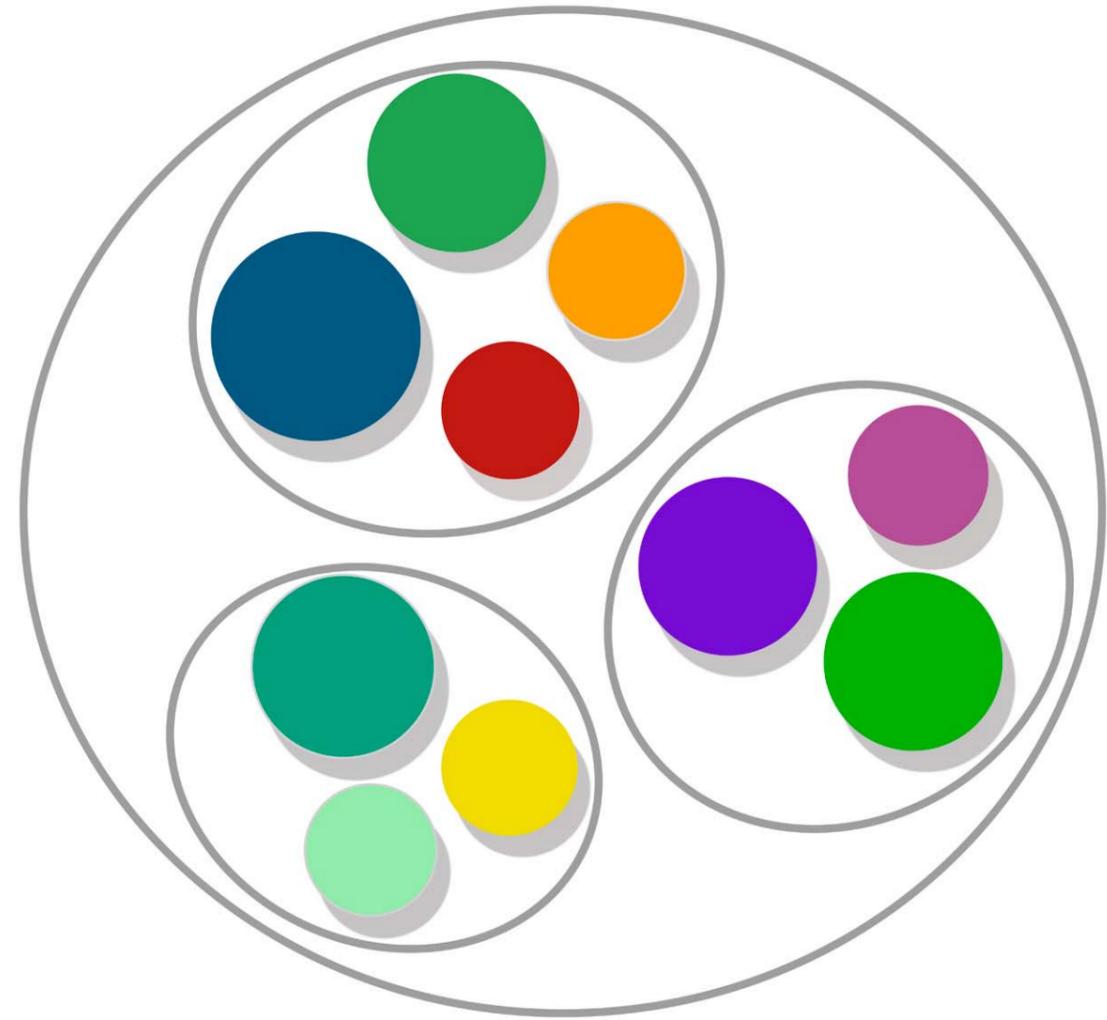


V Congreso I+D+i Campus d'Alcoi




 UNIVERSITAT
 POLITÈCNICA
 DE VALÈNCIA
 CAMPUS D'ALCOI

Design by A. Jorda-Vilaplana


 UNIVERSITAT
 POLITÈCNICA
 DE VALÈNCIA

V Congreso I+D+i

Campus d'Alcoi

Creando Sinergias



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

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

LIBRO DE RESÚMENES

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Alcoy, 7 de julio de 2017

Edita: Compobell, S.L.

ISBN: 978-84-946481-9-9

DEPÓSITO LEGAL: MU 1341-2017

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 V Congreso de I+D+i Campus de Alcoi celebrado en la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (7 de julio de 2017).

ÍNDICE

COMUNICACIONES ORALES

CO1. La influencia de los modelos de rol familiares en el emprendimiento universitario.

L. Pérez-Blanco, J. Millet-Roig, P. Díaz-García, P. Miró-Martínez.....15

CO2. Análisis de tendencias en series temporales de indicadores de salud ocupacional en España de 1995 a 2015.

V. Gallego, S. Martorell, A.I. Sánchez.....19

CO3. Integración de los sistemas de gestión u otras metodologías en PYMES de la Comunidad Valenciana.

M. Blasco Torregrosa, E. Pérez Bernabeu, V. Gisbert Soler, M. Palacios Guillem23

CO4. Sistemas de Gestión en las pymes de la Comunidad Valenciana B. Cantó, C. María Palacios Guillem, Elena Pérez Bernabéu,

Victor Gisbert Soler, Marta Blasco Torregrosa27

CO5. Energía adsorbato-adsorbente de moléculas a bajas temperaturas.

R. Luna, M. Domingo, C. Millán, C. Santonja, R. Luna-Ferrándiz, M.Á. Satorre.....31

CO6. Variación de la humectabilidad superficial del polipropileno mediante tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de aire y de nitrógeno.

A. Jorda-Vilaplana, M. R. Monzó, T. Boronat, V. Fombuena35

CO7. Materiales Biocompuestos de ácido poliláctico y nanotubos de halloysita: caracterización.

L. Quiles, V. Chacón, N. Montanes-Munoz, A. Jorda-Vilaplana.....39

CO8. Mejora de las propiedades mecánicas del ácido poliláctico mediante la adición de un aceite de cáñamo maleinizado.

L. Quiles-Carrillo, M. M. Blanes, N. Montanes-Munoz, R. Balart, D. Garcia-Sanoguera43

CO9. Caracterización de las propiedades mecánicas del ácido poliláctico plastificado con un aceite natural de soja.

L. Quiles, S. Duart, N. Montanes, A. Jorda, L. Sanchez-Nacher47

CO10. Estudio de la cinética de absorción de agua de un WPCs de ácido poliláctico y cáscara de almendra plastificado con MLO.

L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, S. Torres-Giner, O. Fenollar51

CO11. Revalorización del residuo de orujo mediante la tecnología Wet-Laid de fabricación de no tejidos.	
<i>Oscar Gutiérrez, Lourdes Sanchez, Eduardo Fages</i>	55
CO12. Cálculo de incertidumbres en modelos termohidráulicos: Estadísticos de orden frente a modelos GAM.	
<i>F. Sanchez-Saez, S. Carlos, J.F. Villanueva, A.I. Sanchez, S. Martorell</i>	59
CO13. Desalación de aguas salobres. Una fuente alternativa no convencional de agua segura.	
<i>Jaime Lora-Garcia, Maria-Fernanda López-Pérez, Antonia Valor Rizo</i>	63
CO14. Desarrollo de un procedimiento rápido para el cribado de emisores alfa y beta en muestras de agua en situaciones de emergencia.	
<i>M. Sáez Muñoz, J. Ortiz, S. Carlos, S. Martorell</i>	67
CO15. Eliminación de contaminantes emergentes contenidos en la Directiva 2013/39/CE mediante procesos de oxidación avanzada (AOPs).	
<i>P. García-Negueroles, S. García-Ballesteros, L. Santos-Juanes, A. Arques, A. M. Amat</i>	71
CO16. Determinación de criterios para evaluar las alternativas tecnológicas más sostenibles en el tratamiento de aguas residuales de centrales hortofrutícolas.	
<i>F.J. Pellicer-Climent, J. Cantó-Perelló, A. Hospitaler</i>	75
CO17. Simulación de las emisiones de CO₂ en un campo de coliflor tras el enterrado de los restos de cosecha.	
<i>A. Lidón, D. Ginestar, C. Jaramillo, C. Ramos</i>	79
CO18. ¿Dónde prefieren vivir los animales de la Sierra Mariola?	
<i>J. Jordán, P. Miró-Martínez, B. Micó-Vicent, S. Oltra-Crespo, A. Belda</i>	83
CO19. Estudio de las huelgas generales y su efecto sobre la previsión de la demanda eléctrica en España.	
<i>J.Carlos García-Díaz, O.Trull</i>	87
CO20. Neuroconocimiento en la empresa. La unidad productiva como campo de experimentación para aumentar el nivel de conciencia a través de la atención plena.	
<i>C.R. Blanes Nadal, M. Boti Andrés</i>	91
CO21. Optimización multi-criterio para el tamaño de la flota reduciendo la emisión de CO₂.	
<i>E. Pérez-Bernabeu, B. Sawik, J. Faulin, A.A. Juan</i>	95
CO22. Modelización de la masa laminar, densidad de malla y rendimiento de un tejido de punto con estructura de interlock después del proceso de tintura.	
<i>J. Llinares Berenguer, Dr. P. Miró i Martínez, Dr. P. Diaz García</i>	99

CO23. Sistemas lineales positivos de control con múltiple entrada y múltiple salida.	
<i>B. Cantó, R. Cantó, A. M. Urbano.....</i>	103
CO24. Ensayos no destructivos para la obtención del módulo de elasticidad en Biocomposites.	
<i>J. Fontoba-Ferrándiz, J. E. Crespo, F. Parres-García, A.V. Nadal-Gisbert</i>	107
CO25. Diferencias entre la soldadura producida por alta frecuencia y la soldadura láser, en materiales de acero inoxidable destinados a los sistemas de escape.	
<i>J. Paralera, J.E. Crespo, F. Parres, A. Nadal</i>	111
CO26. Estudio de la estabilidad de la estructura cristalina del etileno a bajas temperaturas.	
<i>M.Á. Satorre, C. Millán, R. Luna, M. Domingo, C. Santonja.....</i>	115
CO27. Neuromarketing aplicado al sector juguete: Biometría. Caso de estudio de un juguete educativo.	
<i>D. Juarez , D. Fenollar</i>	119
CO28. Neuromarketing aplicado al sector juguete: Investigación por triangulación. Caso de estudio de un juguete educativo.	
<i>D. Fenollar, D. Juarez</i>	123

COMUNICACIONES EN POSTER

- P1. Color y música. Aplicación en audiovisuales. Caso práctico: encuentros en la 3ª fase, 40 años después.**
J. Perez Fuster, C. Pérez García129
- P2. Red “Cosmic Dust”: interacción polvo-hielo en el espacio.**
M.Á. Satorre, M. Domingo, J. Escobar, R. Escribano, Ó. Gálvez, V. J. Herrero, R. Luna, R. Martín, B. Maté, C. Millán, E. Moreno, F. Moreno, G. Muñoz-Caro, O. Muñoz, J. Ortigoso, C. Santonja, I. Tanarro, V. Timón.....133
- P3. Diseño y mejora de herramientas de control de calidad. Una experiencia con el precontrol.**
V. Giner-Bosch.....137
- P4. Implementación del modelo de Lee-Carter y algunas extensiones para el estudio de la mortalidad en Colombia.**
G. Díaz Rojo, A. Debón, V. Giner-Bosch141
- P5. Cuantificación del aceite de salvia encapsulado mediante la técnica de spray-drying.**
L. Capablanca, M. Ferrándiz145
- P6. Influencia de la radiación UV en pigmentos termocrómicos y fosforescentes insertados en gel coat de poliéster aditivado con absorbente de radiación UV.**
F. Muñoz Martí, J.E. Crespo Amorós, S. Girones, J. Gisbert, A.V. Nadal Gisbert.....149
- P7. Comportamiento mecánico de materiales de mortero de cal reforzados con fibras naturales.**
J. Benavent Hinrichs, I. Montava Belda, E. Juliá Sanchis, J. Segura Alcaraz, J.M. Gadea Borrell, A. Nadal Gisbert153
- P8. Evolución de las características de Polietilenos procedentes de residuos – características reológicas a baja cizalla.**
J. López Martínez, M. Aldás-Carrasco, S. Ferrándiz Bou, J. M. Ferri Azor, M. D. Samper Madrigal.....157
- P9. Influencia de la adición de resinas naturales en mezclas de polímeros biodegradables.**
M. Aldás-Carrasco, J. M. Ferri, L. Quintero-Díaz, J. López Martínez, M. P. Arrieta161
- P10. Métodos para la estimación de la superficie específica en productos granulares.**
A. Nadal-Gisbert, V. Esquerdo-Lloret, P. Micó, M. Boix165
- P11. Pigmentos rojos a partir de cianobacteria *Synechococcus* sp.: caracterización y aplicación en tintura de algodón.**
S. Moldovan, M. Ferrandiz, M^a. A. Bonet169

P12. I+D de turbantes a partir de textiles funcionalizados para la protección y cuidado de la piel.	
<i>I. Hidalgo, M. Bonet-Aracil, E. Bou-Belda, J. Gisbert-Payá</i>	173
P13. Influencia de la emulsificación con ultrasonidos en la preparación de microcápsulas de aceite esencial de naranja.	
<i>W. Soares-Rossi, M. Bonet-Aracil, E. Bou-Belda, J. Gisbert-Payá, L. Roldo, W. Kindlein-Júnior</i>	177
P14. Efecto de la adición de sulfato sódico en el proceso de tintura con colorantes naturales.	
<i>V. Miralles, E. Bou-Belda, M. Bonet-Aracil, I. Montava</i>	181
P15. Microscopía electrónica para la caracterización de microcápsulas.	
<i>W. Soares-Rossi, M. Bonet-Aracil, E. Bou-Belda, J. Gisbert-Payá, L. Roldo, W. Kindlein-Júnior</i>	185
P16. Efecto de la temperatura en el proceso de tintura de Posidonia Oceánica con colorantes naturales.	
<i>S. Román, E. Bou-Belda, M. Bonet-Aracil, P. Díaz-García</i>	189
P17. Aplicación de nuevas metodologías en la enseñanza universitaria: el Inside Job.	
<i>Jordi Capó Vicedo, Antonio Giménez-Morera</i>	193
P18. Cálculo de la permeabilidad de un tejido de fibra de basalto y simulación FEM del proceso de infusión de resina con bolsa de vacío.	
<i>B. Oliver-Borrachero, S. Sanchez-Caballero, O. Fenollar, M. A. Selles</i>	197
P19. Comportamiento reológico de mezclas de biopolímero con partículas de madera.	
<i>F. Parres, M.A. Peydro, A. Nadal, J. E. Crespo</i>	201
P20. Estudio reológico del efecto de la incorporación de Termoplásticos Elásticos (TPE) en las propiedades reológicas de mezclas estirénicas.	
<i>M.A. Peydró, M. Spinelli, F. Parres, D. Juárez</i>	205
P21. Modelización de la eficiencia. Estudio para residencias geriátricas.	
<i>Antonio Giménez-Morera, Jordi Capó Vicedo</i>	209
P22. Robótica etimológica. La robotología y la implementación de robots en la industria.	
<i>F.J. Tormo-García</i>	213
P23. Eliminación de metales pesados mediante coagulantes naturales y técnicas de membrana.	
<i>Luz Adriana A. Heredia, María-Fernanda López-Pérez, J. Lora García</i>	217

P24. Optimización de parámetros de operación en proceso de ultrafiltración para la eliminación de materia orgánica en la regeneración de aguas de proceso de una industria papelera.

Mayko Rannany S. Sousa, Jaime Lora-García, Maria-Fernanda López-Pérez.....221

P25. PLA plastificado para uso agrícola.

P. Cordobés , A. Carbonel-Verdú , D. García-García , M. D. Samper225

P26. Soldadura de un tejido 3D polimérico para sustitución de cartílago.

*M.A. Sellés, S. Sánchez-Caballero, E. Pérez-Bernabeu,
V. J. Seguí, R. Plá-Ferrando229*

P27. Diseño de una planta de concentración de fangos activos procedentes de un tratamiento biológico, mediante ósmosis directa.

*A. Valor, J. Lora García,
Maria-FernandaLópez-Pérez,A. AbadSempere.....233*

P28. Influencia de la aplicación de una resina acrílica en la absorción acústica de un material textil compuesto.

*M. P. Segura-Alcaraz, M. A. Bonet-Aracil ,
J. G. Segura-Alcaraz , I. J. Montava-Seguí237*

COMUNICACIONES ORALES

La influencia de los modelos de rol familiares en el emprendimiento universitario

L. Pérez-Blanco⁽¹⁾, J. Millet-Roig⁽²⁾, P. Díaz-García⁽³⁾, P. Miró-Martínez⁽⁴⁾

*(1) Instituto IDEAS Campus d'Alcoi, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: lupebla@ideas.upv.es*

*(2) Instituto Universitario de Aplicaciones de las Tecnologías Información y comunicaciones avanzadas, Universitat Politècnica de València
Camino de Vera, s/n, Valencia (Valencia)*

*(3) Dpto. de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)*

*(4) Dpto. de Est. e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)*

RESUMEN

La intención de emprender de los estudiantes universitarios puede estar relacionada con los modelos de rol familiares. Determinar las variables que sí que influyen en la intención de emprender puede servir a las universidades para adecuar la formación en emprendimiento a sus estudiantes.

INTRODUCCIÓN

La tradición familiar es un factor muy importante en el que se suscita un ambiente propicio para el desarrollo de nuevas ideas y negocios [1]. La observación permite comprobar que buena parte de los empresarios suelen descender de familias en la que algunos de sus miembros son autoempleados o empresarios. Este hecho se repite en todas las investigaciones. El porcentaje oscila entre el 40 y el 60% según Veciana [2] y Leiva [3]. En diversos trabajos se ha comprobado que los encuestados, cuyos padres eran propietarios de pequeñas empresas a las que le dedicaban tiempo completo, muestran más altas preferencias por el autoempleo y están más inclinados a desarrollar una idea empresarial, reflejando la menor preferencia por ser empleado en una gran empresa [4,5,6]. Así pues, este artículo versa sobre la intención de emprender de los estudiantes universitarios en relación a los modelos de rol familiares. La primera parte contempla la metodología de la investigación y la definición de las variables de medida, la segunda parte el análisis descriptivo de los resultados obtenidos y la prueba de independencia entre variables de medida y, la tercera parte la contrastación de las hipótesis y conclusiones finales obtenidas.

METODOLOGÍA

El objetivo fundamental del presente trabajo de investigación es determinar si los modelos de rol familiares de los estudiantes universitarios influyen en la intención emprendedora, con la finalidad de poder dotar a las universidades de información sobre las variables familiares que sí que influyen en el emprendimiento y así poder éstas

adecuar su formación a estas singularidades. Para ello se perfila la siguiente HIPÓTESIS: El perfil familiar de los estudiantes universitarios tiene una estrecha relación con la propensión a emprender, que comprende las siguientes hipótesis específicas a contrastar:

- ✓ H1: Existen diferencias significativas entre los estudiantes en función de la profesión y nivel de estudios de sus padres.
- ✓ H2: Existen diferencias significativas entre los estudiantes en función de si existen empresarios en su familia.

Señalar que, para contrastar dichas hipótesis, se ha procedido a realizar una revisión bibliográfica para la construcción del instrumento de medida y las variables relacionadas con el perfil familiar de los estudiantes universitarios con la finalidad de poder construir el cuestionario a facilitar a los alumnos para la obtención de datos. Se ha construido el cuestionario y procedido a la consulta a expertos sobre la adecuación y aplicabilidad del mismo, obteniendo ya un cuestionario definitivo.

A continuación, se ha identificado la población objetivo, aplicando el cuestionario a los estudiantes de los 6 títulos de grado con los que cuenta el Campus d'Alcoi de la Universitat Politècnica de València y la posterior recolección de datos. El análisis estadístico de los datos se realizó utilizando el programa IBM® SPSS® Statistics 20 que es un sistema global para el análisis de datos. Se ha recurrido a la estadística descriptiva mediante un contraste estadístico basado en el estadístico χ^2 [7].

Las variables relativas a los modelos de rol familiares e intención emprendedora y elaboración del cuestionario

Modelos de rol familiares: Se han incluido 6 cuestiones relativas al nivel de estudios y profesiones del padre/madre y de la existencia de empresarios en la familia. La finalidad que se persigue es ver si estos modelos de rol familiares influyen o no la intención emprendedora de los estudiantes.

Intención en la creación de una empresa propia: Compuesto este ítem clasificatorio por dos cuestiones, la primera cuestión relativa a la consideración de ser emprendedor (variable dicotómica), la segunda relativa a la intención en la creación de una empresa (con escala de Likert iniciada desde la negación total a la intención más firme).

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se realizó un proceso de identificación de las asignaturas que mayor número de alumnos tenían concentrados por titulación y curso (primer y cuarto curso), coincidiendo con asignaturas troncales u obligatorias, realizando el cuestionario de forma presencial tras autorización del profesor pertinente, a un total de 630 alumnos, que representan el 72,83% del total de matriculados en dichas asignaturas (865 alumnos matriculados).

Respecto a las cuestiones relacionadas con los modelos de rol familiares, un 23,1% de sus padres y un 19,7% de sus madres tiene estudios universitarios, siendo un 19,1% empresarios (padres) y un 7,8% (madres). Destacar que un 55,9% posee empresarios en la familia, siendo un 80,7% padre/madre/otros. Acerca de la intención en la creación de una empresa propia, un 69,2% sí que se consideran emprendedores, un 80,5% sí que ha pensado crear su empresa seriamente, un 19,3% nada más terminar sus estudios frente a un 53,6% que no lo tiene decidido.

- ✓ De los que se consideran emprendedores (el 69,2% que se ha indicado con anterioridad), señalar que un 60,8% de los encuestados admite poseer empresarios en la familia, siendo en un 22,1% empresarios sus padres y en un 9,3% empresarias sus madres. Un 25,8% de sus padres y un 21,8% de sus madres tienen estudios universitarios.
- ✓ De los que consideran montar una empresa propia (el 80,5% que se ha indicado con anterioridad), un 59,6% de los alumnos posee empresarios en la familia, siendo en un 20,6% empresarios sus padres y en un 8,5% empresarias sus madres. Un 24,3% de sus padres y un 21,8% de sus madres tienen estudios universitarios.
- ✓ Por último, dentro de esta hipótesis H se realiza un estudio adicional entre las preguntas base elegidas (HA vs HB): B2P1: ¿Te consideras una persona emprendedora? vs B3P19: ¿Has pensado seriamente en crear una empresa propia? El recuento final para estas dos preguntas cruzadas es de 384 respuestas afirmativas para ambos ítems, lo que supone un 61,0% del total de encuestas realizadas. Para este estudio se pueden establecer de nuevo las características en función de los modelos de rol familiares, resaltando que un 62,2% posee empresarios en la familia, siendo un 22,7% empresarios sus padres y un 9,5% empresarias sus madres. Un 25,7% de sus padres y un 22,4% de sus madres tienen estudios universitarios.

Prueba de independencia entre variables

Tabla 1: Dependencia entre ítems HIPÓTESIS

SUB-HIPÓTESIS	Valor de Chi Cuadrado	Tipo de dependencia
1A. vs Nivel de estudios del padre	0,021	Incertidumbre
1.2A. vs Nivel de estudios de la madre	0,054	Incertidumbre
1.3A. vs Profesión del padre	0,001	Dependiente
1.4A. vs Profesión de la madre	0,005	Dependiente
2A. vs Empresario en familia	0,000	Dependiente
HA vs HB: ¿Te consideras una persona emprendedora? VS ¿Has pensado seriamente en crear una empresa propia?	0,000	Dependiente
1B. vs Nivel de estudios del padre	0,120	Independiente
1.2B. vs Nivel de estudios de la madre	0,029	Incertidumbre
1.3B. vs Profesión del padre	0,031	Incertidumbre
1.4B. vs Profesión de la madre	0,023	Incertidumbre
2B. vs Empresario en familia	0,000	Dependiente
1.1A&B. vs Nivel de estudios del padre	0,495	Independiente
1.2A&B. vs Nivel de estudios de la	0,824	Independiente
1.3A&B. vs Profesión del padre	0,074	Incertidumbre
1.4A&B. vs Profesión de la madre	0,442	Independiente
2A&B. vs Empresario en familia	0,030	Incertidumbre

Fuente: Elaboración propia

CONCLUSIONES

Así pues, la influencia de poseer estudios universitarios en padre/madre y tener empresarios en la familia sí que influyen tanto en la intención de emprender (HA), en la creación de una empresa propia (HB) y, en la intención de emprender y crear una empresa propia (HA vs HB) según este estudio de frecuencias.

- ✓ H1: Existen diferencias significativas entre los estudiantes en función de la profesión y nivel de estudios de sus padres. La profesión del padre y de la madre sí que influye en la consideración de emprendedor (HA). Si el alumno se considera emprendedor y quiere crear su empresa propia (ambas respuestas afirmativas) no se da esta influencia (HA vs HB). Respecto al nivel de estudios del padre no influyen en la consideración de emprendedor (HB) ni en la consideración de emprendedor y en la intención de crear una empresa propia (HA vs HB).
- ✓ H2: Existen diferencias significativas entre los estudiantes en función de si existen empresarios en su familia. La existencia de empresarios en la familia sí que influye en la consideración de emprendedor (HA) y en la intención de creación de una empresa (HB).

A continuación, se citan sólo las dependencias entre variables a modo de conclusión final en relación a:

- ✓ La consideración de emprendedor (HA), las variables: profesiones del padre y de la madre y la existencia de empresarios en la familia, sí que están relacionadas.
- ✓ Respecto a la intención en la creación de una empresa (HB), la existencia de empresarios en la familia sí que ofrecen dependencia.
- ✓ Afirmar que están relacionadas y muestran por tanto esta dependencia, las preguntas consideración de emprendedor (HA) e intención de crear una empresa propia (HB).

REFERENCIAS

- [1] Benavides, M.M.; Sánchez, I. (2004). El estudiante universitario como emprendedor: un análisis cualitativo desde la perspectiva de los diferentes agentes implicados, en Roig, S.; Ribeiro, D.; Torcal, R.; De la Torre, A.; Cerver, E.; El emprendedor innovador y la creación de empresas de I+D+I, Servei de Publicacions Universitat de Valencia, cap. 24: 403-419.
- [2] Veciana, J.M. (1989). Características del empresario en España. Papeles de Economía Española, num. 39/40.
- [3] Leiva J.C. (2004). Estudio exploratorio de la motivación emprendedora en el ITCR, en Roig, S.; Ribeiro, D.; Torcal, R.; De la Torre, A.; Cerver, E. (2004). El emprendedor innovador y la creación de empresas de I+D+I. Servei de Publicacions Universitat de Valencia, cap.19, 323-339.
- [4] Scott, M.G.; Twomey, D.F. (1988): The long-term supply of entrepreneurs: students' career aspirations in relation to entrepreneurship. *Journal of Small Business Management*, Vol. 26, No. 4, pp. 5-13.
- [5] Crant, J.M. (1996). The proactive personality scale as a predictor of entrepreneurial intentions, *Journal of Small Business Management*, Vol. 34 (3), 42-49.
- [6] Rubio, E.A.; Cordon, E.; Agote, A.L. (1999). Actitudes hacia la creación de empresas: un modelo explicativo. *Revista Europea de Dirección y Economía de la Empresa*, Vol. 8: 37-52.
- [7] McClave, J.; Benson, G.; Sincich, T. (2005): *Statistics for business and Economics*. Ninth Edition. Pearson Education, Inc. New Jersey, United States of America.

Análisis de tendencias en series temporales de indicadores de salud ocupacional en España de 1995 a 2015

V. Gallego⁽¹⁾, S. Martorell⁽¹⁾, A.I. Sánchez⁽²⁾

(1) *Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València.*

(2) *Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad, Universitat Politècnica de València.*

e-mail: smartore@iqn.upv.es

RESUMEN

La identificación de los puntos de ruptura y tendencias en la evolución de series temporales relacionadas con indicadores de salud ocupacional, p.e. índice de incidencia de accidentes mortales, es importante para analizar si los cambios económicos o estructurales influyen en el comportamiento de estos indicadores. El análisis de tendencias se define como un proceso de estimación de cambios graduales en una serie de observaciones a lo largo del tiempo, mientras que el análisis de puntos de ruptura permite detectar cambios bruscos en las series temporales. En el trabajo se analizan los principales indicadores utilizados en las estadísticas de accidentes de trabajo con el objetivo de detectar tendencias y cambios en las mismas. Los resultados obtenidos en el caso de aplicación muestran que los cambios económicos y estructurales afectan de manera diferente las tendencias de los indicadores analizados.

INTRODUCCIÓN

La identificación de puntos de ruptura y de tendencias en las series temporales relativas a indicadores de salud ocupacional, tales como, por ejemplo, el Índice de Incidencia es importante para detectar si los cambios económicos o estructurales influyen en el comportamiento de estos indicadores [1,2]. En la literatura, se utilizan diferentes técnicas no paramétricas y paramétricas para la estimación de tendencias y puntos de ruptura [3]. En este trabajo, se utiliza una aproximación en dos pasos para detectar primero, la presencia de puntos de ruptura en las series de datos y segundo, para analizar la tendencia en los diferentes segmentos identificados. El estudio se centra en el análisis del comportamiento de series temporales relativas a indicadores de salud ocupacional en España en el periodo comprendido entre 1995 a 2015. El análisis abarca un período de inestabilidad excepcional en la economía y en el mercado de trabajo español, incluyendo un período de crecimiento económico y, de profunda recesión. Adicionalmente, durante el periodo analizado se han introducido cambios que afectan a la cobertura de los accidentes de trabajo.

La ponencia se estructura en los siguientes apartados. En primer lugar se describen los principales indicadores de salud ocupacional. Posteriormente se describe la metodología aplicada para el análisis de la evolución de los indicadores. Por último, se presenta el caso de aplicación desarrollado y las conclusiones.

INDICADORES DE SALUD OCUPACIONAL Y MÉTRICAS DE RIESGO

El riesgo de sufrir un accidente de trabajo tiene dos componentes: la probabilidad y el daño. Este riesgo está relacionado con los principales indicadores utilizados en las estadísticas de accidentes de trabajo que se muestran en la Tabla 1 donde se NA representa el número de accidentes, NT el número medio de trabajadores, NH las horas-persona trabajadas y DP los días perdidos.

