developing a common industry definition. *Industrial Management & Data Systems*, 101(8), 426 - 432.1999 (2001).
- [3] Caputo, A.C., Pelagagge, P.M. y Scacchia, F. Integrating transport systems in supply chain management software tools. *Industrial Management & Data Systems*, 103(7), 503-515 (2003).
- [4] Fleischmann, B. Distribution and Transport Planning. En *Supply Chain Management and Advanced Planning*. Springer, 231-246 (2005)
- [5] Stank, T.P. y Goldsby, T.J. A framework for transportation decision making in an integrated supply chain. *Supply Chain Management: An International Journal*, 5(2), 71-78 (2000).
- [6] Gilmore, P.C. y Gomory, R.E., 1961. A Linear Programming Approach to the Cutting Stock Problem-Part. *Operations Research*, 9, 849-859 (1961).
- [7] Gilmore, P.C. y Gomory, R.E., 1963. A Linear Programming Approach to the Cutting Stock Problem-Part II. *Operations Research*, 11(6), 863-888 (1963).
- [8] Ben Amor, H. y Valério de Carvalho, J., 2005. Cutting Stock Problems. En *Column Generation*, Springer US, 131-161 (2005).

---

## **LISTADO DE PARTICIPANTES**

---

<u>Listado de autores</u>	<u>Páginas</u>
Abastoflor, M.E.	287
Abreu, H.	219
Alave, N.	173
Alvizuri-Tintaya, P.A.	77
Amat, A.M.	93
Angulo Reyes, M.R.	129
Arnal, J.M.	161 165
Arques, A.	93
Arrieta, M.P.	291
Arteaga, M.	117
Balart, J.F.	33 49 53
Balart, R.	45 189
Balderrama, T.	287
Barrigon Morillas, J.M.	133
Bernabeu, L.	259
Bernabeu, P.	105 145
Bertomeu, D.	247
Boix, M.	85
Bonastre, J.	21 203
Bonet-Aracil, M.	231 239
Boronat, J.	101
Boronat, T.	53 177
Bou-Belda, E.	231 235 239 243
Camacho-García, A.	105 145
Cantó, B.	25 29
Cantó, R.	29
Capablanca, L.	207 211 219
Capó, J.	259
Carbonell-Verdú, A.	33 37 41 45 251
Cardona, S.C.	287
Carlos, S.	97
Cases, F.	21 203
Chorro, E.	3
Coll, C.	25
Copa-Almazán, I.	169
Cordobés, P.	247
Crespo Amorós, J.E.	81 133 137 193
De la Torre, L.A.	283
Del Rio, A.I.	203
Diaz, P.	185 231 239 243
Díaz-Madroño, M.	298
Dirlik, D.	235
Doménech, A.	93

<b><u>Listado de autores</u></b>	<b><u>Páginas</u></b>
Domici, F.	251
Domingo, M.	141 223 267 271
Espinoza, M.	173
Esquerdo, T.V.	61 223
Fanjul, L.	73
Fenollar, D.	109 113
Fenollar, O.	45 49 177 275
Ferrandiz, M.	207 211 219
Ferri, J.M.	37 49 177 279
Fombuena, V.	37 41 181
Fontoba Ferrandiz, J.	137
Franco, E.	207 211 219
Gabriel Segura, J.	21
Gadea, J.M.	21 89
Gallego, S.	215
García-Ballesteros, S.	93
García-Díaz, J.C.	149
García-Fayos, B.	161 165
García-García, D.	41 49 181 273
García-Sanoguera, D.	37 273
Garvizu, V.C.	161
Genís, M.S.	263
Gilabert, E.	3
Gilabert, M.	255
Giménez-Morera, J.	259
Ginestar, D.	65 97
Gisbert-Payá, J.	239
Gisbert-Pérez, G.	141 223 267 271
Gomez de Barreda, D.	65
Gomez, J.L.	219
Gomez, O.	3
Gutierrez, P.A.	283
Hinojosa, B.	243
Jiménez-López, J.	291
Jordán, J.	17 69
Jordá-Vilaplana, A.	33 53 177
Juarez, D.	109 113 189
Juliá, E.	21 133
Lidón, A.	65
Limiñana, P	45 53 181
Llinares Berenguer, J.	185
Llinares, R.	105 145
Lo Iacono-Ferreira, V.G.	77 169

<u>Listado de autores</u>	<u>Páginas</u>							
López, J.L	21							
López-Martínez, J.	247	251	291					
López-Pérez, M.F.	129	157	283					
Lora-García, J.	117	121	125					
Luna, R.	141	223	267	271				
Macías-García, A.	85							
Maderuelo, R.	133							
Martínez-Muntó, R.	239							
Martínez-Verdú, F.M.	3							
Martorell, S.	97							
Masiá, J.	255	275						
Mengual, A.	189							
Meseguer, M.D.	197							
Micó, P.	61	81	255					
Micó-Vicent, B.	3	17	69	275				
Millán, C.	141	223	267	271				
Mira, E.	207	211	219					
Miró i Martínez, P.	185							
Miró J.	145							
Moldovan, S.	207	211	216					
Molina, J.	203							
Monllor, P.	235							
Montanés, N.	37	41	53	177				
Montava, I.	235	243						
Montava-Colomina, F.R.	69							
Monzó, M.R.	33							
Nadal Gisbert, A.V.	61	81	85	89	133	137	193	215 227
Navarro, M.D.	197							
Oller-Cruz, O.J.	77							
Oporto, E.S.	117							
Ortiz, A.A.	247							
Orts, F.	203							
Paralela, J.	193							
Parres, F.	85	133	137	193				
Pedregal, A.	165							
Perales, E.	3							
Pereira-Peláez, D.	121							
Pérez, P.	105							
Pérez-Pérez, L.M.	133							
Peydro, M.A.	85							
Picó, J.F.	13							
Pinaya, N.I.	117							
Pincheti	219							

<u>Listado de autores</u>	<u>Páginas</u>
Pla, R.	17
Poler, R.	153
Puchades, C.	223
Quisque Ticona, L.H.	125
Ramiro, P.J.	298
Ramis Claver, E.	89
Rego, A.	219
Reig, M.J.	17
Ríos, N.	157
Rodriguez, T.	219
Romero-Vivó, S.	25
Ruíz-Calleja, T.	231
Samper, M.D.	41 49 181 247 251 279 291
Sánchez Caballero, S.	17
Sánchez, A.I.	197
Sánchez, E.	25
Sánchez-Nácher, L.	33
Sanchis, R.	152
Santonja, C.	141 223 267 271
Santos-Juanes, L.	173
Satorre, M.A.	141 223 267 271
Segui, V.J.	17
Segura Alcaraz, J.G.	81
Sempere-Ripoll, S.	57
Sousa, M.R.S.	121 125
Tormo, F.J.	275
Torregrosa-López, J.I.	77 169
Trull, O.	149
Tur-Viñes, V.	109 113
Urbano, A.M.	29
Valdez-Vega, A.	121
Vallada, E.	73
Valor, A.	117 129
Velasquez, M.	173
Vercher, R.	93 101
Vilaplana, R.	215
Villa, F.	73
Villena-Martinez, E.M.	169
Viqueira, V.	3
Zamorano Cantó, M.	81
Zegarra, S.	173
Zornoza, M.	45 181 279