Tabla 1. Principales indicadores de salud ocupacional

Índice	Descripción	Expresión
II	Índice de Incidencia	$II = \frac{NA}{NT} \cdot 10^5$
IF	Índice de Frecuencia	$IF = \frac{NA}{NH} \cdot 10^6$
IG	Índice de Gravedad	$IG = \frac{1}{10^3} \cdot IF \cdot DMB$
DMB	Duración media de las bajas	$DMB = \frac{DP}{NA}$
II _M	Índice de Incidencia de accidentes mortales	$II_M = \frac{NA_M}{NT} \cdot 10^5$
IF _M	Índice de Frecuencia de accidentes mortales	$IF_M = \frac{NA_M}{NH} \cdot 10^8$

Es importante tener en cuenta la relación entre el riesgo, los componentes de riesgo y los indicadores de accidentes [4]. Así, DMB representa una medida del daño, es decir, el número medio de días perdidos por accidente de trabajo, causante de lesión. RS representa el riesgo social de un accidente de trabajo derivado de DMB e IF. El II_M representa una medida de riesgo individual de muerte, RI. IF_M representa una medida del riesgo personal de muerte del trabajador, RC.

METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

Se han estudiado las variaciones y tendencias de las series temporales de indicadores de salud ocupacional, siguiendo los siguientes pasos: 1) Detectar la presencia de puntos de ruptura, 2) Dividir los datos en segmentos basados en los puntos de ruptura previamente detectados y 3) estimar la existencia de tendencias en los diferentes segmentos.

En este trabajo se ha utilizado el paquete “strucchange” de R [5] para detectar la presencia de puntos de ruptura en la evolución temporal de los indicadores de salud ocupacional. “Strucchange” utiliza programación dinámica para encontrar puntos de ruptura de forma que se minimice la suma de cuadrados residual de un modelo lineal con $m + 1$ segmentos. El criterio de información bayesiana (BIC) se utiliza para seleccionar el mejor modelo. Una vez identificados los puntos de ruptura, se utilizó el test de Mann-Kendall [6] para analizar la presencia de tendencias en los diferentes segmentos identificados. Mann-Kendall es una prueba estadística ampliamente utilizada para el análisis de la tendencia en las series de tiempo.

CASO DE APLICACIÓN

Como se ha mencionado anteriormente, el estudio se centra en España y considera el período comprendido entre 1995 y 2015. Para poder llevar a cabo el presente trabajo, los datos sobre accidentes de trabajo se han obtenido a través de la Subdirección General de Estadística del Ministerio de Empleo y Seguridad Social.

De los indicadores presentados en la Tabla 1 se analizaron los siguientes: Índice de Incidencia (II), Índice de Incidencia Mortal (II_M), Índice de Frecuencia (IF) y Duración Media de las Bajas (DMB)

En la Figura 1, se muestra la evolución de los indicadores seleccionados en el período de análisis y los puntos de ruptura estimados.

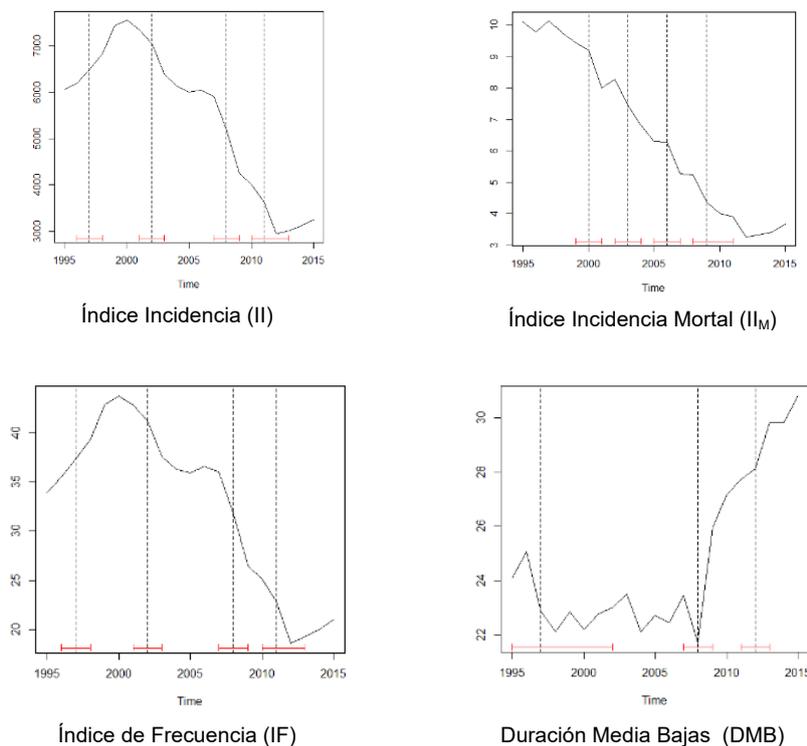


Figura 1. Evolución de los indicadores seleccionados

Como se observa en la Figura 1, los indicadores analizados presentan diferentes comportamientos. Las líneas verticales discontinuas representan los puntos de ruptura y, las líneas rojas horizontales son los intervalos de confianza asociados. Así, si se analiza la evolución del II, se detectan cuatro puntos de ruptura correspondientes a los años 1997, 2002, 2008 y 2011. Se observa un comportamiento similar en el IF. Sin embargo, en el caso de DMB se observan tres puntos de cambio correspondientes a los años 1997, 2008 y 2011. Finalmente, II_M presenta cuatro puntos de ruptura en los años 2000, 2003, 2006 y 2009.

De acuerdo con el procedimiento descrito en la Sección 2, los diferentes segmentos identificados a partir de la detección de puntos de ruptura se han analizado utilizando la prueba de Mann-Kendall para la detección de tendencias. Los resultados obtenidos en esa prueba se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la prueba de tendencia Mann-Kendall de diferentes indicadores en España 1995-

Índ	Periodo	p-valor	Periodo	p-valor	Periodo	p-valor	Periodo	p-valor	Periodo	p-valor
II	95-97	<0.05 (↑)	98-02	0.66 (↔)	03-08	<0.05 (↓)	09-11	<0.05 (↓)	12-15	<0.05 (↑)
II _M	95-00	0.03 (↓)	01-03	0.60 (↔)	03-06	<0.05 (↓)	07-09	<0.05 (↓)	10-15	0.57 (↔)
IF	95-97	<0.05 (↑)	98-02	0.49 (↔)	03-08	<0.05 (↓)	09-11	<0.05 (↓)	12-15	<0.05 (↑)
DMB	95-97	0.60 (↔)	98-08	0.90 (↔)	09-11	<0.05 (↑)	12-15	0.08 (↔)		

2015

*Nivel significativo= 0.05 ↑ tendencia creciente ↓ tendencia decreciente ↔ Sin tendencia

A partir de la Tabla 2 se pueden obtener las siguientes conclusiones para los indicadores. II e IF presentan un comportamiento similar. Así, se observa una tendencia creciente estadísticamente significativa durante el período 1995-1997 y no se revela una tendencia significativa durante el período comprendido entre 1998 y 2002. En los tres últimos períodos (2003-2008, 2009-2011 y 2012-2015) se observa una tendencia decreciente estadísticamente significativa. Los resultados obtenidos para DMB revelan una tendencia creciente estadísticamente significativa durante el período 2009-2011. Se observa una tendencia no significativa en otros períodos.

CONCLUSIONES

El análisis de las series de tiempo relacionadas con los indicadores de salud ocupacional puede ayudar a estudiar si los cambios económicos o estructurales influyen en el comportamiento de estos indicadores. En este trabajo se ha utilizado un procedimiento basado en la detección de puntos de ruptura y el posterior análisis de tendencias para analizar la evolución de diferentes indicadores ocupacionales. El método puede servir como herramienta para identificar puntos de ruptura y tendencias en los indicadores de salud ocupacional. Así, por ejemplo, tras analizar la evolución del número medio de días perdidos por accidente de trabajo (DMB), se observa una tendencia creciente en el período 2009-2011, que puede estar vinculada a la recesión económica. Como trabajo futuro, se propone incluir en el análisis, variables adicionales relacionadas con factores económicos y/o estructurales para permitir una mejor comprensión de las relaciones entre dichos indicadores y los factores externos.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a la Subdirección General de Estadística del Ministerio de Empleo y Seguridad Social los datos facilitados sobre trabajadores afiliados a la Seguridad Social con contingencias profesionales cubiertas, así como, el número de accidentes laborales, tanto de afiliados al Régimen Especial de Trabajadores Autónomos como al resto de trabajadores protegidos.

REFERENCIAS

- [1] Carnero, M.C. & Pedregal. D.G. (2013). Ex-ante assessment of the Spanish Occupational Health and Safety Strategy (2007-2012) using a State Space framework. *Reliability Engineering and System Safety*, 110, 14-21.
- [2] Gallego, V. Martorell S. Sánchez A.I. Analysis of economic and structural factor son occupational accidents using a generalized linear model: Example of application in Spain. ESREL 2016. Glasgow September 2016.
- [3] Sharma S. Swayne D. Obimbo C. (2016). Trend analysis and change point techniques: a survey. *Energy, Ecology and Environment*. Volume 1, Issue 3, pp 123–130.
- [4] Martorell, S., Gallego, V. and Sánchez A.I. (2016). On the use of accident indicators in risk based management of occupational safety and health: Example of application to Spain. *Occupational Safety and Hygiene IV*. pp. 327-331.
- [5] A. Zeileis, F. Leisch, K. Hornik, C. Kleiber (2002), strucchange: An R Package for Testing for Structural Change in Linear Regression Models. *Journal of Statistical Software* 7(2), 1–38.
- [6] Karmeshu, Neha, "Trend Detection in Annual Temperature & Precipitation using the Mann Kendall Test – A Case Study to Assess Climate Change on Select States in the Northeastern United States" (2012). Master of Environmental Studies Capstone Projects. 47.

Integración de los sistemas de gestión u otras metodologías en PYMES de la Comunidad Valenciana.

M. Blasco Torregrosa⁽¹⁾, E. Pérez Bernabeu⁽²⁾, V. Gisbert Soler⁽²⁾, M. Palacios Guillem⁽¹⁾

*(1) Escuela de doctorado, Universitat Politècnica de València (Campus d'Alcoi)
Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n 03801 Alcoi (Alicante)
e-mail: marblato@epsa.upv.es*

*(2) Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad, Universitat Politècnica de València (Campus d'Alcoi)
Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n 03801 Alcoi (Alicante)*

RESUMEN

El objetivo de este artículo es determinar los sistemas integrados de gestión u otras metodologías que se han implantado y cómo se ha llevado a cabo dicho proceso de integración en PYMES de la Comunidad Valenciana. Se envió un cuestionario a las empresas que cumplían con un requisito concreto: que tuvieran implantado al menos dos sistemas/metodologías para poder llevar a cabo el proceso de integración. Se determinarán los principales sistemas/metodologías implantados, la secuencia de integración; si se ha seguido un plan de integración y lo que haya incluido éste; además de la metodología de integración que se haya seguido. Este artículo no se centra solamente en los sistemas integrados de gestión o metodologías que han implantado las empresas en España, sino que es uno de los primeros estudios en el que se estudian PYMES de la Comunidad Valenciana.

INTRODUCCIÓN

Las PYME constituyen la mayor parte de las empresas con la mayor contribución a la producción del sector privado y el empleo en todas las economías del mundo. Las PYME son la sangre vital de las economías modernas y actúan como proveedores para las grandes empresas y, por tanto, la "huella" de las PYME es mucho más grande que puede verse a primera vista [1]. La competitividad de las PYME afecta a la posición competitiva de una economía en su conjunto [2]. La Comisión Europea adoptó el 6 de mayo de 2003 una Recomendación sobre la definición de PYME, que modifica la Recomendación de 1996. El texto define los tipos de empresa (autónoma, asociada y vinculada) y fija un método transparente para calcular los límites financieros y de número de empleados. La definición está vigente desde el 1 de enero de 2005. Por lo tanto, PYME se puede definir como aquellas empresas que emplean a menos de 250 trabajadores. Su volumen de negocios no debe superar los 50 millones de euros o su balance anual los 43 millones de euros [3].

Por otro lado, de acuerdo con la última encuesta ISO, el número de certificados entregados en 2015 para las dos normas más implementadas de la Organización Internacional de Normalización (ISO), es decir, el sistema de Gestión de Calidad ISO 9001 y el sistema de Gestión Ambiental ISO 14001, alcanzaron los 1.033.936 certificados (incluyendo 4.190 referentes a la versión 2015 publicada en septiembre de 2015) y 319.324 certificados (incluyendo 947 referentes a la versión 2015 publicada en

septiembre de 2015), respectivamente. En concreto, España cuenta con 32.730 certificados de ISO 9001 y 13.310 certificados de ISO 14001 [4].

Un sistema de gestión puede definirse como un conjunto de procesos organizativos relacionados entre sí, compartiendo recursos para lograr varios objetivos de la organización. En este contexto, un sistema de gestión de la organización incluye la planificación, la realización del producto/servicio, el seguimiento y las actividades de mejora [5]. Todos los sistemas de gestión, certificables o no, se pueden integrar en un único sistema de gestión: un Sistema Integrado de Gestión (SIG) [6].

La metodología utilizada en el proceso de integración es otro aspecto importante de los SIGs, que naturalmente depende de la decisión de cada organización. Actualmente, no existe una norma internacional sobre metodologías de integración. Sin embargo, a nivel internacional, ISO ha publicado un libro llamado “*The Integrated Use of Management System Standards*” [7], lo que proporciona una referencia en este tipo de metodologías. A nivel nacional, diferentes países han elaborado directrices o guías para la integración, por ejemplo en Australia y Nueva Zelanda: AS/NZS 4581:1999 [8]; en Dinamarca: DS 8001:2005 [9], en España: UNE 66177:2005 [10]; y, en el Reino Unido: PAS 99:2012 [11] [12]. A continuación, se presenta la metodología y los resultados del estudio realizado en este artículo y sus respectivas conclusiones.

METODOLOGÍA

Esta investigación forma parte de una tesis doctoral. El objetivo de este artículo es realizar un estudio de los sistemas integrados de gestión u otras metodologías que tienen implantados las PYME de la Comunidad Valenciana y ver cómo lo han integrado.

Para la recolección de datos se ha utilizado un cuestionario, que ha sido enviado mediante correo electrónico a empresas españolas () [13].

Tabla 1: Ficha técnica del trabajo de campo. Fuente: Elaboración propia.

Universo de población	Número de empresas establecidas en territorio español
Tamaño de la población	3.182.321 empresas
Tamaño muestral	68 empresas
Nivel de confianza	90% (z=1,65; p=0,5; q=0,5)
Error muestral	10%
PYMES C. Valenciana	30 empresas

El cuestionario está basado en una revisión de la literatura y se han tomado como ejemplo algunos cuestionarios utilizados en otras tesis [14]–[16] aunque determinados puntos del cuestionario han sido adaptados. El cuestionario iba dirigido a los responsables del departamento de calidad y medioambiente y/o en su defecto, al máximo responsable de la empresa. Dichos correos fueron enviados entre septiembre del 2016 y enero del 2017, realizando un total de 5 envíos. Se obtuvieron 68 respuestas válidas de los aproximadamente 300 cuestionarios enviados. Partiendo de ese estudio previo, es decir, de las 68 empresas de la muestra inicial (que eran PYMES y grandes empresas localizadas en toda España), se han seleccionado aquellas que cumplían con los requisitos de tener entre 1-250 empleados y que estén localizadas en la Comunidad Valenciana, es decir, se han seleccionado 30 PYMES valencianas. Para el análisis de

los datos se han utilizado dos técnicas: un análisis descriptivo mediante gráficos de frecuencias para determinar los resultados generales de la muestra y un análisis de segmentación a partir de árboles de decisión (mediante el algoritmo CRT) para realizar un análisis más exhaustivo de los datos de las PYME de la C. Valenciana. El software utilizado para el análisis de datos ha sido SPSS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sistemas de gestión y metodologías implantados

Por lo que se refiere a los SGs o metodologías que han implantado las PYME valencianas, los dos sistemas de gestión más implantados han sido ISO 9001 e ISO 14001. Así mismo, para la implantación de los SGs y metodologías se ha seguido una secuencia de integración progresiva, es decir, implantación de un primer sistema e integración posterior del resto. Esta estrategia es la más aceptada en la literatura y fue desarrollada por [17].

Plan de integración

En segundo lugar, de la totalidad de las empresas, 24 empresas han llevado a cabo un plan de integración. De los contenidos del plan de integración [10], las PYME valencianas han incluido principalmente “los procesos a los que se va a aplicar la integración” y “el grado de cumplimiento de los requisitos de los diferentes sistemas de gestión implantados, y grado de cumplimiento esperado con la integración”.

Metodología de integración

En tercer lugar, las PYME valencianas han utilizado principalmente la combinación del análisis de los elementos comunes de las normativas y el modelo propio de implantación de la empresa (EC+MP). Este resultado difiere de los obtenidos en otros estudios como por ejemplo [19]–[21].

CONCLUSIONES

En este artículo se ha analizado cómo se han integrado los SGs y/o otras metodologías en PYMES de la C.Valenciana. A pesar de que se han hecho estudios previos muy similares, cabe destacar que en esta investigación se han analizado solamente empresas de la C.Valenciana, a diferencia de los otros artículos en los que las empresas estaban localizadas en otras comunidades autónomas.

Las principales conclusiones que se pueden extraer de este estudio, es que el SIG en las PYME de la C.Valenciana está formado por ISO 9001 e ISO 14001 y se ha seguido una secuencia de integración progresiva para implantarlo. Para llevar a cabo esa integración, las empresas que han seguido un plan de integración han incluido “los procesos a los que se va a aplicar la integración” y “el grado de cumplimiento de los requisitos de los diferentes sistemas de gestión implantados, y grado de cumplimiento esperado con la integración” mediante la combinación de un análisis de los elementos comunes de las normativas y un modelo propio de implantación de la empresa.

Además, este artículo presenta una limitación: el tamaño de la muestra, ya que 30 empresas no son suficientes para generalizar los resultados. Esto se debe a falta de colaboración por parte de las empresas. Por tanto, como líneas futuras se podría realizar el mismo estudio con un mayor número de empresas.

REFERENCIAS

- [1] J. Antony, M. Kumar, and C. N. Madu, "Six sigma in small-and medium-sized UK manufacturing enterprises: Some empirical observations," *Int. J. Qual. Reliab. Manag.*, vol. 22, no. 8, pp. 860–874, 2005.
- [2] G. Wessel and P. Burcher, "Six Sigma for small and medium-sized enterprises," *TQM Mag.*, vol. 16, no. 4, pp. 264–272, 2004.
- [3] Comisión Europea, "Definición de PYME en la UE," 2016. [Online]. Available: <http://www.ipyme.org/es-ES/UnionEuropea/UnionEuropea/PoliticaEuropea/Marco/Paginas/NuevaDefinicionPYME.aspx>.
- [4] ISO, "The ISO Survey of Management System Standard Certifications 2015," vol. 2008, pp. 2010–2011, 2015.
- [5] P. Sampaio, P. Saraiva, and P. Domingues, "Management systems: integration or addition?," *Int. J. Qual. Reliab. Manag.*, vol. 29, no. 4, pp. 402–424, 2012.
- [6] M. Bernardo, M. Casadesus, S. Karapetrovic, and I. Heras, "Management systems: integration degrees. Empirical study," in *11th QMOD Conference. Quality Management and Organizational Development Attaining Sustainability From Organizational Excellence to Sustainable Excellence; 20-22 August; 2008 in Helsingborg; Sweden*, 2008, no. 33, pp. 843–859.
- [7] ISO, *The Integrated Use of Management System Standards*. International Organization for Standardization Geneva, 2008.
- [8] SAI Global, "AS/NZS 4581: 1999," *Manag. Syst. Integr. to*, 1999.
- [9] D. Standard, "DS 8001: 2005," *Ledelsessystemer. Copenhagen, Denmark Vejl. i opbygning af Integr. ledelsessystem*, 2005.
- [10] AENOR, "UNE 66177 Sistemas de gestión. Guía para la integración de los sistemas de gestión," *Asoc. Española Norm. y Certificación, Madrid, Spain*, 2005.
- [11] BSI, "PAS 99: 2012, Specification of common management system requirement as a framework for integration," *Br. Stand. Inst.*, 2012.
- [12] M. Bernardo, M. Casadesus, S. Karapetrovic, and I. Heras, "How integrated are environmental, quality and other standardized management systems? An empirical study," *J. Clean. Prod.*, vol. 17, no. 8, pp. 742–750, 2009.
- [13] M. Blasco, E. Pérez, V. Gisbert, and M. Palacios, "Integrated systems and methodologies in Spanish firms," in *In DOKBAT 2017 - 13th Annual International Bata Conference for Ph.D. Students and Young Researchers (Vol. 13)*. Zlín: Tomas Bata University in Zlín, Faculty of Management and Economics. Retrieved from <http://dokbat.utb.cz/conference-proceedings/>, pp. 80–89.
- [14] M. Bernardo Vilamitjana, *Integració de sistemes estandarditzats de gestió: anàlisi empírica*. Universitat de Girona, 2009.
- [15] J. Abad Puente, *Implicaciones de la integración de los sistemas de Gestión de Calidad, Medio Ambiente y Seguridad y Salud Laboral basados en estándares internacionales*. Universitat Politècnica de Catalunya, 2011.
- [16] A. Simon i Villar, "An empirical analysis of integrated management systems," 2012.
- [17] S. Karapetrovic and W. Willborn, "Integration of quality and environmental management systems," *TQM Mag.*, vol. 10, no. 3, pp. 204–213, 1998.
- [18] ISO, "International Organization for Standardization," 2016. [Online]. Available: <https://www.iso.org/>.
- [19] A. Simon, S. Karapetrovic, and M. Casadesus, "Evolution of integrated management systems in Spanish firms," *J. Clean. Prod.*, vol. 23, no. 1, pp. 8–19, 2012.
- [20] M. Bernardo, M. Gianni, K. Gotzamani, and A. Simon, "Is there a common pattern to integrate multiple management systems? A comparative analysis between organizations in Greece and Spain," *J. Clean. Prod.*, vol. 151, pp. 121–133, 2017.
- [21] M. Gianni and K. Gotzamani, "Management systems integration: lessons from an abandonment case," *J. Clean. Prod.*, vol. 86, pp. 265–276, 2015.

Sistemas de Gestión en las pymes de la Comunidad Valenciana

María Palacios Guillem ⁽¹⁾, **Elena Pérez Bernabéu** ⁽²⁾, **Victor Gisbert Soler** ⁽²⁾, **Marta Blasco Torregrosa** ⁽¹⁾

(1) Escuela de doctorado

(2)

*(3) Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad
Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)*

RESUMEN

El principal objetivo del presente artículo es exponer la situación en la que se encuentran actualmente los sistemas o métodos de gestión en las pymes de la Comunidad Valenciana, es decir, realizar un estudio para observar si las pymes de la Comunidad Valenciana con dos o más sistemas de gestión han implementado modelos de gestión, el modo en que han sido implementados por las pymes valencianas, además de las dificultades que surgieron durante la implementación y los beneficios que obtuvieron con dicha implementación.

INTRODUCCIÓN

Desde su aparición, los sistemas de gestión han sido implementados, y con mayor intensidad en la última década, por un gran número de organizaciones debido a su gran fama fructuosa y a su capacidad para lograr alcanzar los objetivos y metas de las empresas que los implementan, así como la satisfacción de los clientes y una mejora de su imagen competitiva y, por tanto, lograr alcanzar los primeros puestos en el sector. Según la Organización Internacional de Estandarización, los sistemas de gestión más implementados son el sistema de gestión de la calidad basado en la ISO 9001 y el de medio ambiente basado en la ISO 14001, con 1.033.936 certificaciones y 319.324 certificaciones en el año 2015, respectivamente [1]. Pero el éxito de la implantación de los sistemas de gestión basados en estándares internacionales no se agota con la difusión de las normas ISO 9000 e ISO 14000. De hecho, en los últimos años se está produciendo una importante emisión de nuevos estándares, tanto nacionales, como internacionales. Se trata de estándares relacionados con ámbitos tan diversos de la gestión empresarial como la prevención de riesgos laborales y la seguridad y salud en el trabajo, la responsabilidad social corporativa o las actividades relacionadas con la gestión de recursos humanos, por poner sólo unos ejemplos [2]. Y si bien son muchas las empresas que disponen de sistemas de gestión, son muchas menos las que han conseguido desarrollar un efectivo sistema integrado de gestión (SIG) [3]. Por lo que el objetivo principal de este artículo es recopilar información acerca de los sistemas integrados de gestión, mediante una revisión literaria, al mismo tiempo que investigar la situación de las pymes de la Comunidad Valenciana con respecto a los sistemas integrados de gestión.

METODOLOGÍA

Para llevar a cabo este estudio, poder estudiar la situación de los sistemas integrados de gestión en las pymes españolas y así poder emplearlo en la tesis de la que forma parte este artículo, se realizó un cuestionario de respuesta cerrada con 16 preguntas divididas en 2 secciones: datos generales e integración de los sistemas, las cuales, a

su vez, se subdividen en datos generales de la empresa; sistemas integrados y duración y año de implementación; forma de implementación; orden de implementación; metodologías empleadas para el diseño de la implementación; plan de integración y sus elementos y dificultades y beneficios de la implementación.

Este cuestionario fue enviado a través de correos electrónicos a empresas con sede en el territorio español, pues es uno de los países donde más certificaciones se realizan [4], y que tuvieran implementado dos o más sistemas de gestión, pues solo con un sistema es imposible hacer un proceso de integración. De esas empresas que les fueron enviados el cuestionario, solo 68 volvieron a reenviar el cuestionario respondido vía correo electrónico. Por lo que se procedió a enviar el cuestionario hasta un total de 4 veces y a intentar reunirse personalmente con empresas cercanas que estaban interesadas en el proyecto.

Después de observar que no se volvía a recibir ningún cuestionario respondido, y viendo que se tenía un 90% de nivel de confianza, se procedió a analizar descriptivamente los datos obtenidos, para ello se empleó el software Statgraphics X64 utilizando métodos como los arboles de decisión y el generador de gráficos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se va a exponer y analizar los datos que se han obtenido con el envío del cuestionario. Para ello este apartado se ha dividido en diferentes partes, las cuales son: sistemas integrados, duración y año de implementación; forma de implementación; metodologías empleadas para el diseño de la implementación; plan de integración y sus elementos y dificultades y beneficios de la implementación.

Sistemas de gestión implementados

Las metodologías más implementadas fueron la norma ISO 9001 y la norma ISO 14001, con un 97.06% y 91.18%, respectivamente, lo que concuerda con lo mencionado por Bernardo M., Casadesus M., Karapetrovic, S. y Heras I. [5] y por la ISO en su resumen anual. Por otro lado podemos ver que las metodologías que menos se han implementado han sido Lean Manufacturing, Kaizen e ISO 31000, específicamente Lean Manufacturing y Kaizen solo las han implementado un 13,2% y un 7.35%, respectivamente, de las empresas que respondieron el cuestionario, mientras la norma ISO 31000 "*Principios y directrices para la gestión de riesgos*" no la ha implementado ninguna de las empresas, por lo que sugerimos para futuras investigaciones encontrar el motivo de este hecho y estudios relacionados con el tema.

Con respecto al año de implementación, la norma ISO 9001 fue más implementada por las empresas encuestadas antes del año 2000, mientras que la norma ISO 14001 fue más implementada durante el periodo comprendido entre los años 2000 y 2005, 33.82%.

Sin embargo, con el paso de los años han ido disminuyendo las implementaciones de ISO 9001 e ISO 14001 para crear e implementar otros sistemas de gestión, como es el caso de la OSHAS 18001, el cual el periodo donde más se implementó fue durante los años comprendidos entre 2006 y 2011 con un porcentaje de 10.29%.

También cabe destacar, que no se haya hallado ningún estudio en la literatura relacionado con los años en los que los sistemas de gestión han sido implementados, por lo que otra investigación futura que sugerimos podría ser un estudio más exhaustivo de los años en los que los sistemas de gestión existentes han sido implementados por las organizaciones.

Implementación

Un 63.24% de las empresas respondieron que la duración de implementación de alguna de sus metodologías duró entre 1 y 2 años, mientras que el tiempo de duración de implementación que menos han marcado las empresas como respuesta fue la duración que oscila entre 4 y 5 años, el cual solo fue marcada por un 2.94% de las empresas. De acuerdo con estos datos, podríamos corroborar lo dicho por Karapetrovic & Casadesús [6] y J. Puente [7] que afirmaban que *“el tiempo medio invertido para la implantación del primer sistema de gestión fue de 19 meses, 15 meses para el segundo y 11 meses para el tercero”*.

En cuanto a la metodología empleada para la implementación, la más empleada por las empresas es la opción de *“A partir de la definición del mapa de procesos de la organización”*, con un total de un 51% de las organizaciones que contestaron al cuestionario, mientras que la opción que menos emplearon las empresas para el diseño de su sistema es *“A partir de la norma UNE 66177”*, la cual la utilizaron un 8.82%.

Al igual que ha pasado con los sistemas integrados y con los años de implementación, y estando de acuerdo con Puente [7], no se ha hallado ningún estudio empírico sobre el tipo de modelo metodológico utilizado por las organizaciones.

Plan de integración

Para la implementación de sistemas o modelos de gestión, el 75% de las empresas que respondieron al cuestionario emplearon un plan de integración para llevar a cabo la implementación. Dentro de este plan, algunos de los elementos que se incluyen son: *“Grado de cumplimiento de los requisitos de los diferentes sistemas de gestión implantados y el grado de cumplimiento esperado con la integración”* (60.29%); *“Procesos a los que se va a aplicar la integración”* (55.88%) y *“Recursos necesarios para desarrollar la integración a cada nivel”* (35.39%).

Dificultades

La dificultad que las empresas más han respondido como *“Muy importante”* es la *“Falta de recursos humanos”*, con un 25%, mientras que la dificultad que las empresas más han marcado como *“Poco importante”* es *“Implementación no eficiente del primer sistema”*, con un total de 69.12%. Seguida por *“Falta de madurez del sistema”*, con un porcentaje de 66.18%.

Según Zeng, Shi y Lou [8], las dificultades más valoradas por las empresas fueron *“Conocimientos internos”* (44%), *“Ausencia de una guía técnica”* (33%) y *“Certificaciones separadas”* (30%), mientras que en su estudio Salome [9] afirma que las mayores dificultades encontradas por las empresas que entrevistó fueron *“El riesgo de no asignar el nivel de importancia correcto a cada una de las funciones técnicas”* (48%) y la *“Organización del SIG”* (46%), las cuales no coinciden con las dificultades marcadas por nuestras empresas encuestadas y, por tanto, no se coincide con los autores que han estudiado empíricamente las dificultades de la implementación de sistemas de gestión.

Beneficios

La ventaja que mejor han valorado las empresas que han contestado ha sido *“Mejora de la imagen externa de la empresa”*, con un 67.65%. Las más votadas como *“Poco importante”* y, por tanto, las menos valoradas por las empresas son *“Mejores opciones para incluir nuevos sistemas”*, un 33.82%, y *“Mayor motivación del personal”*, también con un 33.82%. En este caso tampoco se coincide con los autores que han estudiado empíricamente los beneficios obtenidos en la implementación.

CONCLUSIONES

Con todo lo expuesto anteriormente se podría concluir que, aunque los sistemas de gestión surgieron a finales de los años 90, no es hasta los años comprendidos entre 2000 y 2005 que hay un gran número de empresas que implementen dichas metodologías, entre las que destacan la norma ISO 9001 y la norma ISO 14001, con una duración de implementación, por lo general, de no más de 2 años. En cuanto a la forma en la que las empresas han implementado sus sistemas, la mayoría ha realizado un mapa de procesos, en la cual han integrado elementos como “Objetivos de calidad y planificación para lograrlos”; “Revisión del sistema” y “Mejora del sistema”. Con respecto a las dificultades que se han encontrado las empresas en la implementación de sus sistemáticas se podría concluir que la “Falta de recursos humanos” y “Falta de colaboración de los departamentos”, son las que más les han afectado. Por el contrario, los beneficios que han obtenido las empresas con la integración son “Mejora de la imagen externa de la empresa” y “Mejora en la calidad de los productos y/o servicios”.

REFERENCIAS

- [1] L. Charlet, “The ISO Survey of Management System Standard Certifications – 2011 Executive summary,” vol. 2008, p. 3, 2011.
- [2] I. Heras Saizarbitoria, M. Bernardo, and M. Casadesús, “La Integración De Sistemas De Gestión Basados En Estándares Internacionales,” *Rev. Dir. y Adm. Empres. - España*, vol. 14, pp. 155–174, 2007.
- [3] M. del M. Bornay Barrachina, M. García Rodríguez, and M. C. Ferguson Amores, “Modelos de implantación de los sistemas integrados de gestión de la calidad, el medio ambiente y la seguridad,” *Investig. Eur. Dir. y Econ. la Empres.*, vol. 8, no. 1, pp. 97–118, 2002.
- [4] M. Bernardo Vilamitjana, *Integració de sistemes estandarditzats de gestió: Anàlisi empírica*. 2010.
- [5] M. Bernardo, M. Casadesus, S. Karapetrovic, and I. Heras, “How integrated are environmental, quality and other standardized management systems? An empirical study,” *J. Clean. Prod.*, vol. 17, no. 8, pp. 742–750, 2009.
- [6] S. Karapetrovic and M. Casadesús, “Implementing environmental with other standardized management systems : Scope , sequence , time and integration q,” vol. 17, pp. 533–540, 2009.
- [7] J. A. Puente, “Implicaciones De La Integración De Los Sistemas De Gestión De Calidad, Medio Ambiente Y Seguridad Y Salud Laboral Basados En Estándares Internacionales,” p. 241, 2011.
- [8] S. X. Zeng, J. J. Shi, and G. X. Lou, “A synergetic model for implementing an integrated management system: an empirical study in China,” *J. Clean. Prod.*, vol. 15, no. 18, pp. 1760–1767, 2007.
- [9] R. Salomone, “Integrated management systems : experiences in Italian organizations,” vol. 16, pp. 1786–1806, 2008.

Energía adsorbato-adsorbente de moléculas a bajas temperaturas

R. Luna, M. Domingo, C. Millán, C. Santonja, R. Luna-Ferrándiz, M.Á. Satorre
 Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València,
 Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoi, (Alicante)
 e-mail:ralunam@fis.upv.es

RESUMEN

Conocer la energía que liga un adsorbato con su adsorbente es necesaria para estudiar los procesos dinámicos y químicos que suceden en las superficies donde están presentes. En este trabajo nos centramos en moléculas que se encuentran a bajas temperaturas (como sucede en algunos entornos astrofísicos) e intentamos analizar si los resultados obtenidos en nuestro laboratorio son aplicables a los que se obtendrían en otros laboratorios (del mismo campo de investigación) que utilizan condiciones experimentales diferentes.

INTRODUCCIÓN

El estudio de los procesos dinámicos de las moléculas presentes en aquellos entornos astrofísicos caracterizados por estar sometidos a bajas temperaturas (< 100 K), conlleva conocer la energía del proceso de desorción de las moléculas presentes en dichas superficies. El proceso de desorción de estas moléculas suele estudiarse usando la ecuación de Polanyi-Wigner, cuya expresión es $-dN/dt = r_{des} = A_i N^i \exp(-E_{des}/RT)$. Donde " $-dN/dt = r_{des}$ " es la velocidad con la que desorben las moléculas de una superficie determinada (en molécula / (cm² s)), " i " es el orden de la reacción, " A_i " es el factor de frecuencia, " N " representa la cantidad de moléculas, " E_{des} " es la energía necesaria para que se produzca la desorción de un mol y " T " es la temperatura absoluta. Las condiciones usadas en cada laboratorio podrían implicar que los datos no fueran comparables entre ellos.

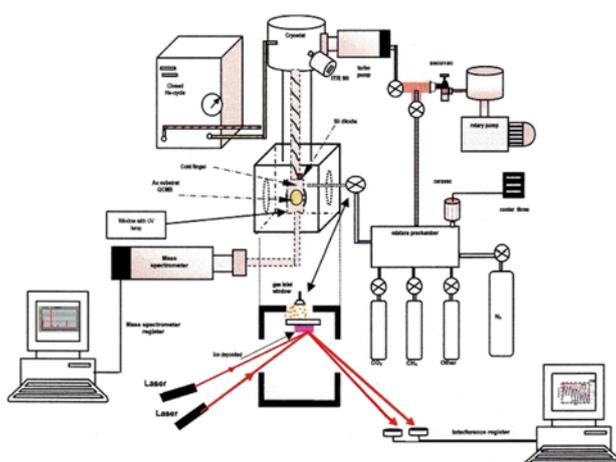


Figura 1. Esquema del montaje experimental de nuestro laboratorio.

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Nuestro sistema experimental (Figura 1) está formado principalmente por: una cámara de alto vacío (alrededor de 10^{-8} mbar); un criostato junto a un controlador de temperatura (15 a 200 K); una precámara de mezcla de gases; una microbalanza de cuarzo; un sistema de doble láser ($\lambda = 632.8$ nm) con dos fotodiodos receptores de la señal y un espectrómetro de masas de cuadrupolo (operativo para presiones $< 10^{-4}$ mbar).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Uno de los parámetros relevantes para el presente estudio es la energía de desorción. Este parámetro ha sido determinado en nuestro laboratorio para un grupo de moléculas de interés astrofísico y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 1 junto a las temperaturas a las que el proceso de desorción ha finalizado (Temperatura pico o T_{pico} en adelante), bajo las condiciones en la que se encuentran en nuestro dispositivo experimental. Dichas condiciones implican una desorción de orden cero. En dicho tipo de desorciones la velocidad no depende de la cantidad de moléculas presentes. Esto ocurre para depósitos formados por multicapas (más de unas 100 monocapas).

Tabla 1. Valores obtenidos para la energía de desorción y la temperatura a la que ha finalizado la desorción para las moléculas estudiadas.

Molécula	E_{des} (kJ/mol)	T_{pico} (K)
N ₂	4.3	25
CO	6.3	32
CH ₄	8.5	40
C ₂ H ₆	15.3	72
C ₂ H ₄	19.3	70
CO ₂	29.3	95
NH ₃	31.8	113
CH ₃ OH	46.2	163
H ₂ O	47.0	186

Los procesos de desorción de orden cero tienen un perfil característico, como el que aparece en la Figura 2 (panel A). Se puede observar cómo la velocidad de desorción crece de manera monótona hasta que se alcanza un punto en el que dicha velocidad cae a cero, esto es debido a que todo el material que se encontraba en estado sólido ya ha desorbido. En dicho panel se ha representado cómo sería la desorción para dos moléculas cuya energía de desorción difiere en unos 30 kJ/mol. Se observa que a mayor energía de desorción, mayor es la temperatura a la que se obtiene el pico. En el panel B puede observarse cómo la cantidad de moléculas que hay en el depósito inicial también repercute en el valor de la temperatura a la que se termina la desorción.

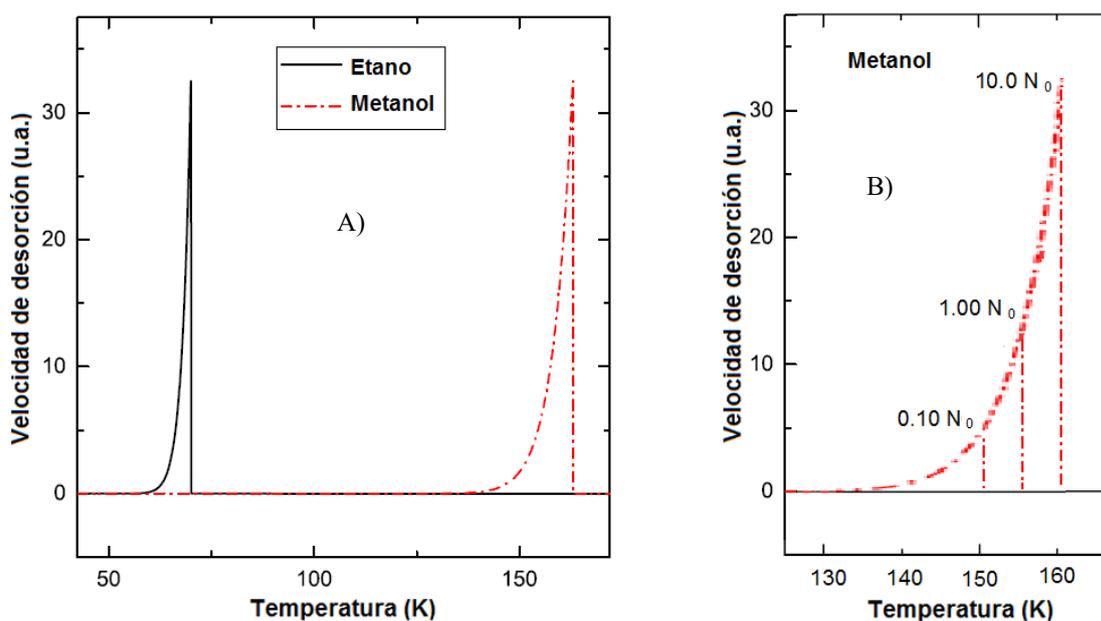


Figura 2. A) Perfil característico de una desorción de orden cero para dos moléculas cuya energía de desorción difiere en unos 30 kJ/mol. B) Variación de la temperatura de desorción en función de la cantidad de moléculas que forman el depósito inicial.

Los diferentes laboratorios que realizan el estudio de la desorción de estas moléculas de interés astrofísico lo hacen bajo condiciones diferentes. Esto podría conllevar la obtención de diferentes valores de pico de desorción. Por tanto es interesante saber si los resultados obtenidos para nuestros picos de desorción pueden ser aplicables a otros laboratorios.

Las condiciones que pueden influir en el proceso de desorción son principalmente la cantidad de moléculas que forman el depósito y la velocidad de calentamiento a la que se va a someter el depósito. Si se aumenta la cantidad de moléculas en el depósito, la temperatura a la que termina la desorción irá aumentando (tal y como se puede observar en el panel B de la Figura 2). En lo que concierne al otro parámetro que puede influir en el proceso de desorción, si se aumenta la velocidad de calentamiento, la temperatura de desorción será mayor, es decir se retrasa la desorción, dicho efecto puede verse reflejado en la Figura 3, que muestra dicha variación para el caso del metanol. Hay dos tipos principales de laboratorios que suelen realizar estudios de desorción para este tipo de moléculas: los de alto vacío ($\sim 10^{-8}$ mbar) con una tasa de calentamiento de 1 K/min, y los de ultra alto vacío (10^{-10} mbar), con una variación de temperatura de unos 6 K/min.

La velocidad de desorción aumenta de forma monótona con la temperatura y por tanto es necesario una gran variación en la cantidad de masa inicial para tener una variación significativa en la temperatura del pico. Como en los sistemas de ultra alto vacío es característico realizar depósitos cuya masa es unos dos órdenes de magnitud inferior a la masa depositada en un sistema de alto vacío, se ha obtenido analíticamente cómo variaría el pico de desorción para dicho caso. Se ha encontrado que, para una disminución en la masa del depósito en la cantidad referida, se obtiene una disminución en la temperatura del pico que corresponde a un descenso alrededor de un 10% del valor del pico. En cambio, en lo referente al aumento de la velocidad de calentamiento, encontramos que al variar desde 1 K/min a 6 K/min se produce un retraso en la temperatura de desorción equivalente a un 5%. Por tanto en la práctica, como ambos efectos son contrapuestos y como son aproximadamente del mismo valor, se puede

considerar que a efectos prácticos (teniendo en cuenta los errores experimentales de nuestros resultados), se anulan entre ellos.

CONCLUSIONES

En nuestro laboratorio se ha obtenido el valor de la energía de desorción para un grupo de moléculas de relevancia astrofísica. Además de dicho parámetro también se ha obtenido como dato la temperatura del pico de desorción. Para poder aplicar nuestros valores experimentales a los de otros laboratorios hemos estudiado si las diferentes condiciones experimentales usadas en diferentes laboratorios pueden influir en el valor de la temperatura de desorción. Tras realizar el análisis de cómo afectan la cantidad de depósito y la velocidad de calentamiento se ha llegado a la conclusión de que ambos parámetros presentan una influencia contrapuesta y que por tanto se compensa. Siendo por tanto nuestros resultados de aplicación a otros laboratorios.

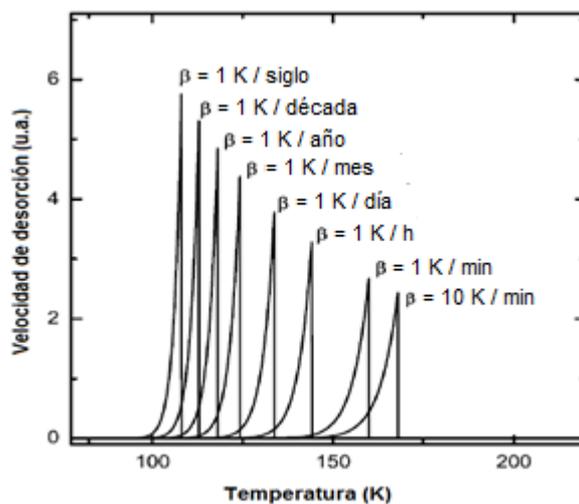


Figura 3. Evolución del pico de desorción con la velocidad de calentamiento para el metanol.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Plan Nacional FIS2013-48087-C2-2-P del Ministerio de Economía y Competitividad.

REFERENCIAS

- [1] Luna R., Luna-Ferrándiz R., Millán C., Domingo M., Muñoz Caro M.D., Santonja C., Satorre M.Á., ApJ. 842:51, 1-6 (2017).

Variación de la humectabilidad superficial del polipropileno mediante tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de aire y de nitrógeno.

A. Jorda-Vilaplana, M. R. Monzó, T. Boronat, V. Fombuena

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM)

Universitat Politècnica de València (UPV), 03801, Alcoy (Spain)

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

e-mail: amjorvi@upvnet.upv.es

RESUMEN

En este trabajo se estudia la variación de la humectabilidad superficial del polipropileno mediante tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de aire y de nitrógeno. 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.

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 microarraqe 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. 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 [1]. La propia naturaleza intrínseca del PP, y en general de los polímeros, es presentar poca mojabilidad superficial, lo que dificulta la aplicación de adhesivos. Este problema justifica la búsqueda de tratamientos de modificación superficial que mejore esta baja humectabilidad. Existen distintos tipos de tratamientos de modificación superficial. Los tratamientos químicos originan residuos que hay que tratar para evitar impactos medioambientales, por lo que los tratamientos sin residuos son más interesantes. Dentro de este ámbito, son óptimos los tratamientos

basados en tecnología de plasma [2]. Hay diferentes tipos de aplicación del plasma, y varían según la presión existente en la zona donde se genera el plasma: plasma a baja presión, plasma corona y plasma atmosférico [3]. En este estudio se ha utilizado el plasma atmosférico porque trabaja a presión atmosférica y trabaja en continuo, no necesita parar el proceso de tratamiento para una producción en línea.

Por este motivo se plantean como objetivos en este trabajo experimental los siguientes:

- Estudiar el comportamiento del PP con plasma atmosférico.
- Optimizar los parámetros de altura y velocidad en el tratamiento superficial con plasma atmosférico sobre el PP.
- Cuantificar los efectos del tratamiento superficial con plasma.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

El material utilizado es el Polipropileno, PP, ISPEN® PB 180 G2M de REPSOL YPF.

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", ("Plasmatrete GmbH", Alemania).

Los líquidos que se han utilizado para determinar la energía superficial de las muestras a través de la medida del ángulo de contacto son:

- DIIDOMETANO: 99% estabilizado. Proporcionado por ACROS ORGANICS.
- AGUA DESTILADA.
- FORMAMIDA: para análisis (reagent grade), ACS. De SCHARLAU CHEMIE S.A.
- GLYCEROL: 99%, extra puro, Ph Eur, USP, BP, FCC, E442. De SCHARLAU CHEMIES.A.

Equipos:

El tratamiento de plasma atmosférico se realiza con un equipo "Plasma Jet RD1004", del proveedor Plasmatrete GmbH, empresa con sede en Alemania. Se utilizó una tobera circular con una velocidad de substrato útil de hasta 40 mm/min y una distancia de tobera a substrato en el rango entre 2 y 45 mm. Las condiciones ensayadas fueron a velocidades distintas, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mm/s y alturas diferentes 6, 10, 14 y 20 mm.

El equipo utilizado para la medida del ángulo de contacto de las diferentes muestras de PP mediante los diferentes líquidos de contacto nombrados anteriormente es el EASYDROP STANDARD de la marca KRÜSS modelo FM140 110/220 V, 50/60 Hz. Dicho modelo consta con un rango de medidas entre 1-180° con una precisión de $\pm 0,1^\circ$. La cámara consta con un zoom de 6x y viene con un software DROP SHAPE ANALYSIS SW21 (DSA1).

El método utilizado para el cálculo de energías superficiales es el de Owens-Wendt, por su sencillez a la hora de calcular las expresiones, porque tiene en cuenta las componentes polares y dispersivas de los compuestos. La expresión que representa gráficamente la ecuación $y=a+bx$ es la siguiente:

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\Theta)) / 2 (\gamma_l^d)^{1/2} = (\gamma_s^p)^{1/2} \cdot [(\gamma_l^p)^{1/2} / (\gamma_l^d)^{1/2}] + (\gamma_s^d)^{1/2}$$

En esta ecuación Θ es el ángulo de contacto, γ_l es la tensión superficial del líquido y γ_s es la tensión superficial del sólido o energía libre superficial. Los términos con los superíndices d y p se refieren a las contribuciones dispersiva y polar de cada fase. Se distingue fácilmente la forma de la ecuación, $y=a+bx$. Así puede representarse $(\gamma_l^p)^{1/2}$

$/(γ_l^d)^{1/2}$ frente a $γ_l \cdot (1 + \cos(\Theta))/2(γ_l^d)^{1/2}$. La pendiente de la recta obtenida será $(γ_s^p)^{1/2}$ mientras que aquel punto del eje "y" que intercepte a dicha recta será $(γ_s^d)^{1/2}$. La energía libre superficial total será la suma de estas dos componentes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Variación de ángulos de contacto en la superficie del polipropileno tratado con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno.

La acción del plasma atmosférico sobre el PP estudiado provoca la funcionalización de la superficie por interacción de las especies ionizadas del aire que genera el plasma, aumentando la humectabilidad de las mismas, pero dicho aumento es función de las condiciones de aplicación del tratamiento de modificación superficial. Por este motivo es necesario optimizar los parámetros de procesado con plasma atmosférico: velocidad de pasada y distancia tobera/sustrato, mediante el análisis de la variación de los ángulos de contacto como principal indicador de la hidrofiliidad de la superficie de los sólidos.

Tabla 1.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el polipropileno sin tratar en función del líquido utilizado.

PP sin tratar	agua		glicerol		diiodometano		formamida	
	θ	desv	θ	desv	θ	desv	θ	desv
	103,74	0,57	97,29	0,69	92,28	0,47	95,12	1,82

Hay que tener en cuenta que, una superficie con ángulos de contacto entre 0 y 30° se considera hidrofílica, mientras que es hidrofóbica para valores de ángulo de contacto superiores a 90°, para 180° de ángulo se considera la máxima hidrofobicidad o no mojado de una superficie. Por lo tanto, podemos considerar que el comportamiento superficial del PP, es bastante hidrofóbico. Los valores de ángulo de contacto de 103,74° para el agua indica la baja humectabilidad o mojabilidad de la superficie del polímero.



Figura 1.- Gotas de cada líquido de medida sobre la superficie del polipropileno.

Los resultados obtenidos después de realizar el tratamiento de plasma atmosférico a distintas velocidades de pasada y distintas alturas, en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno, se observan en las siguientes figuras, como ejemplo de las distintas alturas sustrato estudiadas.

CONCLUSIONES

Según los resultados obtenidos en el presente estudio y a la vista de los resultados obtenidos se puede llegar a las siguientes conclusiones.

Se ha cuantificado el efecto del tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire y atmósfera de nitrógeno en la mejora de las propiedades adhesivas del polipropileno.

- Las distancias sustrato/boquilla de 6 y 10 mm y las velocidades de pasada de 100 y 300 mm/s en la utilización del tratamiento de plasma atmosférico tanto con atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno son las que tienen una mayor eficiencia en cuanto a la activación superficial del sustrato de polipropileno.
- La funcionalización de la superficie proporciona un aumento de la humectabilidad de las muestras de polipropileno por injerto de especies polares en la superficie del polipropileno.

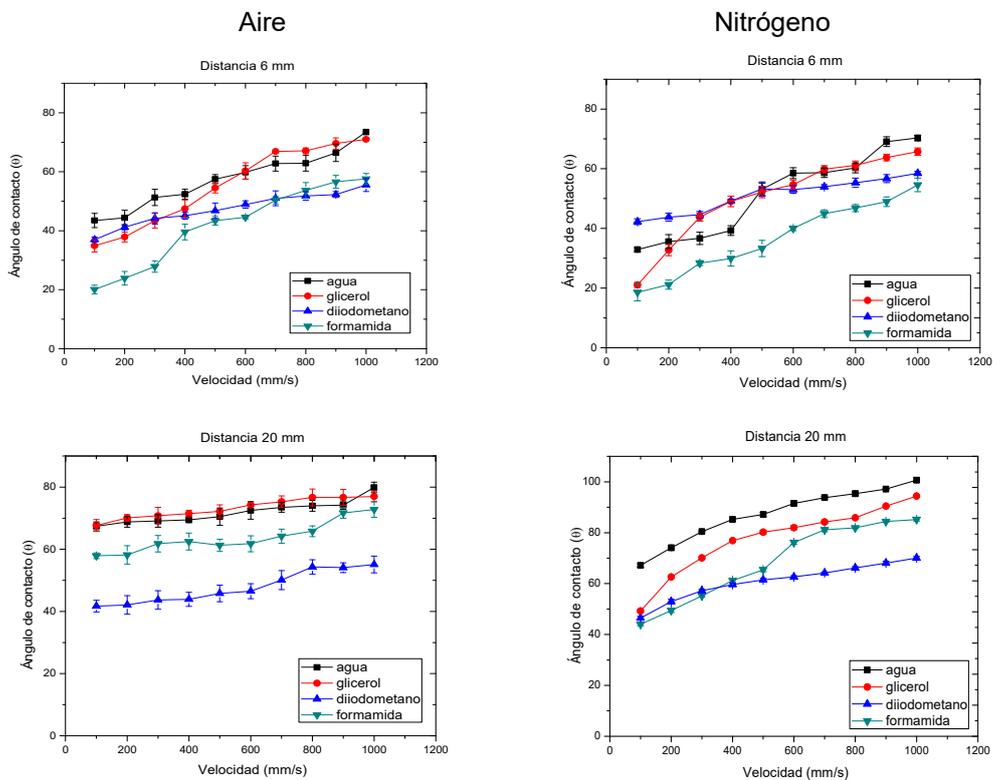


Figura 2. Variación de la energía superficial total (γ_s) vs velocidades de tratamiento a distintas alturas (6mm y 20 mm).

REFERENCIAS

- [1] Takemura, Y., N. Yamaguchi et al. 47(7): 5644-5647_Japanese Journal of Applied (2008)
- [2] Lee, K. T., J. M. Goddard, et al. Packaging Technology and Science 22(3): 139-150. (2009).
- [3] Pascual, M., R. Sanchis, L. Sanchez, D. Garcia and R. Balart 22(13): 1425-1442. Journal of Adhesion Science and Technology (2008).

Materiales Biocompuestos de ácido poliláctico y nanotubos de halloysita: caracterización

L. Quiles, V. Chacón, N. Montanes-Munoz, A. Jorda-Vilaplana

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM)

Universitat Politècnica de València (UPV), 03801, Alcoy (Spain)

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

e-mail: amjorvi@upvnet.upv.es

RESUMEN

La fabricación de envases activos o “inteligentes” es una interesante línea de investigación en el desarrollo de materiales avanzados. Además, hay que tener en cuenta que la conciencia medioambiental de la sociedad actual ha favorecido el desarrollo y uso de materiales poliméricos ecoeficientes. En este estudio, se emplea el ácido poliláctico (PLA) como biopolímero matriz y nanotubos de halloysita como carga de origen natural. Se realiza una caracterización completa de los efectos de distinto porcentaje de carga sobre las características de este nuevo material biocompuesto y ecoeficiente.

INTRODUCCIÓN

El sector industrial del envase y embalaje es uno de los más importantes generadores de residuos, principalmente plásticos, de la sociedad de consumo actual. Este hecho, junto con la concienciación sobre la protección del medioambiente, ha generado un creciente interés en la posibilidad de sustituir polímeros de origen petroquímico tradicionales por polímeros ecoeficientes, bien por su procedencia de recursos naturales o sostenibles, bien por su carácter biodegradable.

El campo de los polímeros biodegradables es muy extenso y, cada vez más un campo que crece rápidamente. Año tras año son sintetizados y analizados un gran número de polímeros biodegradables. Dependiendo de la evolución del proceso de síntesis, se han propuesto diferentes clasificaciones de los diferentes polímeros biodegradables. Principalmente hay cuatro categorías diferentes, aunque sólo 3 categorías (*a*, *b* y *c*) se obtienen de recursos renovables: [1]

a) Polímeros obtenidos de biomásas, tales como los agro-polímeros extraídos de recursos agrícolas. Ejemplos: celulosa, almidón, etc.

b) Polímeros obtenidos de la producción microbiótica. Ejemplo: polihidroxialcanoato (PHA).

c) Polímeros convencionales, sintetizados químicamente, y cuyos monómeros se obtienen de recursos agrícolas. Ejemplo: PLA.

d) Polímeros cuyos monómeros y polímeros son obtenidos convencionalmente, sintetizados químicamente.

El PLA es un polímero termoplástico, frágil, de buena resistencia mecánica, similar al poliestireno. La producción de este biopolímero empieza con el almidón que se extrae del maíz, luego los microorganismos lo transforman en una molécula más pequeña de ácido láctico (monómero). Este ácido láctico es la materia prima que se polimeriza formando cadenas. La estructura de cadenas moleculares es similar a los termoplásticos de origen petroquímico. El PLA tiene una cristalinidad de alrededor del 37%, una

temperatura de transición vítrea entre 60-65°C, una temperatura de fusión entre 173-178°C y un módulo de elasticidad entre 2,7 a 16 GPa.

Una de sus aplicaciones más extendidas es en envasado de alimentos, y que puede optimizarse mediante la adición de partículas que puedan ser portadoras de sustancias que alarguen el tiempo de envasado de los alimentos, liberándose de forma controlada. Un tipo de estas partículas, y de origen natural, son los nanotubos de halloysita, por lo que se utiliza en este estudio para la obtención de materiales biocompuestos ecoeficientes.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

El PLA utilizado es el biopolímero comercial en forma de pellet Ingeo 6201D, suministrado por NatureWorks LLC (Minnesota, USA). Los nanotubos de Halloysita (HNTs), $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, son suministrados por Sigma Aldrich (Madrid, España). Tienen un peso molecular de 294,19 g/mol y CAS 1332-58-7, con un tamaño medio de la partícula de 30 a 70nm de diámetro y 1 a 3 μm de longitud. La morfología de los nanotubos presenta formas alargadas y tubulares, con una zona hueca interior. Para la obtención de los biocompuestos se realizaron las siguientes mezclas: 97% PLA + 3% HNTs; 94% PLA + 6% HNTs y 91% PLA + 9% HNTs.

Seguidamente, las tres muestras fueron extruidas utilizando una extrusora de doble usillo corrotante DUPRA S.L. (Alicante, España) con una temperatura en cada una de sus cuatro zonas de calentamiento de 176, 180, 185 y 192°C respectivamente y a una velocidad de husillo de 40 rpm. El material extruido ha sido triturado para obtener pellet para la inyección. Mediante una máquina de inyección Meteor (Meteor 270/75, Mateu and Solé, Barcelona, España) y a una temperatura de inyección de 190°C, se obtuvieron las probetas para su posterior caracterización.

Ensayos

La caracterización mecánica de los compuestos fue estudiada, como se ha dicho antes, mediante ensayos de tracción, flexión, impacto y dureza. Los ensayos de tracción y flexión se llevaron a cabo según las normas ISO 527 e ISO 178. La resistencia al impacto fue determinada según la norma ISO 179. La caracterización de la dureza Shore fue medida según la norma UNE-EN ISO 868.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización mecánica de los biocompuestos de PLA y nanotubos de halloysita, pone de manifiesto el incremento de la rigidez del polímero con el aumento del contenido de nanotubos del material compuesto. En la tabla 1, se observan los resultados obtenidos. El módulo elástico del PLA crece al aumentar la cantidad de HNTs; con un 3% en peso de HNTs sólo hay un ligero acrecentamiento del módulo elástico. Para mayor contenido en HNTs, 6% y 9% en peso, el incremento del módulo elástico es del 3.5% y 11% respectivamente. La adición de HNTs provoca una mayor rigidez del material compuesto. La rigidización de los materiales compuestos de PLA con HNTs puede deberse a un aumento en la rigidez estructural de las cadenas de polímero PLA por la interacción entre HNTs-PLA. [2,3] Por otro lado, los valores de la tensión de rotura por tracción disminuyen ligeramente cuando se adiciona HNTs al PLA.

Tabla 1. Caracterización mecánica de los biocompuestos PLA/HNTs en función del contenido de nanotubos de HNT.

Muestra	Tracción			Flexión		Dureza Shore D
	Módulo elástico (MPa)	Tensión de rotura (MPa)	Alargamiento (%)	Módulo (MPa)	Tensión de rotura (MPa)	
PLA100	2086,3±81,8	64,6±1,6	6,1±0,8	3569,5±38,7	116,1±2,1	81,7±1,0
PLA97HNT3	2097,4±73,2	59,2±2,6	3,7±0,5	3701,1±100,0	105,5±3,9	81,0±2,0
PLA94HNT6	2159,7±78,4	58,7±0,7	3,9±0,1	3917,7±251,8	110,4±3,4	82,0±2,0
PLA91HNT9	2310,8±131,5	57,7±2,4	3,3±0,2	3926,9±581,1	107,6±6,8	83,2±2,7

El compuesto con máxima tensión de rotura por tracción, 59,2 MPa presenta un 3% en peso de HNTs, y disminuye sólo hasta 57,7 MPa con 9% de HNTs. La variación del alargamiento a la rotura indica la enfragilización que presentan los compuestos con el aumento del contenido de HNTs. El PLA sin nanotubos presenta muy poca capacidad de alargamiento, 6%, debido a su intrínseco carácter frágil. La adición de HNTs, forman una dispersión de nanopartículas en la matriz de PLA, disminuyendo su continuidad y provocando una rotura más frágil. Por otro lado, el comportamiento del material frente a condiciones de flexión es similar al de tracción: el biocompuesto se va haciendo más rígido con la adición de HNTs.

Respecto al estudio de la dureza del material, no se aprecian cambios significativos con las adiciones de HNTs. Puesto que el tamaño de estas cargas naturales es muy pequeño, y las cantidades adicionadas también son bajas, en la cuantificación de la dureza prevalece el efecto de la matriz polimérica, PLA, en todas las formulaciones analizadas.

Este cambio de comportamiento mecánico del material es debido a la estructura interna del mismo. El estudio de las superficies de fractura por impacto, mediante microscopía electrónica de barrido, permite corroborar el cambio observado en los compuestos PLA/HNT. Las morfologías de las superficies de fractura por impacto se observan en la figura 1. El PLA sin HNTs presenta una morfología típica de un comportamiento frágil, con crecimiento de grietas muy marcados, poca rugosidad y superficie polimérica lisa y homogénea. Al añadir cantidades variables de HNTs, aumenta la densidad de grietas en las superficies de fractura por impacto, con frentes menos pronunciados y sin orientación preferente. La presencia de nanotubos enfragiliza el comportamiento frente a impacto de estos materiales compuestos favoreciendo la aparición de grietas en la morfología de la fractura.

Además, se observa una fina dispersión de HNTs en la matriz de PLA que limita la continuidad de la fase matriz favoreciendo la concentración de tensiones en la superficie de los nanotubos dispersos. [4,5] De esta forma, se forman más fácilmente microgrietas al aplicarle un esfuerzo al material compuesto de PLA-HNTs que lo convierten en un material más frágil cuanto mayor es el contenido de nanotubos de halloysita.

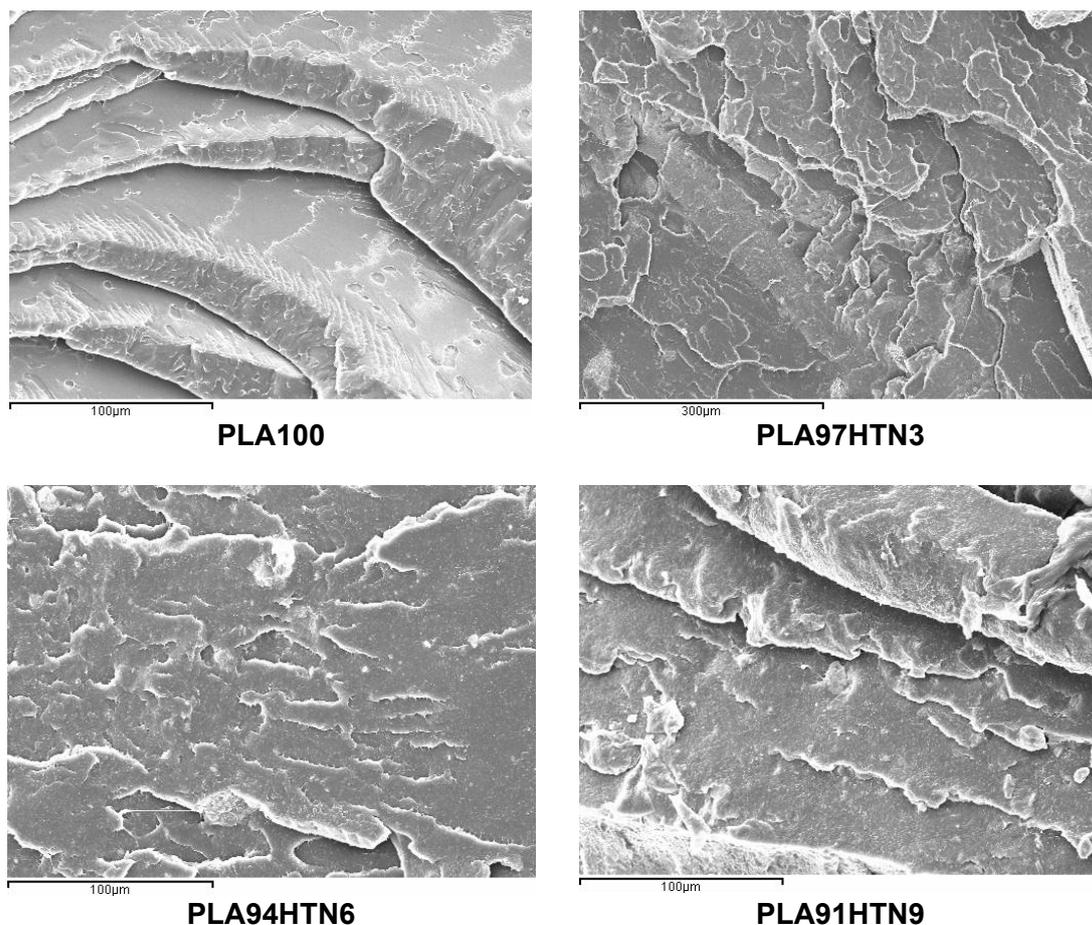


Figura 1. Morfologías de las superficies de fractura por impacto (X500).

CONCLUSIONES

La adición de nanotubos de halloysita como cargas naturales en una matriz polimérica termoplástica, como el PLA, permite obtener una distribución homogénea óptima en la estructura interna del material biocompuesto. Respecto a la cuantificación de la respuesta mecánica del nuevo material ecoeficiente, se produce un aumento de la rigidez del mismo con el aumento del contenido en nanotubos. Una adición del 6% en peso de NHT es una formulación adecuada para la utilización de este nuevo material en el envasado de alimentos, con la posibilidad de “cargar” los nanotubos con sustancias que alarguen el tiempo de envasado de los mismos.

REFERENCIAS

- [1] Mohanty A., Misra M., Drzal T., J. of Polymer and Environment. 10, 19-26 (2002).
- [2] De Silva R., Soheilmoghaddam M., Polymer Composites. 861-869 (2016).
- [3] De Silva R., Pasbakhsh P., Goh K., J. Of Composite Materials. 48, 3705-3717 (2013).
- [4] Liu M., Zhang Y., Zhou C, Applied Clay Science. 75-76, 52-59 (2013).
- [5] Ling Tham W., Teik B., Arifin Mohd Z., Shyang W. J. Thermal Analysis Calorim, 118, 1639-1647 (2014).

Mejora de las propiedades mecánicas del ácido poliláctico mediante la adición de un aceite de cáñamo maleinizado.

L. Quiles-Carrillo, M. M. Blanes, N. Montanes-Munoz, R. Balart ⁽¹⁾, D. Garcia-Sanoguera

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy, (Alicante)
e-mail: luiquic1@epsa.upv.es*

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado el efecto que causa en las propiedades mecánicas la variación de la cantidad añadida, al ácido poliláctico, de un plastificante de origen vegetal. El plastificante se obtiene a partir de aceite de semilla de cáñamo, siendo modificado el aceite mediante un proceso de maleinizado. El producto obtenido tras el proceso químico, se denomina aceite de cáñamo maleinizado (MHO) Con el fin de escoger la mejor proporción del MHO añadido a la matriz polimérica, se comprobarán distintas proporciones másicas del MHO.

INTRODUCCIÓN

En el sector industrial de los plásticos se han desarrollado polímeros naturales procedentes de plantas o materias primas naturales [1]. El ácido poli-láctico(PLA) es un polímero biodegradable derivado del ácido láctico. Este se obtiene a partir de diversos recursos renovables ricos en almidón como el maíz, la remolacha o el trigo [2].

Es necesario desarrollar nuevas tecnologías que contribuyan a disminuir los costos de los materiales naturales poliméricos, que minimicen el impacto medioambiental y mejoren las propiedades mecánicas de estos. Para que la producción industrial de estos sea realmente factible se le añaden aditivos, que modifican considerablemente las propiedades del material base. En el caso del PLA se busca mejorar sus propiedades mecánicas [3].

Los aceites vegetales son seleccionados debido a sus enormes ventajas. Tales son estas, que presentes investigaciones se centran en la búsqueda de la elaboración de monómeros y polímeros a partir de dichos materiales renovables [4, 5]. Los aceites derivados de plantas poseen un gran potencial para la sustitución de productos petroquímicos, puesto que los monómeros, productos de química fina y polímeros se pueden derivar de estos recursos de una manera sencilla [6, 7].

La estructura molecular de los aceites vegetales es simple. Son triésteres de glicerol con tres ácidos grasos de cadena larga. La composición de ácidos grasos es lo que varía según el tipo de vegetal, el cultivo y las condiciones de crecimiento. Los ácidos grasos son cadenas alifáticas abiertas. El número de carbonos varía según el tipo de ácido graso, al igual que el número y la posición de las insaturaciones.

Para poder usar algunos aceites vegetales como plastificantes, su estructura debe de ser modificada. Para ello es necesario que las cadenas carbonadas cuenten con un elevado número de puntos reactivos, como lo son los dobles enlaces.[8, 9]. Teniendo en cuenta lo anterior, se procede a seleccionar un aceite vegetal que posea un elevado número de insaturaciones.

EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del estudio se han comparado el PLA con la adición de distintos porcentajes de MHO.

El PLA utilizado fue el Ingeo™ Biopolymer 3251D, el cual fue suministrado por la empresa Nature Works (Minnetonka, USA). El MHO se obtuvo químicamente, haciendo reaccionar el aceite de semilla de cáñamo con el anhídrido maleico a 200°C durante cuatro horas. El anhídrido maleico fue suministrado por Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Química, S.S. Madrid, España). El aceite de semilla de cáñamo se extrajo experimentalmente de semillas de cáñamo, las cuales fueron adquiridas de Agropecuarios Jordà (Concentaina), "Birds, high quality food" marca Kiki.

Se procedió a la elaboración de los distintos compuestos mezclándolos en fundido mediante el proceso de extrusión con ayuda de la extrusora de doble husillo corrotante D30 Dupra (Alicante, España). Posteriormente se inyectaron probetas normalizadas empleando para ello la inyectora industrial modelo 270/75 de Mateu&Solé® (Barcelona, España).

Para comprobar la resistencia al impacto del material plastificado, se usó una máquina de ensayo con péndulo Charpy de 1J de Metrotec (San Sebastián, España), de acuerdo a las especificaciones de la norma ISO 179-1:2010. Se analizaron cinco probetas, y se obtuvo la media. Otro ensayo utilizado para evaluar las propiedades mecánicas del material fue el ensayo de tracción según la norma ISO 527-1:2012. Para ello se usó una máquina electromecánica de tracción Elib 50 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se muestra en Figura 1 a, la capacidad de absorción de impacto se ve alterada significativamente con la adición del MHO a la matriz polimérica de PLA. Se observa como incrementa de unos $22,74 \pm 2,50$ kJ/m² en el PLA a $43,39 \pm 1,95$ kJ/m² si se añade un 10% de MHO. Dicho aumento de prestaciones viene dado por una buena compatibilidad entre los materiales.

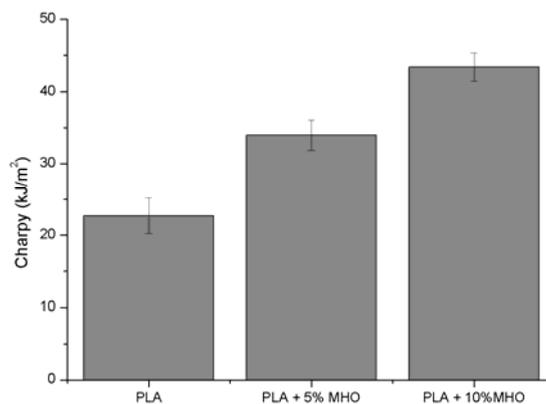


Figura 1. Efecto de la adición de MHO en la absorción de impacto del material polimérico.

Una explicación del aumento del 191% de la absorción de impactos, es que se ha aumentado el volumen libre entre las cadenas poliméricas del PLA, ya que el MHO ha penetrado en el interior de la masa polimérica, separando las cadenas. El aumento de la distancia entre las cadenas provoca una reducción de las fuerzas de atracción moleculares.

La mezcla entre el MHO y el PLA se ha logrado debido a que la fuerza de cohesión entre dichas sustancias es del mismo orden que la fuerza intermolecular del polímero. El PLA posee una estructura molecular ramificada, cuyas moléculas quedan enmarañadas unas con otras, esto no implica que se produzcan enlaces químicos entre ellas.

Al aumentar la movilidad entre las cadenas, se aumenta con ella la ductilidad y flexibilidad del material. Esto implica un aumento de la capacidad de absorción de impacto, ya que la estructura del material plástico es menos rígida.

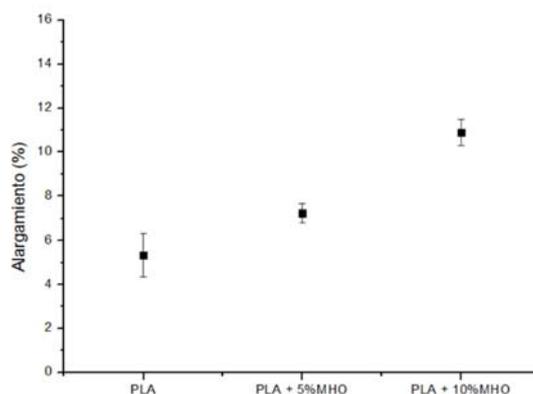


Figura 2. Efecto de la adición de MHO en el alargamiento del material.

Del mismo modo, se observa en la 2, un aumento del 204% en el alargamiento del PLA con un 10% en peso de MHO respecto del PLA sin plastificante, tras someterlos a un ensayo de tracción. Este fenómeno también es causado por la dispersión del MHO en la matriz del PLA. Como se ha mencionado anteriormente, el plastificante se entremezcla con las cadenas poliméricas del PLA provocando una mayor movilidad de estas. Esto dota al material de una cierta plasticidad, convirtiendo al PLA en un material menos rígido, el cual se puede deformar con mayor facilidad, y por esto el alargamiento que presenta el PLA cuando se le añade el plastificante aumenta.

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que el plastificante cumple su función, puesto que modifica las propiedades mecánicas, mejorando la ductilidad del material. Esto se debe a que las moléculas de MHO se introducen entre las moléculas del PLA, provocando un aumento del volumen libre y por tanto reduciendo la temperatura de transición vítrea del material. En otras palabras, se obtiene un material más plástico, el cual es menos resistente que el PLA pero su ductilidad se incrementará considerablemente.

AGRADECIMIENTOS

Luis Quiles Carrillo quiere agradecer al Ministerio de Educación, Cultura y Deportes por el apoyo financiero a través de la beca FPU15 / 03812.

REFERENCIAS

[1] D.K. Schneiderman, C. Gilmer, M.T. Wentzel, M.T. Martello, T. Kubo, J.E. Wissinger, Sustainable Polymers in the Organic Chemistry Laboratory: Synthesis and Characterization of a

- Renewable Polymer from δ -Decalactone and L-Lactide, *Journal of Chemical Education* 91(1) (2013) 131-135.
- [2] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, Poly(lactic acid) technology, *Advanced materials* 12(23) (2000) 1841-1846.
- [3] I. Pillin, N. Montrelay, Y. Grohens, Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?, *Polymer* 47(13) (2006) 4676-4682.
- [4] L.M. de Espinosa, M.A. Meier, Plant oils: the perfect renewable resource for polymer science?!, *European Polymer Journal* 47(5) (2011) 837-852.
- [5] M.A. Meier, J.O. Metzger, U.S. Schubert, Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science, *Chemical Society Reviews* 36(11) (2007) 1788-1802.
- [6] Y. Lu, R.C. Larock, Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: preparation, properties, and applications, *ChemSusChem* 2(2) (2009) 136-147.
- [7] M.A. Meier, Metathesis with oleochemicals: new approaches for the utilization of plant oils as renewable resources in polymer science, *Macromolecular Chemistry and Physics* 210(13-14) (2009) 1073-1079.
- [8] S. Tan, W. Chow, Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: a review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 49(15) (2010) 1581-1590.
- [9] Y. Xia, R.C. Larock, Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications, *Green Chemistry* 12(11) (2010) 1893-1909.

Caracterización de las propiedades mecánicas del ácido poliláctico plastificado con un aceite natural de soja

L. Quiles, S. Duart, N. Montanes, A. Jorda, L. Sanchez-Nacher

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM)

Universitat Politècnica de València (UPV), 03801, Alcoy (Spain)

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

e-mail: luiquic1@epsa.upv.es

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el uso de aceite de soja epoxidado acrilado (AESO) y sus efectos sobre las propiedades mecánicas del ácido poliláctico (PLA). El AESO está pensado como un aditivo respetuoso con el medio ambiente que ayuda a contrarrestar la alta fragilidad intrínseca del PLA, ofreciendo un efecto de plastificación. El contenido de AESO introducido en las formulaciones ha variado en el intervalo de 0 a 10% en peso total. Los resultados obtenidos muestran un importante aumento en la resistencia al impacto de Charpy, mientras que las propiedades mecánicas resistentes se mantienen o incluso mejoran con el incremento del contenido en AESO. Aunque el efecto plastificante de AESO no es particularmente alto, si es notable el aumento de tenacidad, sin dejar de lado la resistencia mecánica global del PLA. Por esta razón, el AESO representa una solución respetuosa con el medio ambiente para obtener formulaciones plastificadas de PLA.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el ácido poliláctico (PLA) es con diferencia uno de los biopoliésteres más prometedores, ya que presenta un buen equilibrio entre las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y de barrera, poseyendo a su vez un precio cada día más competitivo. Su principal inconveniente es su fragilidad intrínseca, lo que es un tema clave para el desarrollo de muchas aplicaciones industriales. Y es por ello que la mayoría de los usos industriales del PLA se basan en formulaciones plastificadas para superar dicha alta fragilidad intrínseca. Aunque el objetivo principal del uso de estos plastificantes es mejorar la flexibilidad y la procesabilidad del polímero base, algunas otras propiedades pueden verse afectadas, tales como la cristalinidad, la transparencia, etc. [1]

Por otra parte, es importante destacar que el PLA puede sufrir hidrólisis, al igual que le suceden a otros poliésteres, lo que lo hace potencialmente biodegradable, o más bien, desintegrable, siempre que se den determinadas condiciones controladas de compost, en presencia de microorganismos y con un cierto grado de humedad.

En los últimos tiempos se ha propuesto una amplia variedad de plastificantes para el PLA. Por ejemplo varios ésteres de ácidos adípico, cítrico y succínico, entre otros, han dado buenos resultados en términos de plastificación del PLA o su compatibilización con otros poliésteres de base biológica [2]. También se ha trabajado la plastificación del PLA empleando para ello glicerol, el cual a pesar de que ejerce un pobre efecto plastificante sobre el PLA, los glicoles oligoméricos y poliméricos y algunos ésteres se han incorporado con éxito en formulaciones industriales de PLA [3].

En referencia a los aceites vegetales, es preciso señalar su creciente uso en la industria de los polímeros como material de partida para la síntesis de polímeros o aditivos [4-7]. Los aceites vegetales se han empleado sin modificar o modificados como plastificantes del PLA, pero son los aceites vegetales modificados los que ofrecen una mejor eficacia, ya que los parámetros de solubilidad de los aceites vegetales modificados químicamente están más cerca de los del PLA [8]. De hecho, el uso de aceites vegetales epoxidados (EVOs) representa una solución respetuosa con el medio ambiente en relación al tema de la plastificación del PLA. Los aceites vegetales consisten en una estructura de triglicéridos en la que, diferentes ácidos grasos están unidos químicamente a una molécula de glicerol mediante enlaces éster. La característica principal de algunos ácidos grasos es la presencia de dobles enlaces carbono-carbono que permite una amplia variedad de modificaciones químicas que pueden ser útiles para mejorar las interacciones polímero-plastificante. Varios aceites vegetales epoxidados han sido usados con éxito como plastificantes del PLA, como los ésteres de ácidos grasos epoxidados (EFAE) [9], el aceite de soja epoxidado (ESBO) [10] o una combinación de aceite de palma epoxidado (EPO) con aceite de soja (ESBO) [11].

Otra modificación interesante es la maleinización por reacción de "eno" (principalmente) y la condensación de "Diels-Alder" (en el caso de enlaces dobles carbono-carbono conjugados) [12].

Con respecto a los aceites acrilados (AEVOs), Mauck y col. han trabajado el uso potencial del aceite de soja epoxidado acrilado (AESO) para obtener películas de PLA plastificadas, en combinación con aceite de soja y un polímero en estrella de poliláctido. En su trabajo, se evalúa la eficiencia del AESO en un 5% en peso total, en comparación con otras formulaciones a base de aceite de soja y un polímero derivado de PLA [13]. Hasta donde sabemos, no se ha realizado un estudio en profundidad de la influencia del contenido de AESO sobre los efectos de plastificación de las formulaciones de PLA procesadas con técnicas de fabricación convencionales, tales como la extrusión seguida de moldeo por inyección. Por esta razón, este trabajo se centra en la evaluación de diferentes contenidos de AESO en el intervalo de 2,5 a 10% en peso total como plastificante para formulaciones industriales de PLA con tenacidad mejorada.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

El ácido poliláctico (PLA) usado como base es un biopolímero comercial grado Ingeo™ 3251D de NatureWorks (Minnetonka, EE.UU.). Se trata de un grado especialmente formulado para moldeo por inyección, con una densidad de $1,24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y un índice de fluidez (MFI) de $35 \text{ g}\cdot 10\text{min}^{-1}$ medido a $190 \text{ }^\circ\text{C}$, con una carga de 2,16 kg. El aceite de soja epoxidado acrilado (AESO) empleado como aditivo plastificador en las formulaciones de PLA del presente trabajo fue suministrado por Sigma Aldrich (Madrid, España). Este grado comercial viene con 4000 ppm de hidroquinona como inhibidor para evitar la polimerización.

Se han preparado formulaciones con una concentración de AESO al 2,5%, 5%, 7,5% y 10%, las cuales son comparadas en términos de propiedades mecánicas con el PLA virgen. Para la correcta elaboración de los compuestos se ha efectuado un mezclado en fundido utilizando para ello una extrusora de doble tornillo corrotante D30 de Dupra (Alicante, España), con un diámetro de 25 mm y una ratio L/D de 24. El perfil de temperaturas de proceso aplicado fue fijado en 180°C (zona de alimentación), 185°C ,

190°C y 195°C (boquilla) y la velocidad de giro se estableció en 20 rpm. Tras la extrusión los materiales han sido peletizados como paso previo al proceso de inyección de probetas normalizadas para los ensayos de tracción y de impacto. La inyectora usada ha sido una Erinca S.L. (Barcelona, España) con un perfil de temperaturas de proceso de 165°C (zona de alimentación), 170°C, 175°C y 180°C (boquilla de inyección).

Ensayos

Los ensayos de caracterización mecánica realizados a los compuestos formulados, así como del PLA virgen, son los de tracción e impacto, utilizando para ello la máquina universal de ensayos de tracción ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) y la máquina de ensayos totalmente instrumentada con un péndulo Charpy de la firma Metrotec (San Sebastián, España). En los ensayos de tracción se han atendido las especificaciones de la norma ISO 527 y en los de impacto las de la norma ISO 179.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La 1 muestra la evolución de las propiedades mecánicas del PLA tratado con AESO. Respecto a la resistencia a la tracción, el PLA virgen se caracteriza por un valor de 66 MPa. Como se puede ver, destaca una ligera disminución en la resistencia a la tracción con el aumento del contenido de AESO. De hecho, la resistencia a la tracción permanece en valores altos (63-64 MPa) hasta un 7,5% en peso de AESO y es sólo para contenidos elevados de AESO (10% en peso) cuando se puede detectar una disminución ligeramente superior (por debajo de 60 MPa). En cuanto al alargamiento porcentual a la rotura, el máximo valor en los materiales desarrollados en la presente investigación se obtiene para un contenido de AESO del 10% en peso total, registrándose un valor de 10,6%, lo que representa un aumento porcentual de 113%, consiguiéndose de esta manera el efecto buscado de reducción de la fragilidad intrínseca del PLA. En cuanto al módulo de elasticidad se puede apreciar que éste no disminuye, sino que también aumenta con el contenido de AESO.

Tabla 1. Caracterización mecánica de los compuestos de PLA/AESO.

Muestra	Tracción			Energía impacto Charpy (kJ·m ⁻²)
	Módulo elástico (MPa)	Tensión de rotura (MPa)	Alargamiento (%)	
PLA100	2015±140	66,0±1,7	4,97±0,6	19,5 ± 2,6
PLA97,5_AESO2,5	2110±114	63,7±2,4	6,87±0,9	30,6 ± 0,1
PLA95,0_AESO5,0	2123±69	64,6±0,8	7,33±0,4	31,9 ± 0,1
PLA92,5_AESO7,5	2143±130	63,4±1,1	8,51±0,8	33,7 ± 1,7
PLA90,0_AESO10	2157±70	59,7±0,9	10,6±0,6	35,1 ± 2,3

Otra característica relevante que el AESO puede proporcionar al PLA es un aumento notable en la tenacidad, medida a través de la prueba de impacto de Charpy. El PLA virgen muestra una resistencia al impacto de Charpy de 19,5 kJ·m⁻². Con un 2,5% en peso total de AESO se logra un notable incremento hasta valores de 30,6 kJ·m⁻², lo que representa un incremento porcentual de casi el 57%. Esto se mejora incluso hasta valores de 35,1 kJ·m⁻² para un contenido de AESO del 10% en peso. Esto indica la alta eficiencia de AESO para mejorar la resistencia al impacto del PLA.

CONCLUSIONES

Se ha propuesto el aceite de soja epoxidado acrilado (AESO) como aditivo para la obtención de formulaciones de PLA plastificadas. Si bien el efecto plastificante del AESO no es alto, la tenacidad del PLA aditivado con AESO mejora notablemente. El AESO también tiene un efecto positivo sobre el alargamiento a la rotura que se incrementa desde un 4,97% (PLA virgen) hasta un 10,6% con AESO al 10% en peso. Por otra parte, otras propiedades resistentes mecánicas, tal como el módulo de tracción, aumentan, probablemente debido a un proceso de reticulación/polimerización producido por el AESO. Estos dos fenómenos combinados son los responsables del incremento mencionado de la tenacidad, desde los 19,5 kJ·m⁻² del PLA virgen, hasta los 35,1 kJ·m⁻² para la formulación endurecida con un 10% en peso de AESO.

AGRADECIMIENTOS

L. Quiles agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deportes el apoyo financiero a través de la beca FPU número de subvención FPU15 / 03812.

REFERENCIAS

- [1] Vieira MGA, da Silva MA, dos Santos LO, Beppu MM. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*. 2011;47(3):254-63.
- [2] Arrieta MP, Lopez J, Rayon E, Jimenez A. Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA-PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2014;108:307-18.
- [3] Ge HH, Yang F, Hao YP, Wu GF, Zhang HL, Dong LS. Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Plasticized Poly(L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*. 2013;127(4):2832-9.
- [4] Islam MR, Beg MDH, Jamari SS. Development of Vegetable-Oil-Based Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014;131(18):13.
- [5] Gandini A, Lacerda TM, Carvalho AJF, Trovatti E. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chemical Reviews*. 2016;116(3):1637-69.
- [6] Kozłowski R, Bujnowicz K. Polymers from vegetable oils. *Przemysł Chemiczny*. 2008;87(12):1168-70.
- [7] Wang R, Schuman TP. Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends: A comparative study with review. *Express Polymer Letters*. 2013;7(3):272-92.
- [8] Wang Q, Chen YL, Tang J, Zhang ZF. Determination of the Solubility Parameter of Epoxidized Soybean Oil by Inverse Gas Chromatography. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*. 2013;52(10):1405-13.
- [9] Ferri JM, Samper MD, Garcia-Sanoguera D, Reig MJ, Fenollar O, Balart R. Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). *Journal of Materials Science*. 2016;51(11):5356-66.
- [10] Xu YQ, Qu JP. Mechanical and Rheological Properties of Epoxidized Soybean Oil Plasticized Poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*. 2009;112(6):3185-91.
- [11] Chieng BW, Ibrahim NA, Then YY, Loo YY. Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(lactic acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties. *Molecules*. 2014;19(10):16024-38.
- [12] Ferri JM, Garcia-Garcia D, Montanes N, Fenollar O, Balart R. The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations. *Polymer International*. 2017;66(6):882-91.
- [13] Mauck SC, Wang S, Ding WY, Rohde BJ, Fortune CK, Yang GZ, et al. Biorenewable Tough Blends of Polylactide and Acrylated Epoxidized Soybean Oil Compatibilized by a Polylactide Star Polymer. *Macromolecules*. 2016;49(5):1605-15.

Estudio de la cinética de absorción de agua de un WPCs de ácido poliláctico y cáscara de almendra plastificado con MLO

L. Quiles-Carrillo ⁽¹⁾, N. Montanes ⁽¹⁾, S. Torres-Giner ^{(2) (3)}, O. Fenollar ⁽¹⁾

*(1) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy, (Alicante)
e-mail: luiquic1@epsa.upv.es*

(2) Novel Materials and Nanotechnology Group, Institute of Agrochemistry and Food Technology (IATA), Spanish Council for Scientific Research (CSIC), Avenida Agustín Escardino 7, Paterna 46980 Spain

(3) School of Technology and Experimental Sciences (ESTCE), Universitat Jaume I (UJI), Avenida de Vicent Sos Baynat s/n, Castellón 12071 Spain

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado como afecta la incorporación de una carga lignocelulósica como la cáscara de almendra (AHF) y un compatibilizante natural como el MLO en la capacidad de absorción de agua de las mezclas seleccionadas. Se han utilizado distintos porcentajes de aceite de linaza maleinizado (MLO) para ver cómo afectan a la capacidad de absorción del agua del PLA con una carga constante de cáscara de almendra con el fin de determinar cómo afecta la incorporación de distintos porcentajes de un compatibilizante natural a la capacidad de absorción de agua del biopolímero.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la concienciación sobre los problemas ambientales provenientes del uso de materiales no reciclables y en especial los derivados del petróleo está generando un avance significativo en el estudio de materiales amigables con el medio ambiente. Existen una serie de materiales basados en compuestos poliméricos que son reforzados o combinados con fibras naturales (NFRPs) o compuestos de madera y polímero (WPC) [1]. Este tipo de materiales han aumentado considerablemente durante los últimos años y se están empleando para aplicaciones en multitud de sectores tales como la automoción, construcción, embalaje, etc.

Las principales desventajas de utilizar cargas naturales en polímeros, es la poca capacidad que tienen de dispersión y la mala compatibilidad entre el polímero y la partícula. Esto provoca una reducción de propiedades debido a que la matriz polimérica es altamente hidrofóbica y las carga naturales, en partícula las lignocelulósicas, son notablemente hidrofílicas, lo que provoca una baja compatibilidad entre ellas.[2] Además, la incorporación de cargas naturales lignocelulósicas como la cáscara de almendra aumenta de manera notable la capacidad de absorción del agua del biopolímero, cosa que reduce de manera notable las propiedades mecánicas en ambientes con mucha humedad.

Actualmente existen una serie de métodos para mejorar de manera significativa tanto la dispersión como la compatibilidad entre el polímero y la carga natural a partir de agentes compatibilizadores como el maleic anhidrido, MA. [3, 4] Estos compatibilizadores permiten generar un puente entre la partícula lignocelulósica y la cadena polimérica. En el caso estudiado se utiliza MLO y se pretende observar cómo afecta la incorporación

de distintos porcentajes de este compatibilizante/plastificante en la absorción de agua de material.

EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del estudio se han comparado el PLA con la adición de un 30% de cáscara de almendra constante y dos porcentajes distintos de MLO.

El PLA utilizado fue el Ingeo™ Biopolymer 3251D, el cual fue suministrado por la empresa NatureWorks (Minnetonka, USA). La cáscara de almendra fue suministrada por la empresa valenciana Jesol Materias Primas (Valencias, Spain). Dicha cáscara fue tamizada utilizando un modelo RP09 CISA® agitador de tamices (Barcelona, España) para seleccionar un tamaño de partícula medio homogéneo de 150 micras. El MLO se obtuvo de Vandeputte (Mouscron, Bélgica).

Se procedió a la elaboración de los distintos compuestos mezclándolos en fundido mediante el proceso de extrusión con ayuda de la extrusora de doble husillo corrotante D30 Dupra (Alicante, España). Posteriormente se inyectaron probetas normalizadas empleando para ello la inyectora industrial modelo 270/75 de Mateu&Solé® (Barcelona, España).

La cinética de absorción de agua de los diferentes compuestos se obtuvo después de un periodo de 15 semanas. Para ello se cogieron muestras de 4x10x80 mm de los diferentes compuestos fueron sumergidas completamente en agua destilada a $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Las muestras se retiraban del agua semanalmente, se eliminaba toda el agua superficial, se limpiaban con un paño seco y se pesaban con una balanza analítica de $\pm 0,1$ mg.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Uno de los inconvenientes más importantes de los compuestos verdes y de cualquier material a base de rellenos hidrófilos es su tendencia a absorber agua. La Figura muestra la evolución de la absorción de agua para el PLA puro y las mezclas con la carga natural y el compatibilizante durante un período de 15 semanas. El PLA puro muestra una absorción de agua relativamente baja en el periodo de prueba, con un valor asintótico de aproximadamente 0,7%. Esto apoya su comportamiento hidrófobo que sabíamos que adopta el PLA. Sin embargo, después de la incorporación de AHF, todas las muestras muestran un notable aumento en la captación de agua.

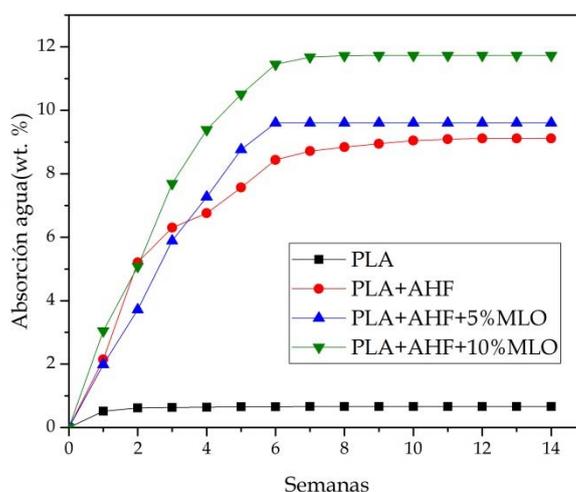
Se aprecia como la pendiente durante la primera semana es muy pronunciada con el comportamiento Fickiano típico [5]. En esta ley se postula que el flujo va desde una región de alta concentración a las regiones de baja concentración, con una magnitud que es proporcional al gradiente de concentración. Este notable aumento en la captación de agua está directamente relacionado con la presencia de la carga lignocelulósica (AHF), con un elevado número de grupos hidroxilo que pueden reaccionar fácilmente con el agua y la humedad.

Tabla 1. Datos de absorción de agua para las composiciones de PLA con cáscara de almendra y distintos porcentajes de MLO

Semanas	Materiales			
	PLA	PLA+AHF	PLA+AHF+5%MLO	PLA+AHF+10%MLO
1	0,52	2,15	1,99	3,05
2	0,62	5,21	3,72	5,08
3	0,63	6,30	5,89	7,69
4	0,64	6,76	7,27	9,39
5	0,65	7,57	8,76	10,50
6	0,66	8,44	9,60	11,45
7	0,66	8,72	9,60	11,68
8	0,67	8,84	9,60	11,72
9	0,67	8,95	9,60	11,73
10	0,67	9,04	9,60	11,73
11	0,67	9,09	9,60	11,73
12	0,67	9,11	9,60	11,73
13	0,67	9,11	9,60	11,73
14	0,67	9,11	9,60	11,73
15	0,67	9,11	9,60	11,73

Si se observa de manera comparativa los valores de la

Tabla 1, se aprecia como la adición de los distintos porcentajes de MLO ofrecen un claro aumento de la absorción de agua. En el caso de la adición de un 5% de MLO supone una menor absorción de agua las tres primeras semanas, pero es a partir de la cuarta semana cuando la absorción es ligeramente superior llevando a superar en la fase asintótica por un 0,5% la absorción del PLA con AHF. En el caso del 10% de MLO, el aumento es mucho mayor, manteniendo incluso en las primeras semanas el mismo comportamiento del biopolímero sin compatibilizante. Se nota la clara diferencia en la figura 1, donde se aprecia como aumenta hasta un 11,73% la absorción final. Esto es una consecuencia directa de sus efectos de plastificación a medida que aumenta el volumen libre y esto permite que el agua entre en su estructura.

**Figura 1.** Evolución de la absorción de agua de las distintas composiciones.

Por lo tanto, la AHF, con su alto número de grupos hidroxilo, tiene una alta tendencia a atrapar la humedad [6]. La presencia MLO no ofrece ninguna mejora en relación a la capacidad de absorción de agua de la mezcla debido a que el efecto plastificante que ejerce sobre la matriz PLA incrementa el volumen libre y esto favorece la penetración de agua.

CONCLUSIONES

Se ha comprobado como la adición de una carga lignocelulósica a un polímero supone un gran aumento de la absorción de agua, además la adición de un plastificante/compatibilizante natural como el MLO ejerce un efecto negativo en la absorción de agua debido al incremento de volumen libre sobre la matriz polimérica. En el caso de utilizar este tipo de materiales en zonas con mucha humedad, este notable incremento de absorción de agua puede suponer un factor muy importante a la hora de tener en cuenta el material, sobre todo por la reducción de propiedades mecánicas que supone una gran cantidad de agua en su estructura.

AGRADECIMIENTOS

Luis Quiles Carrillo quiere agradecer al Ministerio de Educación, Cultura y Deportes por el apoyo financiero a través de la beca FPU15 / 03812.

REFERENCIAS

- [1] H. Essabir, M.O. Bensalah, D. Rodrigue, R. Bouhfid, A. el kacem Qaiss, Biocomposites based on Argan nut shell and a polymer matrix: effect of filler content and coupling agent, *Carbohydrate polymers* 143 (2016) 70-83.
- [2] B. Rai, G. Kumar, V. Tyagi, R. Diwan, U. Niyogi, Development and Characterization of Green Composite from Euphorbia Coagulum and Banana Fiber, *Journal of Polymer Materials* 32(3) (2015) 305.
- [3] D. García-García, A. Carbonell, M. Samper, D. García-Sanoguera, R. Balart, Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder, *Composites Part B: Engineering* 78 (2015) 256-265.
- [4] C. Nyambo, A.K. Mohanty, M. Misra, Effect of maleated compatibilizer on performance of PLA/wheat Straw-Based green composites, *Macromolecular Materials and Engineering* 296(8) (2011) 710-718.
- [5] G. Yew, A.M. Yusof, Z.M. Ishak, U. Ishiaku, Water absorption and enzymatic degradation of poly (lactic acid)/rice starch composites, *Polymer Degradation and Stability* 90(3) (2005) 488-500.
- [6] S. Kuciel, P. Jakubowska, P. Kuźniar, A study on the mechanical properties and the influence of water uptake and temperature on biocomposites based on polyethylene from renewable sources, *Composites Part B: Engineering* 64 (2014) 72-77.

Revalorización del residuo de orujo mediante la tecnología Wet-Laid de fabricación de no tejidos

Óscar Gutiérrez⁽¹⁾, Lourdes Sanchez ⁽²⁾, Eduardo Fages ⁽¹⁾

*(1) Instituto Tecnológico Textil (AITEX)
Plaza Emilio Sala, 1 03801 Alcoy (Alicante)
e-mail: (Óscar Gutiérrez) ogutierrez@aitex.es
e-mail: (Eduardo Fages) efages@aitex.es*

*(2) Instituto de Tecnología de Materiales
Universidad Politécnica de Valencia (Campus de Alcoy)
Plaza Ferrándiz y Carbonell, sn 03801 Alcoy (Alicante)
e-mail: lsanchez@mcm.upv.es*

RESUMEN

En el presente trabajo se ha realizado un estudio de la revalorización del residuo de orujo sobrante en el proceso de obtención del aceite de oliva para el desarrollo de nuevos materiales. Para dicha revalorización se ha utilizado la tecnología Wet-Laid para la fabricación de no tejidos con la combinación de varias fibras termoplásticas de origen bio y sintéticas. A partir de dichos no tejidos se han desarrollado materiales compuestos con la tecnología de moldeo por compresión y materiales aislantes mediante procesos de laminado en continuo. Finalmente se han caracterizado los materiales desarrollados para la determinación de las capacidades de aislamiento térmico y acústico.

INTRODUCCIÓN

Desde hace unos años se ha podido observar una nueva conciencia social con un interés creciente en temas de medioambiente, reciclado y reaprovechamiento de residuos de distinta naturaleza con el objetivo de devolverlos a la cadena de valor [1]. Por este motivo se ha planteado este proyecto. El residuo de orujo es el subproducto procedente de la elaboración del aceite de oliva, dicho material bastante contaminante si es depositado en el medio ambiente de forma descontrolada pudiendo contaminar acuíferos y ríos cercanos, pudiendo alterar los ecosistemas acuáticos de su alrededor.

El residuo de orujo se genera en el proceso de segunda extracción del aceite contenido en los restos sólidos de alperujo generados en la primera extracción del aceite de oliva virgen extra. En esta segunda extracción se utilizan métodos de centrifugado y químicos para la obtención del aceite de orujo de oliva crudo produciéndose el residuo de orujo utilizado en el presente proyecto ^[2]^[3].

En el presente proyecto se ha considerado la tecnología Wet-Laid para el desarrollo de no tejidos que pueden servir como base para la fabricación de materiales compuestos y aislantes. La tecnología Wet-Laid deriva de procesos papeleros, pero presenta ciertas modificaciones estructurales para poder utilizar diferentes tipos de materias primas en formato fibra o granulado mezcladas con fibras termoplásticas. Estas fibras termoplásticas ayudan a consolidar el no tejido con la aplicación de calor para fundir dichas fibras y también secar el no tejido, ya que se utiliza agua como medio de formación.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

La parte experimental se ha dividido en tres tareas o fases según el proceso de desarrollo realizado:

- Desarrollo de los no tejidos de residuo de orujo mediante la tecnología de Wet-Laid.
- Desarrollo de materiales compuestos, a partir de los no tejidos de residuo de orujo, mediante la tecnología de termocompresión.
- Desarrollo de materiales aislantes, a partir de los no tejidos de residuo de orujo, mediante procesos de laminado.

A continuación, se describen cada una de las fases enumeradas anteriormente.

Desarrollo de los no tejidos de residuo de orujo mediante la tecnología de wet-laid
Mediante la tecnología de Wet-Laid de formación de no tejidos se ha desarrollado diferentes prototipos combinando varias fibras alternando gramajes altos y bajos. A continuación, se muestra una gráfica donde se puede observar con mayor detalle.

Tabla 1. Prototipos de no tejidos Wet-Laid de residuo de orujo.

Referencia	Residuo de orujo	NO TEJIDOS WET-LAID			Gramaje teórico (g/m ²)
		Composición %(p/p)			
		Lyocell	PLA	Bicomp. (PES/PE)	
OB100	80	10	---	10	100
OB200	80	10	---	10	200
OB300	80	10	---	10	300
OP100	80	10	10	---	100
OP200	80	10	10	---	200
OP300	80	10	10	---	300

Tal y como se muestra en la tabla anterior se han utilizado fibras termoplásticas de Ácido poliláctico (PLA) y de Bicomponente (PES/PE) para tener una comparativa entre una fibra de origen bio (PLA) con una fibra de origen petroquímico (Bicomp. (PES/PE)). Por último, hay que destacar que se han variado los gramajes con 100, 200 y 300 g/m² para comparar la diferencia de comportamiento en caracterización y determinar la cantidad óptima de material para obtener la mejor relación de coste/rendimiento.

Desarrollo de materiales compuestos, a partir de los no tejidos de residuo de orujo, mediante la tecnología de termocompresión

Mediante la tecnología de moldeo por compresión a partir de los diferentes no tejidos de residuo de orujo desarrollados con la tecnología Wet-Laid. Mediante la aplicación de presión y temperatura a varias capas de no tejido se han podido desarrollar diferentes tipos de materiales compuestos. Se han obtenido en total 6 prototipos de material compuesto, uno por cada tipo de no tejido Wet-Laid, utilizando de entre 10 a 25 capas, según gramaje, alcanzado espesores de alrededor de 4 mm.

Desarrollo de materiales aislantes, a partir de los no tejidos de residuo de orujo, mediante procesos de laminado

Mediante la tecnología de laminado en continuo se han desarrollado diferentes tipos de materiales aislantes a partir de los no tejidos Wet-Laid de residuo de orujo. Con la combinación de varias capas de no tejido y webs termofusibles y la aplicación de temperatura y ligera presión se han podido obtener unos materiales aislantes. Se han obtenido en total 6 prototipos de material aislante, uno por cada tipo de no tejido Wet-Laid, utilizando de entre 10 a 25 capas, según gramaje, alcanzado espesores de alrededor 20 mm.

Ensayos de caracterización

En el análisis de las propiedades de los materiales desarrollados se han caracterizado mediante los siguientes ensayos:

- Determinación de la absorción acústica mediante tubo de impedancia (UNE EN ISO 10534-2:2002).
- Determinación del aislamiento térmico (UNE EN 12667:2002)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los materiales desarrollados en cuanto a capacidades de aislamiento térmico y acústico han obtenido resultados interesantes posibles de comparar con los encontrados comercialmente.

Materiales compuestos

En las gráficas que se muestran a continuación se pueden ver los resultados de aislamiento térmico y acústico de los materiales compuestos desarrollados.

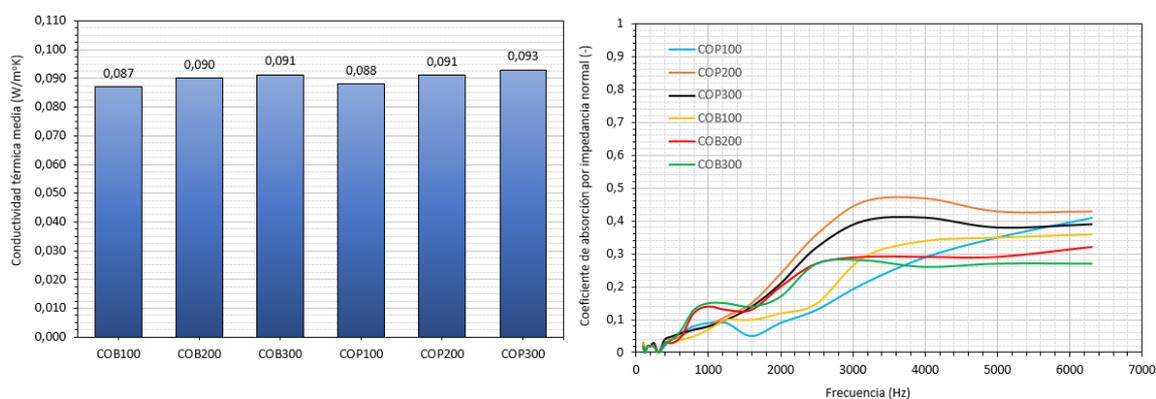


Figura 1. Gráfica de la izquierda: resultados de Conductividad térmica de los materiales compuestos. Gráfica de la derecha: resultados de determinación del coeficiente de aislamiento acústico de los materiales compuestos.

Materiales aislantes

En las gráficas que se muestran a continuación se pueden ver los resultados de aislamiento térmico y acústico de los materiales aislantes desarrollados.

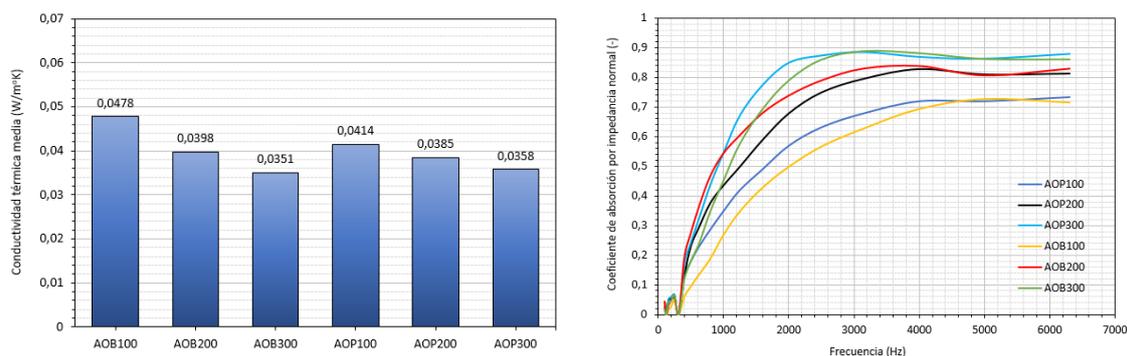


Figura 2. Gráfica de la izquierda: resultados de Conductividad térmica de los materiales aislantes. Gráfica de la derecha: resultados de determinación del coeficiente de aislamiento acústico de los materiales aislantes.

CONCLUSIONES

A partir de la caracterización de capacidades de aislamiento térmico y acústico se pueden comparar los resultados obtenidos. Se puede ver claramente como los materiales aislantes poseen una mayor capacidad de aislamiento térmico ya que presentan una conductividad térmica bastante menor que los materiales compuestos. El gramaje, en este caso, influye más en los materiales aislantes que en los materiales compuestos. Esto es debido a que los materiales aislantes con menor gramaje necesitan más capas de web termofusible por tener más capas lo que reduce su capacidad de aislamiento térmico. En cuanto a la capacidad de aislamiento acústico se puede identificar que los resultados de los materiales aislantes son mejores. En este caso el gramaje de los no tejidos actúa igual que en los ensayos de aislamiento térmico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a AITEX (Asociación de la Investigación de la Industria Textil) y al Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) por la ayuda proporcionada en cuanto a financiación y equipamiento necesario para la consecución del proyecto “Estudio y fabricación de biocomposites obtenidos a partir de residuos de orujo mediante procesos basados en tecnologías wet-laid”

REFERENCIAS

- [1] Kaplan, D. L., Biopolymers from Renewable Resources, 1, 42 (1998).
- [2] Barbucci, R., Integrated Biomaterials Science. 2002.
- [3] Bas, R.R., El aceite de orujo de oliva: Presente y futuro. Wold bulk oil exhibition 2012, 2012.

Cálculo de incertidumbres en modelos termohidráulicos: Estadísticos de orden frente a modelos GAM

F. Sanchez-Saez ⁽¹⁾, S. Carlos ⁽¹⁾, J.F. Villanueva⁽¹⁾, A.I. Sanchez ⁽²⁾, S. Martorell⁽¹⁾

*(1) Departament d'Enginyeria Química i Nuclear, Universitat Politècnica de València
Camí de Vera s/n, València, (València)
e-mail: scarlos@iqn.upv.es*

*(2) Departament. d'Estadística i Investigació Operativa Aplicades i Qualitat
Universitat Politècnica de València Camí de Vera s/n, València, (València)*

RESUMEN

En los análisis de seguridad de las centrales nucleares se realizan simulaciones de secuencias accidentales para evaluar la evolución de la planta. Los códigos utilizados presentan un gran número de parámetros inciertos o desconocidos por lo que, para asegurar la bondad de los resultados, es necesario acompañar la simulación de un análisis de incertidumbre. En este trabajo se presentan los resultados del análisis de incertidumbre de una simulación utilizando el método de Wilks, basado en estadísticos de orden, frente la utilización de metamodelos como los Modelos Aditivos Generalizados (GAM)

INTRODUCCIÓN

En los análisis de seguridad de las centrales nucleares se llevan a cabo simulaciones de secuencias accidentales para evaluar el comportamiento de la planta y la eficiencia de los sistemas de seguridad que actúan para frenar el accidente. En estas simulaciones se utilizan códigos complejos con un alto número de parámetros que, en muchas ocasiones, son inciertos o desconocidos por lo que, para asegurar la bondad de los resultados obtenidos, es decir, que las variables de seguridad se mantendrán en unos ciertos intervalos, es necesario acompañar la simulación de un análisis de incertidumbre. Dichos análisis requieren ejecutar el código un determinado número de veces que, según la técnica que se aplique, puede dar lugar a tiempos de computación excesivos. Por esta razón, la técnica más utilizada en el campo de la seguridad nuclear es el método de Wilks [1] basado en estadísticos de orden, sin embargo, una opción que podría ser interesante consiste en la sustitución de la simulación del código por un metamodelo, cuyo coste computacional es mucho menor que del código detallado.

MÉTODOS DE CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE

Método de Wilks

Este método consiste en determinar el número de ejecuciones del código necesarias para verificar que se cumple un determinado nivel de tolerancia/confianza en las simulaciones, normalmente un 95/95 [1]. Así, el valor de la variable de seguridad se compara con el valor del límite de tolerancia superior o inferior. De este modo, si se trabaja con el estadístico de primer orden, el número de ejecuciones del código es de 59 para un nivel 95/95, y proporciona resultados muy conservadores. Si se trabaja con estadísticos superiores, segundo, tercer o cuarto orden, el número de ejecuciones del

código necesario es 59; 93; 124 y 153, respectivamente. Aunque aumenta el número de ejecuciones, éstas se mantienen en valores aceptables.

Modelo GAMS

Si se sustituye el código termohidráulico por un metamodelo, el coste computacional es lo suficientemente bajo como para obtener un número de muestras de la variable de seguridad suficiente para poder obtener la función de distribución de la variable. Los Modelos Aditivos Generalizados (GAM) pueden trabajar relaciones no monotónicas entre la respuesta real y los predictores sin utilizar transformaciones o polinomios [2]. Sin embargo, estos modelos pueden ser poco conservadores, por lo que se modifican introduciendo el error que se comete en la predicción [3].

APLICACIÓN A UN ACCIDENTE DE PÉRDIDA DE REFRIGERANTE

La secuencia accidental a estudiar es una pérdida pequeña de refrigerante en el primario de un reactor de agua a presión, en el que falla el sistema de inyección a alta por lo que es necesaria la despresurización del secundario para que entren los acumuladores y la inyección a baja [4]. En este transitorio la variable de seguridad es la temperatura máxima de vaina (PCT) cuya evolución, obtenida con el código termohidráulico TRACE, se presenta en la Figura 1. El objetivo es calcular la incertidumbre del valor máximo que alcanza la PCT.

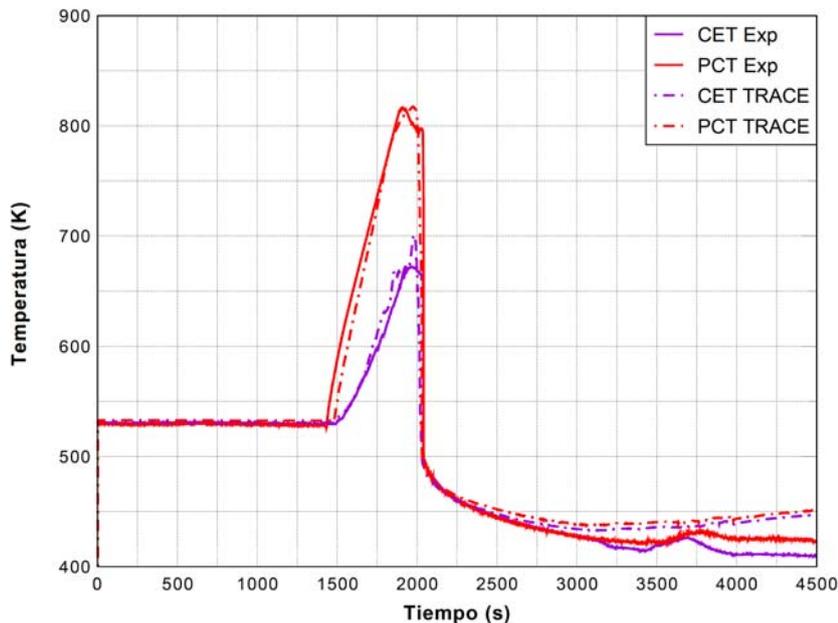


Figura 1: Evolución de la Temperatura de Vaina

Se han realizado un total de 1000 ejecuciones del transitorio para obtener los valores máximos de la PCT variando 14 parámetros de entrada del código TRACE, con los que se ha obtenido el percentil 95% de la distribución, y que se presenta como la línea azul de la Fig. 2. Se observa que es un valor mayor que el experimental representado por la línea verde en la Fig. 2, lo cual es aceptable desde el punto de vista de la seguridad. Además, se han obtenido los intervalos 95/95 utilizando el método de Wilks para los estadísticos de primer, segundo, tercer y cuarto orden cuyos resultados se muestran en

la Fig. 2 como W1, W2, W3 y W4 respectivamente. Se observa que para el estadístico de primer orden los resultados son conservadores, puesto que el valor de la PCT que se predice es mayor que el de la muestra total y que, a medida que se va aumentando el orden, se pierde conservadurismo, sin embargo, son necesarias más ejecuciones del código y aumenta la carga computacional. Se han construido cuatro modelos GAM con los tamaños de muestra que requiere el método de Wilks para los diferentes estadísticos, representados en la Fig. 2 como GAM1, GAM2, GAM3 y GAM4. Se observa que el metamodelo es poco conservador, puesto que los resultados del GAM1 están ya en el valor del 95% de toda la muestra total, mientras que el GAM 4 se encuentra por debajo. Este resultado no es el aconsejable desde el punto de vista de la seguridad. Con el objetivo de eliminar este efecto se han construido cuatro nuevos modelos GAM, uno para cada tamaño de muestra, que introduce la corrección del error cometido en el ajuste y que está representado en la Fig. 2 por GAMPE1, GAMPE2, GAMPE3 y GAMPE4. Realizando esta corrección se observa que los valores vuelven a ser conservadores.

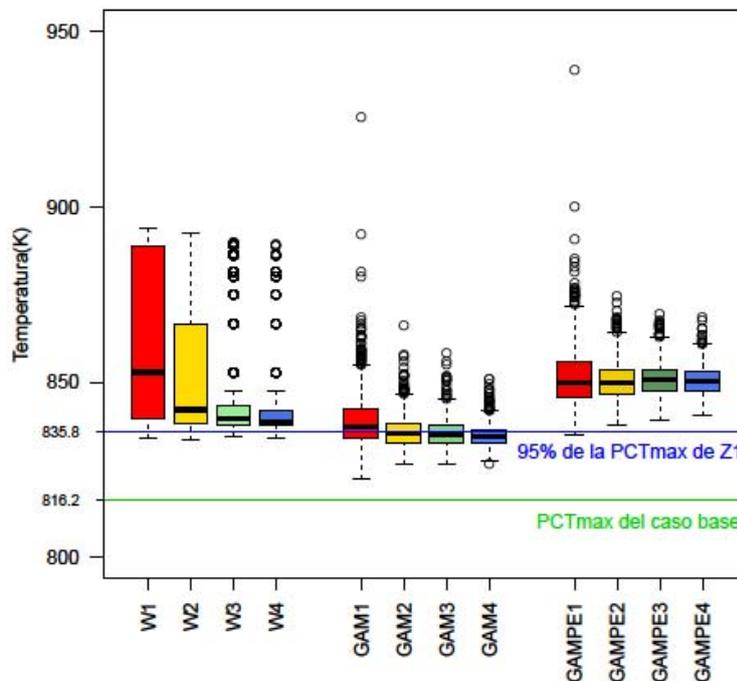


Figura 2: Resultados de la estimación 95/95 del límite superior de la PCT

Para evaluar el funcionamiento de los métodos empleados se han construido cuatro métricas: La cobertura media (CM) que indica la parte de la distribución de referencia que cubre cada método. La desviación típica (CD) y el coeficiente de variación (CV) que miden la variabilidad de los resultados y el conservadurismo (CC) que mide el porcentaje de los resultados conservadores que proporciona el método. Los resultados de las métricas se exponen en la Tabla 1. Se observa que respecto a las métricas CM y CC los resultados del GAM pueden considerarse bastante pobres, sin embargo, el método GAMPE si proporciona buenos resultados de CC para cualquier tamaño. Para la métrica CM el método de Wilks y el GAMPE proporcionan resultados similares. En cuanto a la

dispersión, según la métrica CD el método GAMPE es el que mejores resultados proporciona.

Tabla 1. Resultados de las distintas métricas para los métodos analizados.

Método	CM	CD	CV	CC
W1n=59	98.4	1.44	1.46	92.4
W2 n=93	97.9	1.34	1.37	90.2
W3 n=124	97.6	1.27	1.30	89.1
W4 n=153	97.4	1.15	1.18	88.2
GAM1 n=59	94.8	4.44	4.69	53.6
GAM2 n=93	93.5	4.27	4.57	36.8
GAM3 n=124	93.4	3.96	4.24	33.8
GAM4 n=153	92.7	3.60	3.88	21.6
GAMPE1 n=59	98.7	0.34	0.35	99.8
GAMPE2 n=93	98.8	0.17	0.17	100.0
GAMPE3n=124	98.8	0.13	0.14	100.0
GAMPE4 n=153	98.8	0.11	0.11	100.0

CONCLUSIONES

Las simulaciones de los códigos para asegurar unos buenos valores de las variables de seguridad deben ir acompañados por un análisis de incertidumbre. Normalmente se realiza con el método de Wilks utilizando el estadístico de primer orden que es conservador, sin embargo, existen otras alternativas como utilizar órdenes superiores o sustituir el código por un metamodelo. En este caso se ha utilizado un modelo GAM en el que además se ha introducido una corrección por el error del ajuste, observándose que el GAMPE es más ajustado al valor de la distribución total, siendo a su vez conservador. Esto se analiza de forma cuantitativa con un conjunto de métricas definidas.

AGRADECIMIENTOS

Al programa PAID de la Universitat Politècnica de València y al Consejo de Seguridad Nuclear a través de los acuerdos MASA, SIN/4078/2013/640, y CAMP, STN/4524/2015/640

REFERENCIAS

- [1] Wilks S.S. Ann. Math. Stat. 12:1, 91–96 (1941).
- [2] Hastie T., Tibshirani R. Stat. Sci. 1 (3), 297–318 (1986).
- [3] Picheny V., Kim N., Haftka T., Queipo N.V., Proceedings of the 49th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials, Schaumburg, IL. (2008)
- [4] Carlos S., Querol A., Gallardo S., Sanchez-Saez F., Villanueva J.F., Martorell S., Verd G., Nucl. Eng. Des. 297, 81–94.(2016)

Desalación de aguas salobres. Una fuente alternativa no convencional de agua segura

Jaime Lora-Garcia, Maria-Fernanda López-Pérez, Antonia Valor Rizo
*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: jlora@iqn.upv.es*

RESUMEN

En los últimos años existe una enorme preocupación por la conservación de los recursos naturales ante una serie de factores de cambio que conducen claramente a un escenario de escasez de agua y deterioro de la calidad de la misma. Ante la sobre-explotación de las aguas subterráneas, las fuentes no convencionales como el agua de lluvia, las aguas residuales y las aguas salobres y marinas representan cada vez más una alternativa viable para satisfacer la demanda creciente y conservar al mismo tiempo los recursos naturales. En este trabajo se analiza el uso de las aguas salobres para la producción de agua dulce mediante la técnica de desalación por osmosis inversa de baja presión con el objeto de establecer sus perspectivas frente a la desalación de agua de mar. Los resultados muestran que en función de la salinidad de la fuente salina es posible desalar el agua con consumos específicos de energía entre 0.6 y 1.2 kWh/m³ y costes inferiores a 0.3 €/m³.

INTRODUCCIÓN

La gestión adecuada de los recursos hídricos es un componente esencial del crecimiento, el desarrollo social y económico, la reducción de la pobreza y la equidad, y los servicios ambientales sostenibles. Además, en la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible se establece como objetivo prioritario, garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible para todos. Estos recursos naturales se renuevan gracias al denominado ciclo hidrológico que incluye la secuencia continua de evaporación, precipitación y escorrentía hacia el medio natural. Sin embargo, su distribución y, especialmente su disponibilidad, dependen cada vez más de una serie de factores de presión (*pressure drivers*), entre los que se incluyen entre otros, el crecimiento demográfico, el cambio climático, la contaminación de los medios naturales, y el desarrollo tecnológico. Todo ello hace que la tendencia en las últimas décadas se caracterice por el aumento progresivo de la escasez de agua y la pérdida de su calidad, alcanzando en países como el nuestro una situación de vulnerabilidad hídrica (Fig.1).

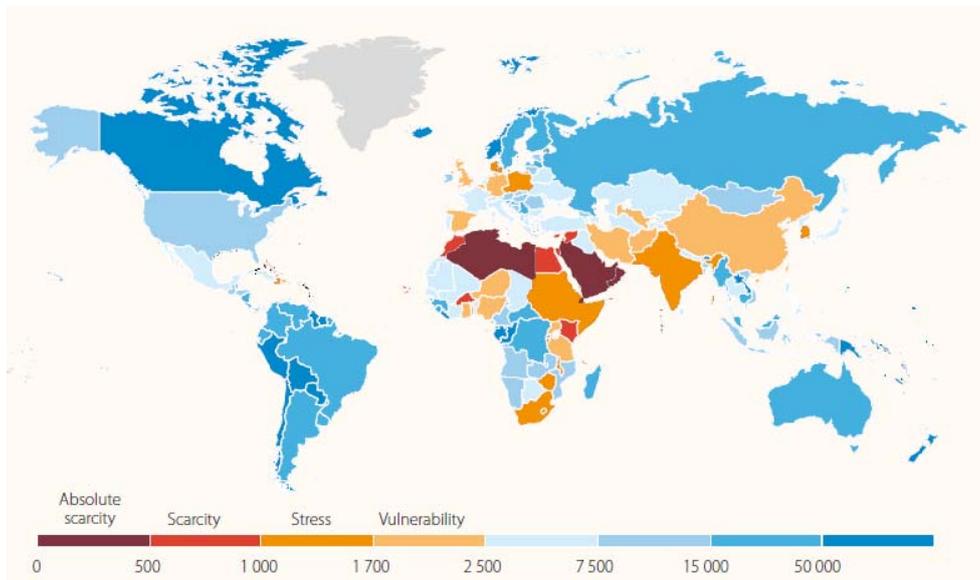


Figura 1. Disponibilidad de agua. Recursos de agua renovable (m^3 per capita·año) [1]

Ante esta grave situación, las denominadas fuentes no convencionales de agua (aguas marinas, salobres y de lluvia) constituyen hoy en día, una alternativa factible para la conservación de los recursos naturales. Entre ellas, la desalación es una técnica madura con una capacidad de producir más de 30000 Hm^3 al año de agua segura para el suministro de 300 millones de personas en 150 países [2].

La producción de agua dulce puede llevarse a cabo mediante dos tipos de mecanismos. Uno de carácter térmico basado en evaporadores multi-etapas, y otro basado en el uso de membranas semipermeables que operan con un gradiente de presión condicionado por el contenido salino del agua. En la actualidad los procesos de separación por membranas son utilizados ampliamente en todo el mundo (>60%), mientras que los térmicos solo se emplean en los países de Oriente Medio de forma combinada con la producción de energía eléctrica, y solo para el caso de agua de mar.

La eficacia separadora de las membranas ha evolucionado hasta alcanzar índices de rechazo de sales superiores al 99.7% lo que permite obtener agua dulce a partir de agua de mar en un solo paso. Aunque el inconveniente principal de esta tecnología es el elevado consumo energético, hoy en día ha se reducido hasta valores por debajo de 2.8 kWh/m^3 para agua de mar. Dado que la energía requerida depende de la salinidad del agua a tratar parece claro que las aguas salobres presentan un enorme potencial en este tipo de procesos.

El objetivo del presente estudio es analizar el diseño de diferentes sistemas de producción de agua dulce a partir de aguas salobres de diferente salinidad mediante la simulación de diferentes escenarios. A partir de los resultados obtenidos se determinará su viabilidad en términos de consumo energético y coste del agua desalada.

MÉTODOLÓGIA EXPERIMENTAL

La simulación del diseño de la desalación de aguas salobres se ha realizado con ayuda del software *Reverse Osmosis System Analysis (ROSA®)* v9.1 de *Dow Chemical*.

Como membrana de referencia se ha utilizado la BW30-440i del *standard database* de *FILMTEC® elements*. Además, se han fijado los siguientes parámetros de operación:

- flujo de permeado: 40000 m³/día.
- temperatura media de 25°C y pH=7.5.
- *fouling factor* (pérdida de propiedades permselectivas): 0.85
- conversión (permeado/alimento): 80% en dos etapas
- Salinidad (S): 8000, 6000, 3500, 2000, 1000, 650 mg/L

En la Fig. 2 se muestra el esquema del proceso de desalación empleado en las simulaciones, configurado en dos etapas para poder alcanzar la conversión exigida.

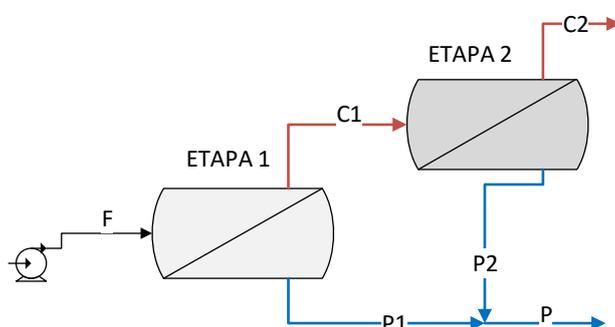


Figura 2. Esquema del proceso de desalación mediante osmosis inversa.
(F: alimento, P: permeado, C: concentrado)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos para las diferentes simulaciones estudiadas se presentan en la Tabla 1. En primer lugar, cabe señalar que en todos los casos la calidad del agua producida (S_P) es excelente con valores inferiores a 200 mg/L, y el consumo energético es entre 2 y 4.5 veces inferior al de agua de mar. Se aprecia que una salinidad inferior a 3500 mg/L este tipo de configuraciones puede trabajar a baja presión (<15 bar), pudiendo incluso aumentar la conversión hasta el 90%. Sin embargo, para salinidades superiores, aunque las presiones de operación son mayores, sería factible el uso de recuperadores de energía que reducirían el consumo entre 0.10-0.22 kWh/m³.

Tabla 1. Resultados de las simulaciones de desalación de aguas salobres.

	AS1	AS2	AS3	AS4	AS5	AS6
S_F (mg/L)	7954.7	5880.0	3484.8	2028.9	992.4	650.5
SC_2 (mg/L)	39132.7	28839.2	17313.7	10025.5	4920.9	3228.6
S_P (mg/L)	186.2	133.6	53.8	27.7	11.1	6.3
Flux J_W (Lmh)	24.3	24.9	25.9	27.0	27.7	28.6
P_F (bar)	29.44	23.67	16.09	14.12	12.95	12.84
Energía OI (kWh/m ³)	1.29	1.04	0.71	0.63	0.58	0.57
Consumo total (kWh/m ³)	1.52	1.22	0.84	0.74	0.68	0.67

Otra consideración importante es el alto valor del flux (24-29 L/m²·h) que puede conseguirse cuando se trabaja con aguas salobres ya que representa el doble del que opera en una planta desaladora de agua de mar (12-16 L/m²·h). Este hecho favorece la productividad de la instalación, y por tanto, los costes de inversión que pueden verse reducidos a la mitad en comparación con la desalación de agua de mar (Fig. 3).

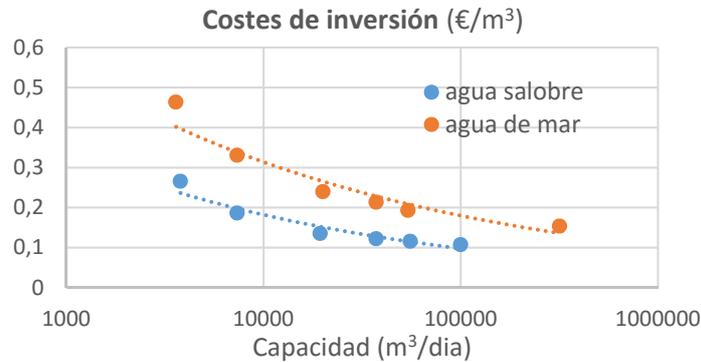


Figura 3. Coste específico de las instalaciones de desalación de agua.

Si bien queda demostrada la viabilidad del uso de aguas salobres en la producción de agua dulce, conviene recordar ciertos inconvenientes asociados a este tipo de aguas como son la limitación del recurso y la variabilidad de la composición por cuestiones hidrogeológicas de los acuíferos. Además, existe el riesgo de la presencia de contaminación orgánica por efectos de las actividades agrícolas, y la sobre-explotación de estas aguas puede inducir a afecciones ambientales en zonas del interior a determinados hábitats como los humedales.

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que la desalación de aguas salobres es una alternativa muy competitiva frente a la desalación de agua de mar en términos de productividad, así como por su menor consumo energético. Con todo ello el coste del m³ de agua desalada se reduce a más de la mitad del obtenido cuando la fuente es el mar. Los problemas que plantea la disponibilidad y variabilidad de las fuentes de agua salobre requiere un estudio de inventario para determinar en qué casos resultaría asumible este tipo de instalaciones.

Para poder maximizar el potencial de los recursos no convencionales como fuentes valiosas y sostenibles será necesario crear un entorno propicio para el cambio. Esto incluye la creación de marcos institucionales y mecanismos de financiación adecuados.

REFERENCIAS

- [1] <http://unesdoc.unesco.org/images/0022/002257/225741E.pdf>, pag. 26 (2014).
- [2] <http://idadesal.org/desalination-101/desalination-by-the-numbers/> (2015).
- [3] Ghaffour N., Missimer T.M., Amy G.L. Desalination 309, 197–207 (2013).

Desarrollo de un procedimiento rápido para el cribado de emisores alfa y beta en muestras de agua en situaciones de emergencia

M. Sáez Muñoz^(1,2), J. Ortiz⁽¹⁾, S. Carlos⁽²⁾, S. Martorell^(1,2)

*(1) Laboratorio de Radiactividad Ambiental, Grupo MEDASEGI,
Universitat Politècnica de València
Camino de Vera s/n, Valencia
e-mail: masaemuo@etsii.upv.es*

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

RESUMEN

El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat Politècnica de València ha desarrollado un procedimiento rápido para la determinación simultánea de los índices alfa total y beta total en muestras de agua. Dicho método se basa en la medida directa de la muestra por centelleo líquido reduciendo así considerablemente el tiempo de determinación con respecto a los procedimientos rutinarios. Además, el método es de gran versatilidad, ya que permite la medida gran variedad de aguas: aguas con diferente contenido salino (desde 5 g/L de aguas brutas y potables, a 35 g/L en aguas de mar) y aguas con diferente pH.

INTRODUCCIÓN

Dentro del Plan Especial ante el Riesgo Radiológico de la Comunitat Valenciana (PERR) (DECRETO 114/2013) [1], el Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat Politècnica de València (LRA-UPV) participa como laboratorio de apoyo en caso de emergencia radiactiva. La participación del LRA-UPV en dicho Plan se contempla en las fases de la Emergencia en Instalaciones Radiactivas con impacto fuera del emplazamiento. De esta forma, el LRA-UPV está adaptando sus procedimientos para poder dar una respuesta en un periodo corto de tiempo. Además, está incorporando nuevos procedimientos apropiados para matrices e isótopos ligados a dichas emergencias. En concreto, la medida de la actividad alfa total y beta total en muestras de agua es una medida rutinaria en un laboratorio de radiactividad ambiental y constituye un valor indicativo de la calidad radiológica del agua [2]. Para aguas de consumo, su actividad está limitada en el Real Decreto 314/2016 [3]. En él se establecen los límites de 0,1 Bq/L para la actividad alfa total y de 1 Bq/L para actividad beta total. Además, es una forma de “screening” en caso de emergencia radiológica para tener una idea de la contaminación debida a emisores alfa y emisores beta en el agua.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

El método consiste en la medida directa de la muestra de agua con el equipo de centelleo líquido de bajo fondo Quantulus 1220. Para ello se mezclan 8 mL de agua con 12 mL de líquido de centelleo Ultima Gold LLT en un vial de polietileno de 20 mL. A la

muestra no se le lleva a cabo ningún tipo de pretratamiento previo (preconcentración, ajuste de pH, etc.) para no dilatar el tiempo de determinación. El pH, salinidad, color, etc. son parámetros que afectan en gran medida a la detección por centelleo líquido debido al fenómeno de extinción. Dicha extinción tiene como consecuencia la disminución de la eficiencia de detección y distorsiona el espectro de emisión desplazándolo hacia canales de menor energía. De esta forma, el equipo ha de ser calibrado previamente para contemplar diferentes extinciones en la muestra.

Un parámetro que se ve gravemente afectado por la extinción de la muestra es el parámetro discriminador de impulsos alfa/beta (PSA). Para llevar a cabo la separación alfa/beta en el equipo Quantulus 1220, se ha de seleccionar un valor óptimo del parámetro PSA entre 1-256. La obtención del valor de PSA óptimo es aquel valor que hace la interferencia total ($\tau\alpha + \tau\beta$) sea mínima. Siendo la interferencia alfa ($\tau\alpha$), la fracción de partículas alfa que son medidas en el espectro beta cuando se mide un emisor alfa puro (en este trabajo, ^{241}Am); y la interferencia beta ($\tau\beta$), la fracción de partículas beta que son medidas en el espectro alfa cuando se mide un emisor beta puro (en este trabajo, $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

Es por ello, que en primer lugar se ha optimizado el parámetro PSA para permitir la medida simultánea de ambos índices. Para ello se han medido patrones de emisores alfa y beta (^{241}Am y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) para varios niveles de extinción (valor SQP(E)) y se ha minimizado la interferencia total (τ), suma de alfa y beta. De esta forma, se obtiene una recta de calibrado de PSA óptimo en función de la extinción que presente la muestra. También se ha estudiado la influencia de la diferente proporción de la actividad alfa total y la actividad beta total (1:1, 1:10, 10:1) para comprobar la robustez del procedimiento en caso de emergencia. Finalmente, se ha validado el procedimiento con muestras fortificadas por el laboratorio y muestras de intercomparación con diferente contenido en emisores alfa y emisores beta.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se muestran las curvas obtenidas de interferencia total (alfa + beta) en función del valor de PSA para diferente SQP(E) de la muestra. Se observa que las curvas se van desplazando hacia PSA óptimos menores, mientras que la interferencia total va aumentando.

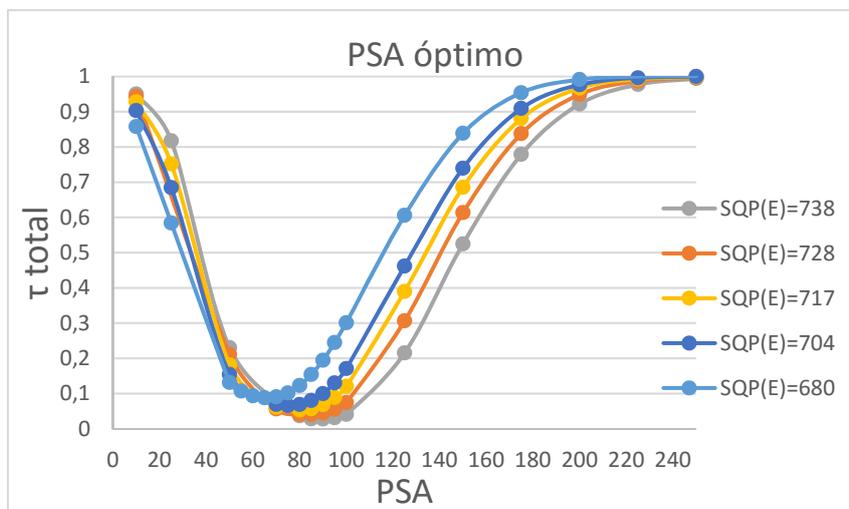


Figura 1. Interferencia total (τ) vs PSA, para diferentes niveles de extinción (SQP(E)).

Agrupando los PSA óptimos en función de la extinción (Tabla 1) y representándolos, se obtiene la curva de calibrado de PSA en función de SQP(E). Dicha recta permite llevar a cabo la mejor separación de la señal alfa y la señal beta para poder obtener un valor de actividad alfa total y actividad beta total más correcto.

$$PSA_{\text{óptimo}} = 0,422 \cdot SQP(E) - 222,12$$

Tabla 1. PSA óptimo, interferencias total, alfa y beta según la extinción de la muestra (SQP(E)).

SQP(E)	PSA óptimo	$\tau\alpha + \tau\beta$	$\tau\alpha$	$\tau\beta$
738 ± 5	90	0,0275	0,0064	0,0212
728 ± 5	85	0,0402	0,0085	0,0317
717 ± 5	80	0,0529	0,0101	0,0428
704 ± 5	75	0,0657	0,0106	0,0551
680 ± 5	65	0,0880	0,0129	0,0751

Con el parámetro PSA óptimo se midieron tres réplicas con cada proporción alfa total:beta total. En la Tabla 2 se observa que los sesgos obtenidos son inferiores al 10% en todos los casos, por lo que el método es robusto para diferentes proporciones.

Tabla 2. Valores de sesgo (%) para las diferentes proporciones alfa total y beta total.

Propor. B:A	SQP(E)	PSA	Espectro	Sesgo
1:1	737	90	BETA	1,98%
			ALFA	1,85%
1:10	733	90	BETA	3,24%
			ALFA	1,26%
10:1	739	90	BETA	1,18%
			ALFA	7,24%

Finalmente, en la Tabla 3 se muestran los resultados de los sesgos obtenidos para diferentes muestras fortificadas por el laboratorio y muestras de intercomparación. Se observa que los sesgos son inferiores al 10% en todos los casos, excepto en uno, donde la actividad alfa es baja. Cabe comentar, que en intercomparaciones internacionales el valor de sesgo que se acepta es de hasta el 50%, por lo que todos los resultados estarían aceptados.

Tabla 3. Valores de sesgo (%) para las diferentes muestras fortificadas y de intercomparación.

Ref.	Muestra	BETA Ref. A (Bq/L) ± U	ALFA Ref. A (Bq/L) ± U	Sesgo BT (%)	Sesgo AT (%)
AF1	Fortificada	-	0,511 ± 0,031	-	-7,24
AF2	Fortificada	16,98 ± 0,43	0,511 ± 0,031	8,83	5,68
AF3	Fortificada	16,25 ± 0,43	-	7,69	-
AF4	Fortificada	34,1 ± 1,2	34,6 ± 0,4	4,11	-7,23
AF5	Fortificada	337 ± 10	11,64 ± 0,2	4,04	3,35
I1	Intercomparación	14,9 ± 1,8	0,15 ± 0,02	-5,5	-
I2	Intercomparación	6,5	-	6,15	-
I3	Intercomparación	2,15	0,67	9,77	-37,31

CONCLUSIONES

El LRA-UPV ha puesto a punto un procedimiento rápido para la medida simultánea de los índices alfa total y beta total en aguas por centelleo líquido. Se han optimizado los parámetros requeridos por el equipo para la medida y cuantificación de ambos índices. Además, se han considerado diferentes proporciones de la actividad alfa y la actividad beta y se ha validado el método con muestras fortificadas y de intercomparación, siendo todos los resultados aceptables. De esta forma, el LRA-UPV podrá emplear dicho procedimiento para dar apoyo a la Generalitat Valenciana en caso de emergencia radiológica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo quieren agradecer a la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a las Emergencias de la Generalitat Valenciana el apoyo y financiación dentro del “Convenio de Colaboración para el Desarrollo del Plan de Vigilancia Radiológica en Emergencias (PVRE)”. Código CNME16/DGASRE/126.

También a la Universitat Politècnica de València por su financiación a través del “Programa para la Formación de Personal Investigador (FPI)”.

REFERENCIAS

- [1] Decreto 114/2013, de 30 de agosto, del Consell, por el que se aprueba el Plan Especial ante el Riesgo Radiológico de la Comunitat Valenciana, DOCV 02-09-2013.
- [2] Corbacho Merino J.A., Guillén Gerada J., Miralles Barranquero Y., Baeza Espasa A., Sterling Carmona A. CSN (Consejo de Seguridad Nuclear), Colección Informes Técnicos 11.2014, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental. 2014. Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables mediante la metodología de desecación y medida en detectores de ZnS(Ag) o en contador proporcional. Procedimiento 1.16.
- [3] Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, BOE-A-2016-7340.

Eliminación de contaminantes emergentes contenidos en la Directiva 2013/39/CE mediante procesos de oxidación avanzada (AOPs)

P. García-Negueroles, S. García-Ballesteros, L. Santos-Juanes, A. Arques, A. M. Amat
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: paugarne@upv.es

RESUMEN

Los contaminantes emergentes son difíciles de eliminar mediante tratamientos convencionales de depuración de aguas. Se han seleccionado contaminantes de preocupación emergente recogidos en las directivas europeas como prioritarios y se han sometido a tratamientos de foto-Fenton con la finalidad de conocer la posible degradación de los compuestos seleccionados.

INTRODUCCIÓN

La presencia habitual de microcontaminantes (MC) ha sido demostrada en los últimos años [1,2] y por tanto existe una preocupación emergente respecto a este tema. Los tratamientos convencionales no son capaces de eliminarlos; por ello, diferentes directivas de la UE regulan su vertido. La Directiva 2013/39/EU enfoca el desarrollo de nuevas tecnologías que no tengan un elevado coste para su eliminación [3].

Los procesos de oxidación avanzada pueden definirse como procesos que provocan cambios profundos en la estructura de los contaminantes. Estos procesos, se han demostrado eficientes en la eliminación de contaminantes como organoclorados, hidrocarburos aromáticos, colorantes y algunos antibióticos [4]. Se seleccionan cuatro contaminantes incorporados a la directiva 2013/39/CE y que representan los principales grupos de contaminantes, la terbutrina (TBT) es un herbicida perteneciente a la familia de las triazinas, el diclofenaco (DCF) es un antiinflamatorio, el clorfenvinfos (CVF) es un insecticida y el pentaclorofenol (PCP) es un desinfectante que se usa en la industria textil y en el tratamiento de la madera, y se sometieron a tratamiento foto-Fenton.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

El desarrollo del proceso experimental y estudio de los resultados obtenidos se realiza en el laboratorio del Grupo de Procesos de Oxidación Avanzada en el Campus de Alcoi de la UPV.

Preparación y análisis de las muestras

Se preparan muestras de la mezcla de contaminantes seleccionados a una concentración de 1ppm cada uno. Se someten a tratamiento foto-Fenton para conocer la degradación de los compuestos y su cinética. Se usa sulfato de hierro heptahidratado 4mg/L como catalizador de la reacción para activar el peróxido de hidrógeno (se adiciona la cantidad estequiométrica necesaria para la eliminación de los contaminantes) y se lleva el pH al valor óptimo para el proceso de foto-Fenton, 2,8.

El seguimiento y detección de la degradación de los contaminantes se realiza con un UHPLC (modelo Flexar UHPLC FX-10 de la marca PERKIN-ELMER) y analizador de carbono orgánico disuelto (Shimadzu modelo TOC-VCSH) para así evaluar el grado de mineralización de las muestras durante el proceso.

Los experimentos se llevan a cabo primero a escala de laboratorio en un simulador solar (ABET Sun 2000 de la casa comercial ABET Technologies modelo 11014 Sun 2000 Solar Simulator) a diferentes condiciones y posteriormente se lleva a planta piloto (modelo SOLARDETOX® ACADUS-2005/0,25 de ECOSYSTEM) el experimento que ha mostrado una mayor degradación y por tanto un mejor resultado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron una serie de experimentos en el simulador solar para conocer la cinética de reacción y la eliminación de los contaminantes.

Experimentos en el simulador solar

Las diferentes condiciones experimentales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Condiciones experimentales de las reacciones en simulador solar.

Condiciones experimentales	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
pH	2,8	2,8	2,8
Fe (II) mg/L	4	4	3
H ₂ O ₂ (μL)	12,5	6,25	12,5

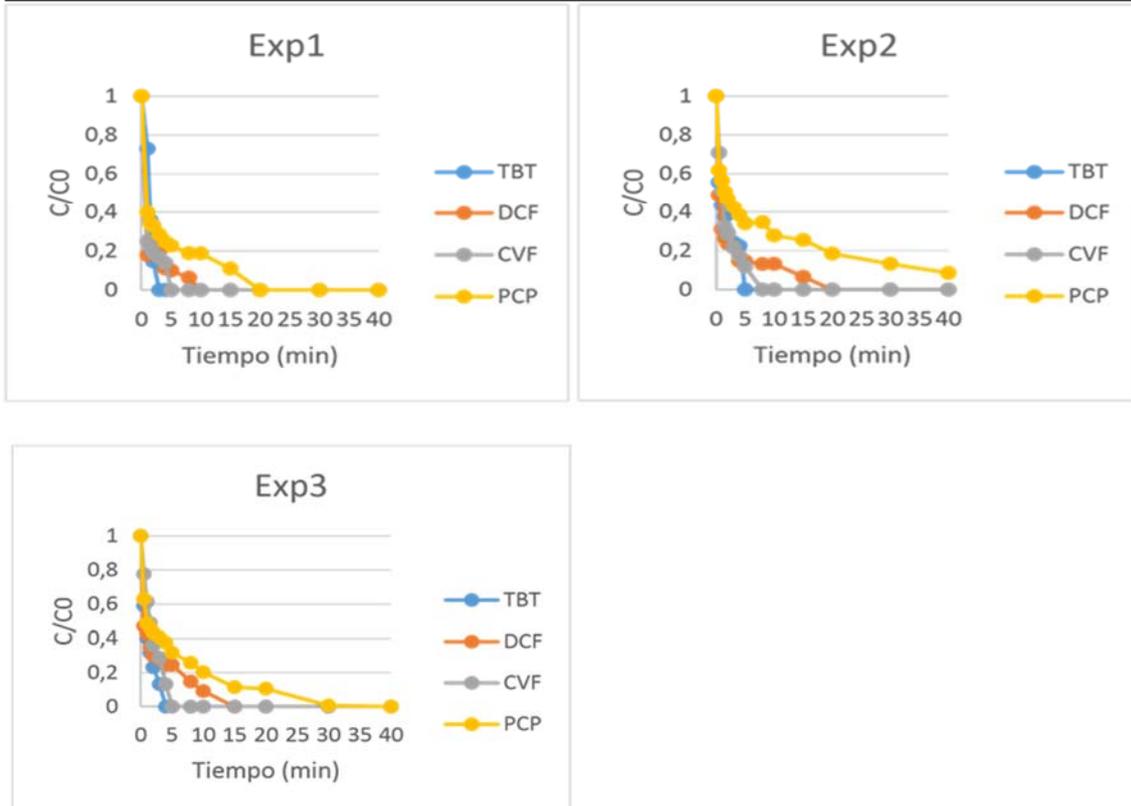


Figura1. Resultados de las reacciones foto-Fenton 4EC 1ppm a diferentes condiciones.

Se comprueba que el experimento que muestra mejores resultados de degradación es el experimento número uno.

Experimentos en planta piloto

Se realiza el experimento número uno en la planta piloto con una duración suficiente para garantizar la completa degradación de los contaminantes y el consumo del peróxido de hidrógeno ya que se procederá posteriormente a la realización de ensayos de toxicidad.

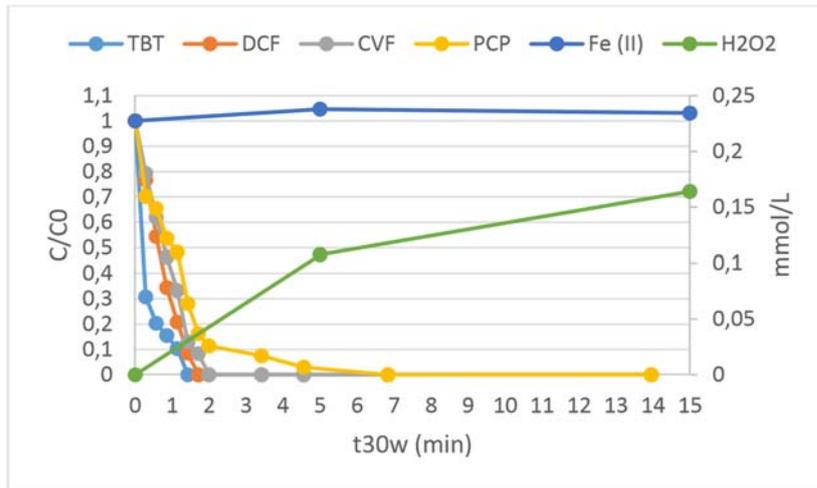


Figura 2. Experimento en planta piloto con representación del hierro en disolución y consumo de peróxido de hidrógeno en la reacción.

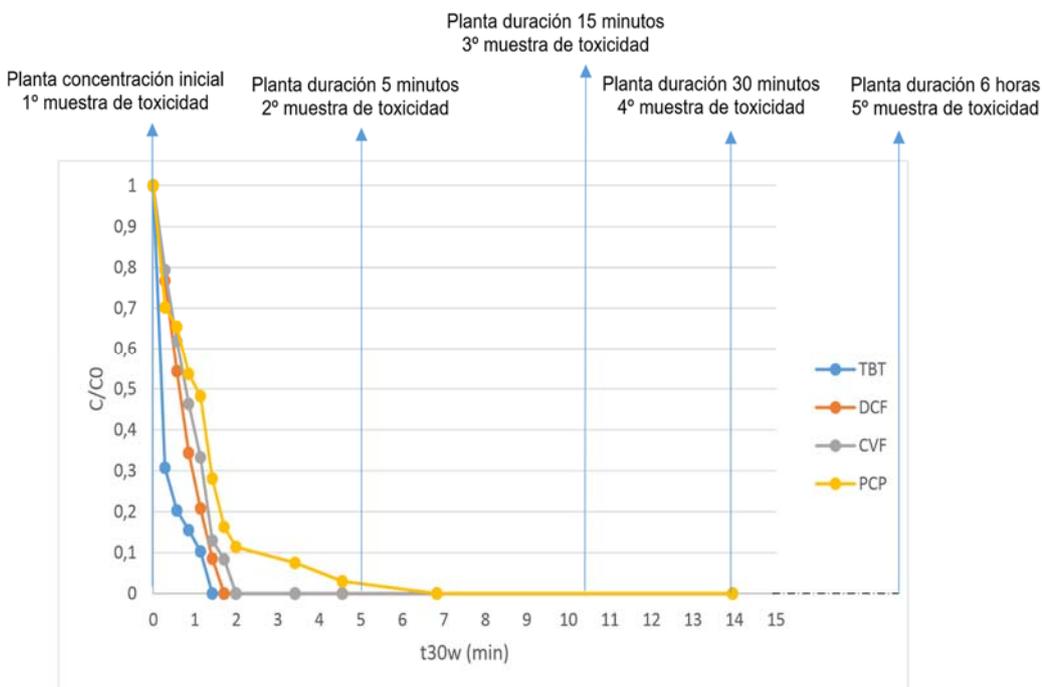


Figura 3. Número de muestras para la realización de los ensayos de toxicidad.

En todos los experimentos realizados se comprueba que el contaminante más recalcitrante es el pentaclorofenol, mientras que el contaminante más fácilmente oxidable es la terbutrina.

Ensayos de toxicidad

Se realizan ensayos de toxicidad de diferentes tiempos de muestreo de la mezcla de 4 CE obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 2. Ensayos de toxicidad sobre diferentes organismos.

<i>V. fischeri</i>	<i>P. subcapitata</i>	<i>Lemna minor</i>	<i>D. magna</i>	<i>O. latipes</i>	<i>E. fetida</i> (repulsión)	Citotox. HEK	Citotox. N2a
PCP	PCP	TBT	CVF	CVF	TBT	CVF	TBT
DCF	TBT	DCF	PCP	TBT	CVF	PCP	PCP
TBT	DCF	PCP	DCF	PCP	DCF	TBT	CVF
CVF	CVF	CVF	TBT	DCF	PCP	DCF	DCF

Los compuestos se ordenan de mayor a menor toxicidad para cada uno de los organismos ensayados.

CONCLUSIÓN

Se ha demostrado que el proceso foto-Fenton es capaz de degradar los contaminantes seleccionados, siendo así un método de tratamiento que presenta una buena eficiencia de eliminación en tiempos de reacción razonables. Del mismo modo, los resultados de toxicidad muestran que se produce una buena detoxificación de las muestras siendo posible su vertido al medio ambiente tras el tratamiento.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la financiación al Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2015-69832-C4-4-R). Paula García le agradece la concesión de la beca FPI (convocatoria 2015, CTQ2015-69832-C4-4-R).

REFERENCIAS

- [1] N. Klamerth, L. Rizzo, S. Malato, Manuel I. Maldonado, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, "Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents" *Water Research* 44 (2010), 545-554
- [2] Milena Lapertot, César Pulgarín, Pilar Fernández-Ibañez, Manuel I. Maldonado, Leonidas Pérez-Estrada, Isabel Oller, Wolfgang Gernjak; Sixto Malato, "Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton" *Water Research* 40 (2006), 1086-1094
- [3] Ana R. Ribeiro, Olga C. Nunes, Manuel F.R. Pereira, Adrián M.T. Silva, "An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU" *Environment International* 75 (2015), 33-51
- [4] Nikolaus Klamerth, Wolfgang Gernjak, Sixto Malato, Ana Agüera, Bernhard Lendl, "Photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos: Determination of reaction pathway" *Water research* 43 (2009) 441449

Determinación de criterios para evaluar las alternativas tecnológicas más sostenibles en el tratamiento de aguas residuales de centrales hortofrutícolas

F.J. Pellicer-Climent, J. Cantó-Perelló, A. Hospitaler

*Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil,
Universitat Politècnica de València
Camino de Vera, s/n, Valencia (Valencia)
e-mail: papell@cst.upv.es*

RESUMEN

Los fungicidas (imazalil y tiabendazol) utilizados en el tratamiento postcosecha de cítricos, para consumo en fresco, en las centrales hortofrutícolas son difícilmente eliminables de las aguas residuales mediante tratamientos convencionales. Estos compuestos orgánicos son solubles y no biodegradables, con lo que se aplican diversos procesos/tratamiento específicos para su eliminación. Mediante la implementación del método Delphi se establece los criterios más relevantes para posteriormente evaluar las alternativas tecnológicas más sostenibles en el tratamiento de estas aguas residuales.

INTRODUCCIÓN

Para evitar elevadas pérdidas económicas por podredumbre de cítricos, se realizan diversos tratamientos postcosecha en las centrales hortofrutícolas. Estos tratamientos se pueden realizar en distintos puntos de la central: las cajas de campo antes de introducirlas en las cámaras de frigoconservación son sometidas a una ducha de agua con fungicida que recircula desde el tanque inferior. En otras ocasiones, la fruta es introducida directamente en las líneas de manipulación para su calibrado y posterior almacenamiento en cámaras, en estas ocasiones el tratamiento postcosecha se realiza en la misma línea. Lo mismo ocurre a la fruta que proviene del campo y va a ser confeccionada inmediatamente, así como aquella que se saca de las cámaras para su manipulación y confección, donde el fungicida junto con la cera se aplica en las mismas líneas.

La Guía Práctica de Calificación Ambiental de Industrias Agroalimentarias de la Junta de Andalucía, establece para las Centrales Hortofrutícolas, como el principal impacto ambiental al proceso de tratamiento postcosecha [1].

Las aguas resultantes de este proceso son vertidas al alcantarillado municipal o a cauce público, pero previamente necesitan de un tratamiento en función de su destino. Las sustancias orgánicas presentes en estas aguas residuales, son compuestos solubles no biodegradables, y no son eliminados mediante los tratamientos convencionales, por lo que se requiere de tratamientos específicos (Tabla 1) para su eliminación, como los procesos con membranas (Figura 1), para su posterior descarga al medio receptor de sustancias no ecotóxicas o la conversión en sustancias biodegradables, como la ozonización (Figura 2), que no originen problemas de inhibición de biomasa en tratamientos convencionales de las EDAR municipales [2].

La concentración del contaminante y el caudal del efluente son parámetros a considerar para establecer un determinado tratamiento o conjunto de tratamientos.

Tabla 1. Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales [3].

Métodos no destructivos	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorción (carbón activo: GAC y CAP y otros adsorbentes) - Desorción (stripping) - Extracción en fase líquida con disolventes - Procesos con membranas
Métodos destructivos	<ul style="list-style-type: none"> - Tratamientos biológicos (aerobios y anaerobios) - Oxidación química: <ul style="list-style-type: none"> - Incineración - Oxidación húmeda catalítica (CWAO) y no catalítica (WAO) - Oxidación húmeda supercrítica (SWAO) - Procesos avanzados de oxidación (POA)

**Figura 1.** Utilización de membranas en tratamientos de aguas residuales

En la actualidad se están utilizando distintas variantes de procesos de oxidación avanzada, dado que estos procesos son especialmente eficaces para el tratamiento de contaminantes persistentes a muy baja concentración como los fungicidas, compuestos caracterizados por su alta estabilidad y dificultad para mineralizarse.

Estos procesos están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes. Se caracterizan por las siguientes:

- ventajas:
 - o Mineralización de componentes orgánicos y oxidación de inorgánicos
 - o Reactividad no selectiva
 - o Trata contaminantes a muy baja concentración
- e inconvenientes:
 - o Reactivos caros
 - o y/o consumo energético

Actualmente las diversas tecnologías de procesos de oxidación avanzada disponibles para el tratamiento de aguas residuales procedentes de centrales hortofrutícolas, son las siguientes:

- Ozonización (Figura 2)
- Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻)
- Ultravioleta con peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂)

- Ultravioleta con ozono (UV/O₃)
- Ultravioleta con peróxido de hidrógeno y ozono (UV/H₂O₂/O₃)
- Fotocatálisis homogénea con foto-Fenton
- Fotocatálisis heterogénea con TiO₂ (TiO₂/UV)



Figura 2. Proceso de oxidación avanzada: Ozonización

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Método Delphi

Utilizamos el método Delphi para obtener la opinión del panel de expertos sobre los criterios más adecuados para evaluar las distintas alternativas de tratamientos de aguas residuales procedentes de las centrales hortofrutícolas de manipulación de cítricos.

Panel de expertos

Como es de suponer existe una relación entre el número de miembros del grupo de expertos y la precisión de la estimación. Se ha establecido que el error en la estimación disminuye de forma notable por cada experto añadido hasta alcanzar los siete miembros [4], por ello el panel de expertos está configurado por diez personas expertas en tratamientos de aguas residuales.

Desarrollo

El método Delphi propone la realización de cuestiones a los expertos, en fases iterativas, sobre el tema a investigar, el coordinador va recogiendo las respuestas y retroalimenta a los expertos con los resultados de la fase anterior antes del inicio de la siguiente fase. De esta manera se produce una interacción controlada que nos lleva a la obtención de unos resultados más favorables.

La pregunta del primer cuestionario fue:

- Para evaluar la alternativa tecnológica más sostenible de tratamiento de aguas residuales de centrales hortofrutícolas de manipulado de cítricos ¿qué criterios deberían establecerse para su evaluación?

Una vez recopilada la información facilitada por los expertos, se les envió la información aportada para solicitarles de nuevo su opinión y avanzar hacia un consenso. Este proceso iterativo de retroalimentación para obtener la información que buscamos se

consiguió con tres iteraciones [5]. Finalmente una vez establecido el consenso, aquellos criterios que el panel de expertos consideró irrelevantes fueron eliminados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras el análisis de la información obtenida por consenso, se han establecido los criterios de la Tabla 2 para evaluar las alternativas tecnológicas más sostenibles en el tratamiento de aguas residuales de centrales hortofrutícolas

Tabla 2. Criterios para evaluar los tratamientos de aguas residuales en centrales hortofrutícolas

Técnicos	Fiabilidad del proceso
	Simplicidad operacional
	Eficiencia en la eliminación de los funguicidas
Económicos	Coste de instalación
	Coste de operación y mantenimiento
	Tratamientos adicionales
Ambientales	Seguridad
	Uso de recursos naturales
	Impacto ambiental

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que el método Delphi es apropiado para establecer los criterios adecuados para evaluar la alternativa tecnológica más sostenible de tratamiento de aguas residuales de centrales hortofrutícolas de manipulado de cítricos. Estos criterios nos servirán como información básica para abordar posteriormente metodologías multicriterio para la toma de decisiones.

REFERENCIAS

- [1] La Guía Práctica de Calificación Ambiental de Industrias Agroalimentarias. Conserjería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2011).
- [2] Rodríguez Fernández-Alba A., Letón García P., Rosal García R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández S., Sanz García J.M. Determinación de la inhibición del proceso biológico de depuración por funguicidas. FACSA Castellón.
- [3] Santateresa E.J., Basiero L., Briones J.I., Olivas E., Chiva B., Basiero J.A., Bernacer I., Morenilla J.J., de Llago P., Martí J. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. M-30985-2006.
- [4] Dalkey, N., Brown, B., Cochran, S. The Delphi Method III: Use of self-ratings to improve group estimates. The Rand Corporation (Santa Mónica, California) RM-6115-PR. (1969)
- [5] Hsu, C. C., Sandord, B. A. The Delphi technique: making sense of consensus. PARE (ISSN 1531-7714) 12 (10): 1–7. (2007)

Simulación de las emisiones de CO₂ en un campo de coliflor tras el enterrado de los restos de cosecha

A. Lidón⁽¹⁾, D. Ginestar⁽²⁾, C. Jaramillo⁽¹⁾, C. Ramos⁽³⁾

*(1) Instituto Universitario de Ingeniería del Agua y Medio Ambiente (IIAMA),
Universitat Politècnica de València. Camino de Vera s/n, 46022 Valencia
e-mail: alidon@qim.upv.es*

*(2) Instituto de Matemática Multidisciplinar (IMM),
Universitat Politècnica de València. Camino de Vera s/n, 46022 Valencia*

*(3) Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias (IVIA),
Carretera Náquera - Moncada km10, 46113 Moncada*

RESUMEN

La gestión de los restos de cosecha en cultivos hortícolas al aire libre es importante para minimizar las emisiones de CO₂ a la atmósfera que contribuyen al calentamiento global por su marcado carácter de gas con efecto invernadero. Los modelos de simulación pueden ayudar a la toma de decisiones en la gestión de estos residuos así como de otros materiales orgánicos incorporados al suelo. En este trabajo, se comparan los resultados obtenidos en la simulación de la respiración del suelo en una explotación comercial de coliflor tras el enterrado de los restos de cosecha utilizando dos modelos de simulación con diferentes características. Las simulaciones se comparan con medidas de respiración de suelo tomadas in situ a lo largo de un ensayo realizado entre marzo y mayo de 2014.

INTRODUCCIÓN

Uno de los fenómenos atmosféricos de mayor relevancia a nivel mundial, es el incremento de la temperatura global de la atmósfera derivado del incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero. Este fenómeno se debe a dos causas principales: el consumo de combustibles fósiles y el cambio de uso del suelo [1]. El cambio del uso del suelo en las últimas décadas ha causado una liberación significativa de CO₂ a la atmósfera, debido a prácticas como la deforestación, la conversión de áreas forestales a agrícolas, quemas, laboreo excesivo, etc. Dentro de las estrategias para paliar estas emisiones está el secuestro del carbono en la vegetación y la materia orgánica de los suelos [2]. En la biosfera terrestre, el suelo juega un papel fundamental para reducir los gases atmosféricos de efecto invernadero al actuar como sumidero de carbono. Estos sistemas terrestres deben ser manejados de manera que permitan incrementar la fijación y disminuir las emisiones, mediante la implementación de prácticas agrícolas que fomenten la conservación y secuestro del carbono en la materia orgánica del suelo. En el balance de carbono, las entradas al suelo provienen principalmente de los restos de plantas (incluyendo el sistema radicular) y materiales orgánicos adicionados como enmiendas, mientras que las salidas del sistema son debidas a la respiración, extracción de plantas, quemas y erosión. La mineralización del carbono orgánico del suelo está estrechamente relacionada a la mineralización del nitrógeno orgánico. Por ello, la relación C/N se utiliza para predecir la mineralización potencial de los materiales orgánicos, y es también un indicador de la calidad de la materia orgánica que se aplica. Los modelos de simulación pueden ser una herramienta

útil para realizar recomendaciones sobre el manejo de los restos orgánicos en las explotaciones comerciales, de forma que se minimicen las emisiones de CO₂ producidas por la descomposición de estos restos. Se han propuesto diferentes modelos de simulación que utilizan distinto número de compartimentos para simular la mineralización del carbono y distintas cinéticas de descomposición [3]. El objetivo de este trabajo consiste en comparar el funcionamiento de dos modelos para simular la respiración del suelo tras el enterrado de los restos de la cosecha de coliflor. Los dos modelos utilizados tienen distinto grado de complejidad y se pretende evaluar la posibilidad de utilizar estos modelos para realizar recomendaciones del manejo de los residuos generados en este tipo de explotaciones.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Descripción del ensayo

Los datos utilizados para evaluar el funcionamiento de los dos modelos se obtuvieron de un experimento llevado a cabo en una plantación comercial de coliflor en Paterna (Valencia), una vez recogida la cosecha y hasta el comienzo del siguiente cultivo (marzo-mayo). El enterrado de los restos de cosecha se realizó el 4 de marzo 2014 (17 ddr). Se incorporaron 5.8 t ha⁻¹ en promedio, con un contenido de carbono del 34.5% y un 3.0% de N_{total}, lo que corresponde a una relación C/N de 11.3. Una franja del terreno se utilizó como control, retirando los restos de cosecha de la superficie y no incorporándolos. La mineralización del C se estimó midiendo el flujo de CO₂ con una cámara SRC-1 acoplada a un dispositivo EGM-4 (PP Systems) consistente en un analizador de gas ambiental portátil para CO₂ que emplea la técnica del infrarrojo (sistema cerrado). El dispositivo EGM-4 permite medir la concentración de CO₂ en ppm y la tasa de emisión de CO₂ en g m⁻² h⁻¹. Las medidas fueron realizadas, siempre que fue posible, entre las 9:00 y 12:00 horas, ya que se considera que la medida realizada en esta franja horaria representa el valor promedio del día. Se realizaron seis medidas de respiración de suelo a lo largo del ensayo, midiendo en tres puntos en cada una de las fechas y zonas experimentales.

Modelos de simulación

Para simular la respiración del suelo se han utilizado dos modelos de simulación con diferente grado de complejidad. El primer modelo simula todo el perfil de suelo en una única capa y establece un balance diario de la cantidad de agua, nitrógeno y carbono en el suelo [4]. En este modelo, la materia orgánica del suelo se divide en tres compartimentos, que representan los restos vegetales (litter), el humus, y la biomasa microbiana, respectivamente, descritas en términos de masa por unidad de volumen de suelo (en este caso, gramos de carbono por m³ de suelo). Dado que muchos de los flujos de transferencia (transformaciones) dependen del contenido de humedad del suelo, el sistema está acoplado a un modelo compartimental de una capa que representa la dinámica del agua en el suelo. El segundo modelo utilizado es el código LEACHM [5], el cual describe el régimen de agua y transporte de solutos en suelos no saturados o parcialmente saturados. Este modelo contempla tres compartimentos de carbono orgánico (litter, estiércol, humus) y considera la descomposición del carbono en el suelo, mediante cinéticas de primer orden. El transporte de agua se resuelve mediante la ecuación de Richards y el transporte de solutos mediante la ecuación de convección-dispersión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La incorporación de los restos de cosecha supone un incremento considerable de la respiración del suelo, duplicándose la tasa de emisión de CO₂ debido al enterrado de los restos vegetales. La tasa de respiración atribuible a los restos de cosecha fue de 0.44 g CO₂ m⁻² h⁻¹, lo que equivale a 2007 kg C ha⁻¹, un 99% del carbono total de los restos de cosecha de la parte aérea incorporados al suelo. Esto es debido a la baja relación C/N de este tipo de restos, que supone un aporte importante de nitrógeno mineral al suelo procedente de la descomposición, pero prácticamente nula fijación de carbono en el humus del suelo. La respiración en la zona sin incorporación de restos de cosecha fue del mismo orden que la atribuible a los restos de cosecha, y fue debida a la descomposición de la propia materia orgánica del suelo.

Los dos modelos simularon bien la cinética de descomposición de los restos de coliflor incorporados al suelo (Figura 1), si bien ambos tienden a sobreestimar las emisiones de CO₂ al comienzo de la simulación, especialmente en la zona con restos de cosecha. El modelo LEACHM predice una respiración de 4516 kg C ha⁻¹ en los 72 días de la simulación en la zona con incorporación de los restos de coliflor, un 6% más que el modelo compartimental de una capa. En la zona sin incorporación de residuos al suelo, el modelo LEACHM predice una emisión de carbono a la atmósfera de 2235 kg C ha⁻¹, superior en un 14% a las predichas por el modelo simple de una capa.

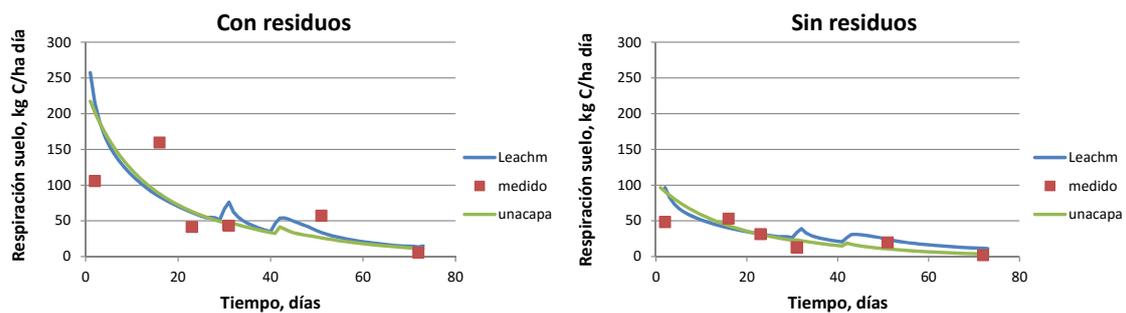


Figura 1. Evolución de la respiración del suelo en una zona de la parcela con enterrado de residuos de cosecha y en otra zona sin incorporación de residuos, utilizando el modelo LEACHM y el modelo simple de una capa.

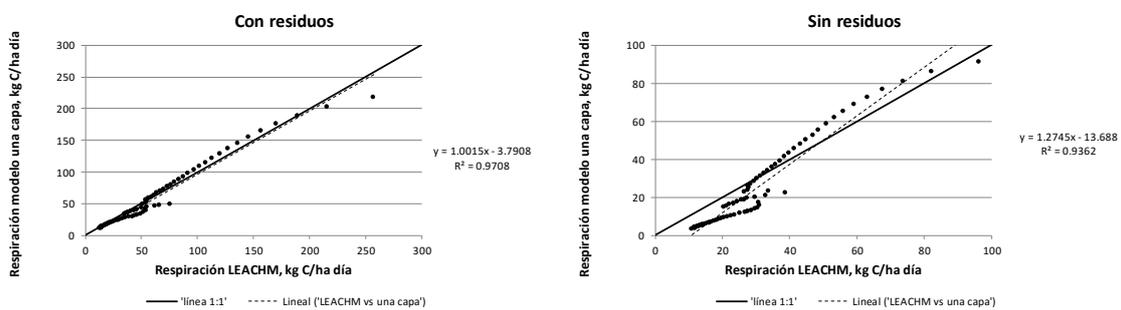


Figura 2. Comparación de la capacidad predictiva de la respiración del suelo de los modelos LEACHM y compartimental de una capa en las zonas con incorporación de residuos y sin incorporación de residuos.

La comparación de ambos modelos (Figura 2) indica un comportamiento similar en la simulación de la respiración del suelo, si bien la comparación con respecto a los valores medidos muestra unos mejores resultados en el caso del modelo simple de una capa, tanto con incorporación de restos de cosecha como sin ella (Tabla 2).

Tabla 1. Estadísticos de la comparación entre la respiración ($\text{kg C ha}^{-1} \text{ día}^{-1}$) del suelo simulada con el modelo LEACHM y con el modelo simple de una capa.

	Con restos		Sin restos	
	LEACHM	Una capa	LEACHM	Una capa
Diferencia media	-12.0	-4.5	-11.7	-6.0
RMSE*	57.6	51.5	22.6	18.8
NRMSE	0.84	0.75	0.81	0.68
Ordenada	32.2	21.2	11.0	-0.9
Pendiente	0.71	0.76	1.03	1.25
r	0.55	0.61	0.70	0.80

* RMSE: raíz cuadrada del error cuadrático medio; NRMSE: valor normalizado de RMSE.

CONCLUSIONES

Se han utilizado de modelos de simulación para evaluar la respiración del suelo tras la incorporación al suelo de los restos de cosecha de coliflor. Comparando los resultados obtenidos con los datos experimentales los dos modelos han dado resultados aceptables. Por ello, estos modelos se podrían utilizar para evaluar diferentes estrategias de manejo de los restos orgánicos generados en este tipo de cultivos con el objeto de reducir las emisiones de CO_2 a la atmósfera.

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] Stocker, T.F., D. Qin, G.K. Plattner, et al. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. IPCC. Climate change 2013: the physical science basis: Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, (2014).
- [2] Schlesinger, W.H., Andrews, J.A. Biogeochemistry, 48, 7-20 (2000).
- [3] Martín, J.V., Miralles de Imperial, R., Calvo, R., Garcia, M.C., Leon-Cófreces, C., Delgado, M.M. Soil Research, 50, 222-228 (2012).
- [4] Contreras W.A., Lidón A.L., Ginestar D., Bru, R. Mathematical and Computer Modelling, 50, 794-805 (2009).
- [5] Wagenet, R.J., Hutson, J.L. Leaching estimation and chemistry model, a process based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reaction in the unsaturated zone. Department of Agronomy, Cornell University, Ithaca. New York. Version 2 (1989).

¿Dónde prefieren vivir los animales de la Sierra Mariola?

J. Jordán⁽¹⁾, P. Miró-Martínez⁽¹⁾, B. Micó-Vicent⁽¹⁾, S. Oltra-Crespo⁽²⁾, A. Belda⁽³⁾

*(1) 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*

*(2) Departamento de Matemática Aplicada, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)*

*(3) Departamento de Ciencias de la Tierra y Medio Ambiente, Universidad de Alicante
Campus San Vicente. Ap. 99-E03080, Alicante (Alicante)*

RESUMEN

La Sierra de Mariola es un paraje natural situado en el interior de la provincia de Alicante. En la actualidad existe un gran interés en el campo de la Biología, centrado en la caracterización de los terrenos y las preferencias de la fauna por habitar en ellos. El presente estudio se centra en discernir cuáles son las preferencias de los animales que habitan en la Sierra Mariola para vivir. Mediante técnicas de detección de animales y procesos estadísticos se ha logrado averiguar cuáles son las estancias habituales de la familia de los Ungulados.

INTRODUCCIÓN

La provincia de Alicante está situada al este de la península Ibérica, y cuenta 8 parques naturales. Uno de ellos es el parque natural de la Sierra de Mariola que cuenta con una superficie de aproximadamente 17.000 Ha. ocupando parte de sus terrenos la provincia de Valencia. En sus montañas nace uno de los ríos más importantes de la Comunidad Valenciana que es el Serpis [1]. El clima de este parque natural es mediterráneo, y en sus zonas de mayor altitud es continental. La fauna que habita en este espacio privilegiado es muy amplia y variada, contando con jabalíes, tejones, zorros, garduñas, conejos, comadreas, ginetas, víbora hocicuda, la culebra viperina, la lagartija cenicienta, el lagarto ocelado, pinzón, perdiz, petirrojo, verdecillo, carbonero común, águila real, búho real, gavilán, azor, cernícalo, búho chico, lechuza, y cárabo [2].

En la actualidad, numerosas revistas científicas del campo de la Biología han ayudado a divulgar la caracterización de los terrenos y las preferencias que la fauna de lugar tiene por habitar en ellos. Estudios como [3,4,5] han analizado estas características para la familia de los Ungulados. Los Ungulados son animales con pezuña y los más conocidos son la cabra, el jabalí, o la oveja [6]. En este estudio se ha tratado de caracterizar las preferencias de esta familia de animales en la Sierra de Mariola con la ayuda de avanzados equipos de detección y captura de imágenes, y un posterior tratamiento estadístico de los datos.

El objetivo que se persigue es el de averiguar en qué tipo de terrenos acostumbran a vivir los animales de la familia Ungulados en del parque natural de la Sierra de Mariola.

METODOLOGÍA

División del terreno

Se dividió el espacio del parque natural en 64 cuadrículas de 2x2 km, en el que las cuadrículas limítrofes resultaron ser algo más pequeñas como puede observarse en la Fig. 1. Este mismo mapa muestra los distintos usos del terreno por colores, y se puede ver en mayor calidad de imagen en [7].

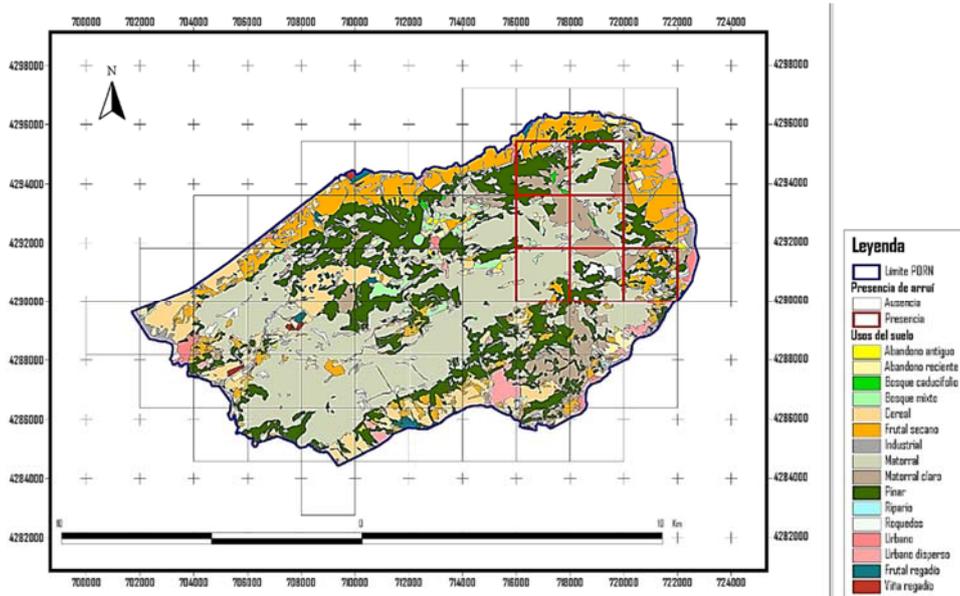


Figura 1. Mapa de cuadrículas de la Sierra Mariola.

Fototrampeo

Para monitorizar las distintas cuadrículas del mapa, se empleó el sistema de fototrampeo. Se instalaron 2 cámaras Modelo Stealth Cam-IR® 6MP en cada cuadrícula, a una altura de entre 30 y 50 cm del suelo, y a 4 o 5 metros del cebo. En la Fig. 2 se observa un esquema de la situación de las cámaras. El periodo de captación de información fue de 1 año, siendo necesario el cambio de baterías y descarga de fotografías cada 2 meses.



Figura 2. Esquema de posición de cámara de fototrampeo [8].

Análisis Estadístico

Se emplearon técnicas de análisis multivariantes como la regresión logística. Este tipo de técnicas de dependencia requieren que no exista correlación entre las variables independientes, por lo que tras comprobar que existía multicolinealidad, se procedió a obtener los componentes principales de este conjunto de variables. Con los componentes principales se realizó la estimación del modelo de regresión logística para la familia de Ungulados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de Componentes principales se realizó mediante el software SPSS 22 a las variables independientes que fueron los 14 usos de suelo. En la tabla 1 pueden observarse dichos componentes.

Tabla 1. Componentes principales

	1	2	3	4	5	6	7
Old abandoned land Percentage	-0,014	0,894	-0,106	0,034	0,011	0,043	-0,029
Recent abandoned land Percentage	-0,057	-0,086	0,227	0,759	-0,052	0,056	-0,052
Woodland land Percentage	0,938	-0,027	-0,027	-0,017	0,044	0,029	0,054
Mixed forest land Percentage	-0,065	-0,057	0,011	-0,184	-0,104	-0,137	0,739
Cereal land Percentage	-0,11	-0,142	0,016	0,199	-0,006	-0,883	0,012
Fruit Rainfed food land Percentage	-0,097	-0,063	-0,05	-0,186	0,904	0,126	-0,259
Industrial land Percentage	-0,006	0,038	0,853	-0,159	-0,077	-0,082	-0,056
Scrub land Percentage	-0,032	-0,275	-0,213	-0,355	-0,763	0,255	-0,187
Scrubland Clear land Percentage	0,914	-0,053	-0,045	-0,073	-0,113	0,042	-0,044
Pinewood land Percentage	0,095	-0,034	-0,191	0,05	-0,002	0,321	0,778
Riparian land Percentage	-0,087	0,063	0,834	0,33	0,208	0,036	-0,105
Rocky land Percentage	-0,041	-0,054	-0,035	0,362	-0,027	0,62	0,111
Urban land Percentage	-0,027	0,171	-0,143	0,656	0,055	-0,02	-0,101
Dispersed Urban land Percentage	-0,069	0,85	0,213	0,051	0,071	0,041	-0,062

De la Tabla 1 se pudo interpretar que el componente 1 hace referencia a terreno caducifolio, el 2 a Urbano diseminado, el 3 a Ripario, el 4 a Urbano, 5 a Frutal seco, 6 a Roquedo, y por último el 7 a Pinar. Con estos componentes se realizó el ajuste del modelo logístico con el método de introducción hacia delante de Wald. Siendo los componentes relevantes para el modelo los que aparecen en la Tabla 2.

Tabla 2. Componentes del modelo de regresión logística

Variables	Coef.	Error estándar	Estadístico Wald	Pvalor
Comp 2	-0,654	0,322	4,112	0,043
Comp 3	-0,693	0,327	4,499	0,034
Comp 4	-1,979	0,650	9,284	0,002
Comp 6	0,837	0,342	5,998	0,014
Constante	1,227	0,401	9,354	0,002

El modelo logístico logra un acierto global del 87,30%, siendo significativo y consiguiendo un acierto equitativo entre las presencias y ausencias. A la vista de los coeficientes del modelo, se puede afirmar que los animales ungulados no les gustan los terrenos Urbanos dispersos, Riparios, y Urbanos. Por el contrario, sí que les gusta el terreno Roquedo.

CONCLUSIONES

Como conclusiones de este estudio hay que destacar tres.

- El método del fototrampeo ha resultado ser muy útil para la captación de información.
- Se ha logrado modelar las preferencias para vivir de los animales en la sierra Mariola.
- Los modelos de ausencia/presencia funcionan correctamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el aporte de subvenciones para el financiamiento de la investigación a través del proyecto de la Generalitat Valenciana (GV-04B-732), así como también el proyecto del Ministerio de Educación y Ciencia (CGL2004-00202). También agradecen la ayuda a la Guardia Civil del grupo de Protección de la Naturaleza.

REFERENCIAS

- [1] <http://serramariola.org/es/>
- [2] <https://www.euroresidentes.com/viajes/guias/parques-naturales/parques-naturales-en-alicante.htm>
- [3] Evin, A., et al., The long and winding road: identifying pig domestication through molar size and shape. *Journal of Archaeological Science*, 2013. 40(1): p. 735-743.
- [4] Tirpak, J.M. and W.M. Giuliano, Using multitemporal satellite imagery to characterize forest wildlife habitat: The case of ruffed grouse. *Forest Ecology and Management*, 2010. 260(9): p. 1539-1547.
- [5] Acevedo, P., Farfán, M. A., Márquez, A. L., Delibes-Mateos, M., Real, R. and Vargas, J.M. (2011) Past, present and future of wild ungulates in relation to changes in land use. *Landscape Ecology*, 26:19–31.
- [6] Carpio, A. J., Oteros, J., Lora, Á., & Tortosa, F. S. (2015). Effects of the overabundance of wild ungulates on natural grassland in Southern Spain. *Agroforestry systems*, 89(4), 637-644.
- [7] Belda, A., Martínez Pérez, J. E., Zaragoza Zaragoz, B. M., Ferri Vila, V., & Peiró Clavell, V. (2012). Estimación del hábitat del jabalí (*Sus scrofa* Linnaeus 1758) en el Parque Natural de la Serra de Mariola mediante Sistemas de Información Geográfica.
- [8] www.fototrampero.es

Estudio de las huelgas generales y su efecto sobre la previsión de la demanda eléctrica en España

J. Carlos García-Díaz, O.Trull

Departamento de Estadística, Investigación Operativa Aplicadas y Calidad.

Universitat Politècnica de València

Camí de Vera s/n, Valencia

e-mail: juagardi@eio.upv.es, otrull@eio.upv.es

RESUMEN

La previsión de la demanda eléctrica por parte del operador de transmisión del sistema es una parte fundamental en el desarrollo habitual de la gestión de la energía en un país. Los métodos utilizados para la previsión se basan en series temporales, pero se encuentran con dificultades cuando ocurren circunstancias especiales que alteran el normal desarrollo de la actividad, conocido como días anómalos. En concreto, la previsión de las huelgas supone una dificultad adicional, puesto que sucede de forma muy puntual. En este trabajo se analiza el efecto que produce la huelga en la previsión de la demanda eléctrica y se proponen soluciones motivadas.

INTRODUCCIÓN

La previsión de la demanda eléctrica en un país es fundamental para el desarrollo habitual de sus actividades. La industria y la vida cotidiana necesita de energía para producir, para transportar, para realizar el trabajo u ocio, y en gran parte, esta energía es del tipo eléctrico. Sin embargo, la gestión de esta energía es un proceso complicado: la energía eléctrica no es fácilmente almacenable en grandes cantidades, y por lo tanto, debe ser producida de acuerdo a la demanda real que existe, evitando posibles pérdidas por los desajustes. El encargado de realizar la gestión del sistema eléctrico es el Operador del sistema de transmisión (TSO en inglés). El TSO tiene como cometido la planificación de las unidades de producción, la gestión de la distribución y, por último, la casación de las ofertas de producción con la demanda prevista. En España el TSO es Red Eléctrica de España (REE) En todas estas tareas es necesario realizar previsiones de demanda a futuro, que tanto REE como los productores y comercializadores utilizarán para el mercado de la energía (en España es el Operador del Mercado Ibérico polo español, OMIE) [1,2]. Para la previsión de la demanda, las técnicas más ampliamente utilizadas se basan en el uso de series temporales. Estas series temporales utilizan los datos obtenidos de momentos anteriores y los incluyen en modelos con los que se realizan predicciones [3,4]. Sin embargo, la existencia de días anómalos como las huelgas distorsionan en gran medida la previsión, puesto que se trata de momento irregulares en el modelo. Actualmente se está trabajando en cómo modelizar de forma adecuada estas irregularidades [5,6].

En este trabajo se propone analizar cómo estas irregularidades afectan a los modelos de previsión, y se divide en cuatro partes: la primera donde se analiza la demanda eléctrica y como valorar el efecto producido por una huelga; una segunda parte donde se muestran los resultados obtenidos mediante estimaciones de la demanda contrastada con los valores reales; y por último se muestran las conclusiones del trabajo.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las huelgas generales en España producen un descenso en el consumo eléctrico de acuerdo al seguimiento de las huelgas. Existen diferentes metodologías aplicadas para medir este seguimiento basadas en la diferencia entre la previsión dada por REE y la real obtenida, o comparando la demanda del día concreto con un domingo o festivo [7,8]. Estas metodologías introducen un grado de incertidumbre debido al hecho de que, por un lado, REE realiza previsiones teniendo en cuenta que va a desarrollarse una huelga, y que comparar con un día festivo no compara en los mismos términos.

Por lo tanto, hemos incluido un análisis sobre la demanda, con el fin de comparar el efecto en la demanda sobre la huelga. Para ello, se han tomado las fechas de la huelga y toda la semana entera en diferentes años, de modo que se ha establecido cuál es la demanda esperada en dicho día. Para realizar la comparación de forma correcta, se ha eliminado la componente de tendencia de la serie. De este modo se puede comparar únicamente la estacionalidad, que es la componente principal que ocurre en el día a día, eliminando la influencia de la tendencia en el largo plazo. La Figura 1 muestra el resultado de comparar la demanda de la huelga con un día normal esperado con el método anteriormente descrito. Se aprecia cómo el descenso en el consumo llega hasta un 15%. Un elemento interesante es apreciar cómo el resto de los días existe una variación diaria con respecto la media esperada de hasta un 5%.



Figura 1. Efecto de la huelga sobre la demanda eléctrica en la huelga del 29-S (2010). El eje de la izquierda muestra el descenso en valores absolutos, y en el eje de la derecha en valores relativos.

En la Tabla se observa cómo la media proporciona un seguimiento desigual en las tres huelgas. Los valores del descenso están alrededor del 18% en su máximo, y del 2% en el mínimo, con un promedio de 11%. El 14-N sin embargo registra unos valores inferiores. En este caso, los sindicatos denunciaron un consumo ficticio al estar las farolas encendidas durante el día, para incrementar el consumo. Otra forma de medir el efecto es mediante el descenso energético, en la que se calcula la energía que se hubiera demandado en ese día, respecto del esperado. En la misma tabla se pueden apreciar los valores.

En cualquier caso, y si tenemos en cuenta que el consumo residencial es aproximadamente un 25% sobre el global de la demanda eléctrica, y admitiendo que toda esta disminución se produce en el resto de los sectores, tenemos que los % de descenso en los diferentes días de huelga aumenta hasta el 20%.

Tabla 1. Efecto de la huelga en el descenso del consumo eléctrico en las últimas tres huelgas generales en España. En las tres primeras filas se muestra el resumen del descenso de la energía siguiendo el método, mientras que en las dos últimas se analiza el descenso energético.

Huelga	29-S (29.09.2010)	29-M (29.03.2012)	14-N (14.11.2012)
% Máx. Desc.	-17%	-18%	-14%
% Mín. Desc.	-2%	-3%	-1%
% Promedio	-11%	-11%	-7%
Descenso Energético (MW)	- 107.017	- 93.643	- 88.840
% Perdida	-15%	-14%	-13%

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La complejidad de la demanda en estas situaciones se transmite a los modelos utilizados. Los modelos en general, no contemplan estas situaciones, y los más complejos deben introducir un factor que es poco controlable en su formulación.

La medición de la precisión de una previsión se realiza mediante diferentes indicadores que comparan la previsión con la medida real obtenida a posteriori. Existen muchos indicadores, pero en general, lo más comúnmente utilizados son el error medio absoluto en porcentaje (MAPE por sus siglas en inglés) y el criterio de información de Akaike (AIC en inglés). En este trabajo utilizamos el MAPE por ser el más comúnmente utilizado:

$$\text{MAPE}(\%) = \frac{\sum \left| \frac{\hat{X}_t - X_t}{X_t} \right|}{N} \quad (1)$$

La previsión de demanda realizada por REE tiene un promedio de 2% de MAPE, reportado por REE). Sin embargo, en la previsión de un día anómalo como es un día de huelga, estas previsiones son menos acertadas. En la Tabla se muestra el resultado obtenido por la previsión realizada por REE, así como otras previsiones realizadas con diferentes modelos (BATS, STL y DSHW). Para la realización de la previsión, se han utilizado los datos de 5 semanas anteriores para el ajuste del modelo, y se ha realizado la previsión a 24 horas. Claramente, la variabilidad existente entre los modelos es sustancial, aunque destaca el uso del modelo DSHW.

Como se puede apreciar, la precisión obtenida en las previsiones se reduce drásticamente al no poder incluir el factor. Por ello es necesario introducir una nueva componente que incluya esta singularidad. Utilizando estacionalidades discretas y móviles con modelos de Holt-Winters múltiple estacionales se consigue mejorar el MAPE hasta el 7%.

CONCLUSIONES

En este artículo se han analizado el efecto que tiene la huelga sobre la demanda eléctrica, con el fin de valorar el seguimiento de una huelga a través de la caída de la demanda. Se ha propuesto un modelo en el que se observa el descenso energético como modelo para cuantificar el efecto de la huelga.

Posteriormente, se ha analizado el efecto sobre las previsiones de demanda eléctrica, de modo que las previsiones claramente empeoran y se ven afectadas por un factor poco medible. Se indica cómo el uso de las estacionalidades discretas con modelos de Holt-Winters pueden mejorar esta precisión.

Tabla 2. MAPE(%) a 24 horas de las previsiones realizadas por REE y previsiones realizadas con los modelos BATS(Suavizado exponencial con espacios de estado, transformación Box-Cox, error ARMA, Tendencia y Estacionalidad), STL+ETS (Descomposición estacional y tendencia por Loess+Suavizado exponencial) y DSHW (Modelado Holt-Winters doble estacional).

	REE	BATS	STL+ETS	DSHW
29-S	14,39	13,14	18,01	9,78
29-M	16,02	8,07	8,80	10,16
14-N	12,82	12,30	11,93	12,52

REFERENCIAS

- [1] J. Borges, «MIBEL and the Market Splitting,» de *5th International Conference on the European Electricity Market*, 2008.
- [2] Muñoz, A. , Sanchez-Úbeda, E. Et al. «Short-term Forecasting in Power Systems: A Guided Tour,» *Handbook of Power Systems II*, pp. 129-160, 2010.
- [3] Cancelo, J.R., Espasa, A., Grafe, Rosemary «Forecasting the electricity load from one day to one week ahead for the Spanish system operator,» *International Journal of Forecasting*, vol. 24, nº 4, pp. 588-602, 2008.
- [4] R. Weron, «Electricity price forecasting: A review of the state-of-the-art with a look into the future,» vol. 30, nº 4, pp. 1030-1081, 2014.
- [5] J. D. Bermúdez, «Exponential smoothing with covariates applied to electricity demand forecast,» *European Journal of Industrial Engineering*, vol. 7, nº 3, pp. 333-349, 2013.
- [6] Arora, Siddhart, Taylor, J.W. «Short-term forecasting of anomalous load using rule-based triple seasonal methods,» *IEEE Transactions on Power Systems*, vol. 28, nº 3, pp. 3235-3242, 2013.
- [7] Incidencia de la Huelga sobre el consumo de electricidad en la actividad económica, «ECONOMISTAS FRENTE ALA CRISIS,» 29 3 2012. [En línea]. Available: <http://www.economistasfrentealacrisis.com>.
- [8] Especial Huelga General, Seguimiento a través de la demanda «politikon,» 2012. [En línea]. Available: <http://politikon.es/14N/>.
- [9] Domínguez,E. , Fernandez Bernat, J., «Restructuring and generation of electrical energy in the Iberian Peninsula,» *Energy Policy*, vol. 35, nº 10, pp. 5117-5129, 2007.

Neuroconocimiento en la empresa. La unidad productiva como campo de experimentación para aumentar el nivel de conciencia a través de la atención plena.

C.R. Blanes Nadal⁽¹⁾, M. Boti Andrés⁽²⁾

*(1) Instituto de Educación Secundaria Cotes Baixes
Departamento de Gestión Comercial y Marketing
Polígono Industrial Cotes Baixes s/n, (Alicante)
e-mail: Blanes_car@gva.es*

*(2) Ayuntamiento de Castalla
Calle Mayor 2, (Castalla)
e-mail: Boti_mar@gva.es*

RESUMEN

El nuevo sistema en el que vivimos está en un proceso de cambio constante motivado por el incremento del nivel de conciencia en todos los ámbitos empezando por el educativo, el empresarial, la familia, las relaciones interpersonales y extrapolable a otros contextos.

Resulta difícil explicar el neuroconocimiento basado en la atención plena. Esta comunicación trata de proponer una invitación a investigar sobre el tema, y que cada uno comprenda, realice y experimente a través de la experiencia directa (práctica diaria) en que consiste la atención plena y que beneficios produce. Pero para ello primero debemos hacer explícito la importancia de la atención plena en uno mismo, solo de este modo podremos entender y transmitir esta práctica a nuestro entorno.

INTRODUCCIÓN

El Neuroconocimiento, lo podemos enmarcar en terminología de inteligencia emocional. Los orígenes los situamos en Howard Gardner (1982), Peter Salovey y John Mayer (1990) y Daniel Goleman (1995).

Podemos definir la inteligencia emocional como conjunto de habilidades destinadas a reconocer los sentimientos propios y ajenos para que sirvan de guía al pensamiento y la acción. Pero también la podemos definir como habilidad para percibir con precisión valorar y expresar emoción, habilidad de acceder y/o generar sentimientos cuando facilitan pensamientos; habilidad de comprender la emoción y el conocimiento emocional, habilidad para regular las emociones y promover el crecimiento emocional e intelectual.

El Neuroconocimiento se basa en el autoconocimiento de la conciencia, en la atención plena. Solo una persona atenta, tranquila, relajada y en paz consigo misma y con los demás a través de su mera presencia encarnará cualidades y actitudes como la paciencia, la confianza, el respeto y la amabilidad. Estando en disposición de ayudar a que su entorno genere su propio autoconocimiento.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

En el ámbito del Neuroconocimiento en la empresa, existe muy poca bibliografía, no obstante en el campo educativo encontramos todos estos programas de entrenamiento: En primer lugar encontramos establecida por Jon Kabat-Zinn (MBST: Mindfulness-Based Stress Reduction 1990, 2003,2007) de la Universidad de Massachusetts.

En segundo lugar tenemos el MBWE Mindfulness-Based Wellness Education creado en 2005 por la Universidad de Toronto. (OISE/UT).

También encontramos el programa CARE Cultivating Awareness and Resilience in Education ofertado en Denver, San Francisco, Philadelphia y en el Garrison Institute de Nueva York.

Otro programa pionero en este sentido ha sido el programa SMART Stress Management and Relaxation Techniques (SMART) in Education (<http://smart-in-education.org/>), este incluye tres elementos esenciales:

- 1) Concentración, atención y mindfulness;
- 2) Consciencia y comprensión de las emociones;
- 3) Entrenamiento en empatía y compasión.

En quinto lugar encontramos el Inner Kids Program (www.susankaisergreenland.com).

En las Islas Británicas también existen programas enfocados a este fin, aquí encontramos:

Inner Resilience Program (IRP) (www.innerresilience-tidescenter.org).

Learning to BREATHE (<http://learning2breathe.org>).

Mindfulness in Schools Project (MiSP) (www.mindfulnessinschools.org).

Mindful Shools (www.midnfulshools.org).

En décimo lugar podemos identificar Israel donde Staf Hakeshev ha desarrollado "The Mindfulness Language".

En Europa encontramos estos dos programas, Still Quiet Place www.stillquietplace.com, y Wellness Works in Schools www.wellnessworksinschools.com, y son en estas webs donde podemos encontrar información sobre los programas

Por último indicar el programa RESPIRA. Consciencia para el Bienestar en la Escuela. Inspirado por varios programas de otras partes del mundo, este programa fue elaborado por la organización colombiana Convivencia Productiva en alianza con Save the Children y actualmente se está aplicando tanto en el ámbito educativo como profesional, sanitario y empresarial, pudiendo encontrar más información en <http://www.respiravida.net>.

HABILIDADES ADQUIRIDAS CON LA EXPERIMENTACION DE ESTA METODOLOGIA

En primer lugar Goleman D (1997) identifica estas cinco habilidades emocionales, que se adquieren con la práctica de la atención plena.

Empezamos por reconocer nuestros propios sentimientos. Identificándolos, etiquetándolos y expresándolos con amabilidad.

En segundo lugar podemos controlar los sentimientos. Evaluando su intensidad.

Adquirimos la capacidad de darnos cuenta de si son pensamientos o sentimientos los que están determinando la decisión. Somos capaces de controlar las emociones, comprender lo que hay detrás de un determinado sentimiento. Y podemos aprender formas de controlar el sentimiento.

En segundo lugar Simón V (2006) procede a realizar una clasificación de las habilidades conductuales mejorando en primer lugar la capacidad de resistir las influencias negativas, fomentando la capacidad de escuchar a los demás, participar en grupos positivos de compañeros, responder eficazmente a la crítica, comunicarse con los demás a través de otros canales no verbales, gestos, tono de voz, expresión facial. Por último López González L (2012) justifica y prueba con su metodología TREVA testada por la Universidad de Barcelona, las siguientes habilidades cognitivas consistentes en comprender los sentimientos de los demás, asumir su punto de vista y respetar sus diferencias, saber leer e interpretar indicadores sociales, asumir toda la responsabilidad de nuestras decisiones y acciones, considerar las consecuencias de las distintas alternativas posibles, dividir en fases el proceso de toma de decisiones y de resolución de problemas, reconocer los puntos fuertes y las debilidades de cada uno bajo una perspectiva positiva y realista, mantener una actitud positiva ante la vida, con un fuerte componente afectivo, desarrollar esperanzas realistas sobre uno mismo, adiestrarse en la cooperación, resolución de conflictos y negociación de compromisos, saber distinguir entre las situaciones en las que alguien es realmente hostil de aquellas en las que la hostilidad proviene de uno mismo, ante una situación de conflicto, pararse a describir la situación y como se hace sentir, determinar las opciones de que se dispone para resolver el problema y cuáles serían sus posibles consecuencias, tomar una decisión y llevarla a cabo.

Tal como indica Goleman (1997) en la danza entre el sentir y el pensar, la emoción guía nuestras decisiones instante tras instante, trabajando mano a mano con la mente racional y capacitando o incapacitando el pensamiento mismo. La inteligencia emocional y la inteligencia cognitiva son dos partes de un todo intelectual humano que se influyen mutuamente y determinan nuestra forma de actuar, sentir, pensar, mostrarnos a los demás, interactuar con ellos y entender el mundo que nos rodea. El centro del desarrollo positivo en neuroeconomía reside en saber coordinarlo emocional y lo cognitivo, gestionando adecuadamente nuestras emociones canalizándolas por los cauces más adecuados.

Hay un desarrollo emocional y uno cognitivo que actúan armónicamente y pueden desarrollarse gracias a la educación.

Pero el factor esencial es la conciencia emocional, existiendo una serie de factores que se relacionan directamente con ella, siendo la autoestima o valoración de uno mismo, la motivación y su relación con el propio yo, la intuición y la indefensión aprendida, los que resultan esenciales para el proceso.

Otra capacidad importante es la de control emocional. Participando en la relación con el entorno y consigo mismo este dependerá de nuestro autocontrol y de las situaciones a las que nos enfrentemos. Siendo factores influyentes los relacionados con la personalidad del individuo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Jon Kabat-Zinn (2003) señala siete resultados o consecuencias que obtienes cuando realizas la práctica de la atención plena:

1.- Practicamos el no juzgar. La atención plena se cultiva asumiendo la postura de testigos imparciales de nuestra propia experiencia. Es importante en la práctica darse cuenta de esta capacidad enjuiciadora y limitarse a observar el ir y venir de pensamientos y juicios.

- 2.- Aumentamos el nivel de paciencia. La paciencia demuestra que comprendemos y aceptamos el hecho de que, a veces, las cosas se tengan que desplegar cuando les toca. Permitir que las cosas sucedan a su debido tiempo. Consiste sencillamente en estar totalmente abierto a cada momento, aceptándolo como tal.
- 3.- Siempre partimos de contar con la mente de principiante. Para ver la riqueza del momento presente. Es la actitud mental de estar dispuesto a ver las cosas como si fuera la primera vez y mantenerse abierto a nuevas potencialidades.
- 4.- Fortalecemos la confianza. Se recomienda confiar en la intuición y en la propia autoridad.
- 5.- Siempre partimos de la disciplina sin esforzarse en forzar las circunstancias.
- 6.- Aumentamos nuestro nivel de aceptación. La aceptación significa ver las cosas como son en el presente. Es mostrarse receptivo y abierto a lo que se siente, se piensa y se vea.
- 7.- Mejoramos el ceder, dejar ir o soltar. Todo esto implica el no apegarse.

CONCLUSIONES

El Neuroconocimiento como sistema o como ciencia está en pañales, y mucho más si queremos aplicarlo al campo empresarial, campo en proceso de cambio constante motivado por el incremento del nivel de conciencia, el mercado globalizado, la gestión del conocimiento, los mercados emergentes y la competencia.

Resulta difícil explicar el neuroconocimiento basado en la atención plena. Creemos que lo expuesto en este trabajo puede ayudar a que esta técnica se introduzca y expanda en el ámbito empresarial en nuestro país teniendo en cuenta las habilidades que se fortalecen y los resultados contrastados que se tienen en otros ámbitos de actuación.

REFERENCIAS

- [1] Arguís, R., Bolsas, A.P., Hernández, S. y Salvador, M.M. (2010), Programa Aulas Felices, recuperado de: [http://catedu.es/psicologiapositiva/aulas%20 felices.Pdf](http://catedu.es/psicologiapositiva/aulas%20felices.Pdf)
- [2] Arias, A.J., Steinberg, K., Banga, A. y Trestman, R.L. (2006), "Systematic review of the efficacy of meditation techniques as treatments for medical illness", *Journal of Alternative & Complementary Medicine*, vol.12, pp. 817-832.
- [3] Poulin, P.A. (2009), Mindfulness-based wellness education: A longitudinal evaluation with students in initial teacher education, unpublished doctoral dissertation, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada.
- [4] Shapiro, S.L., Brown, K.W. y Astin, J.A. (2008), "Toward the integration of meditation into higher education: A review of research", recuperado de: <http://www.colorado.edu/ftcp/events/eventdocs/documents/ShapiroResearchReport.pdf>
- [5] Simón, V. (2006), "Mindfulness y neurobiología", *Revista de Psicoterapia*, vol. 17, pp. 5-30.
- [6] Snel, E. (2013), *Tranquilos y atentos como una rana*, Kairós, París.
- [7] Tobías, F. y López, L. (2012), "Mindfulness y estrés docente" en J. Riart, N. Arís y A. Martorell (comp.), *Formació per a la prevenció i teràpies preventives de l'estrès en el món educatiu*, ISEP, Barcelona, pp. 205-222.
- [8] Wilson, K.G. y Luciano, M.C. (2002), *Terapia de aceptación y compromiso (ACT). Un tratamiento conductual orientado a los valores*, Pirámide, Madrid
- [9] Zajonc, A. (2006), "Love and knowledge: Recovering the heart of learning through contemplation", *Teachers College Record*, 108 (9), pp. 1742-1759.
- [10] Israel Mañas Mañas, Clemente Franco Justo, María Dolores Gil Montoya y Consolación Gil Montoya. 2012 "Educación Consciente: Atención Plena en el ámbito educativo. Educadores conscientes formando a seres humanos conscientes.

Optimización multi-criterio para el tamaño de la flota reduciendo la emisión de CO₂

E. Pérez-Bernabeu⁽¹⁾, B. Sawik⁽²⁾, J. Faulin⁽³⁾, A.A. Juan⁽⁴⁾

(1) Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad, Universitat Politècnica de València

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

e-mail: elenapb@eio.upv.es

(2) Faculty of Management. AGH University of Science and Technology, Kraków, Poland

(3) Departamento de Estadística e Investigación Operativa, Universidad Pública de Navarra, Pamplona

(4) Internet Interdisciplinary Institute (IN3), Universitat Oberta de Catalunya, (Barcelona)

RESUMEN

El transporte por carretera prevalece respecto al resto de modos de transporte en la mayoría de los países. Es por ello que se ha de prestar una mayor atención a los factores relativos al medio ambiente, tales como la polución, y el ruido, por influir en el entorno por donde transcurren las carreteras. En este estudio se pone el foco en estos factores para tratar de reducir el efecto en su entorno, a la vez que se tienen en cuenta los factores económicos. Se considera la maximización de la capacidad de un camión frente a la minimización de uso de carburante, emisión de CO₂ y producción de ruido para resolver problemas multicriterio de VRP (Vehicle Routing Problem) en rutas que cruzan la cordillera de los Pirineos occidentales.

INTRODUCCIÓN

La investigación en el área de la logística puede versar sobre distintos medios de transporte, o una combinación de ellos. El hecho es que, a pesar de que los estudios exponen que el transporte por carretera es más contaminante, sigue siendo el más utilizado en la gran mayoría de regiones, según informa la Unión Europea [1]. En la Fig. 1 se ha representado la información aportada representada en billones de tkm – es decir, en billones de 1 tonelada transportada 1 kilómetro- para el transporte de bienes en cada modo de transporte por región. Se ha indicado en la gráfica el porcentaje correspondiente al transporte por carretera, por ser el modo central de este estudio.

A pesar de las reticencias en términos medioambientales y de tráfico, algunas economías emergentes, contra todo pronóstico, han incrementado sus inversiones en autopistas. De este modo, el uso del transporte por carretera se incrementará a lo largo de los próximos años.

Como ejemplo del punto anterior, en China el transporte por ferrocarril ha descendido del 71% del total en 1980 a cerca del 50% en 2002. Y la tendencia sigue, de tal modo que el transporte por carretera tenía una cuota del 10% en 1980 y ha ido aumentando paulatinamente hasta un 30% en el año 2013 [2].

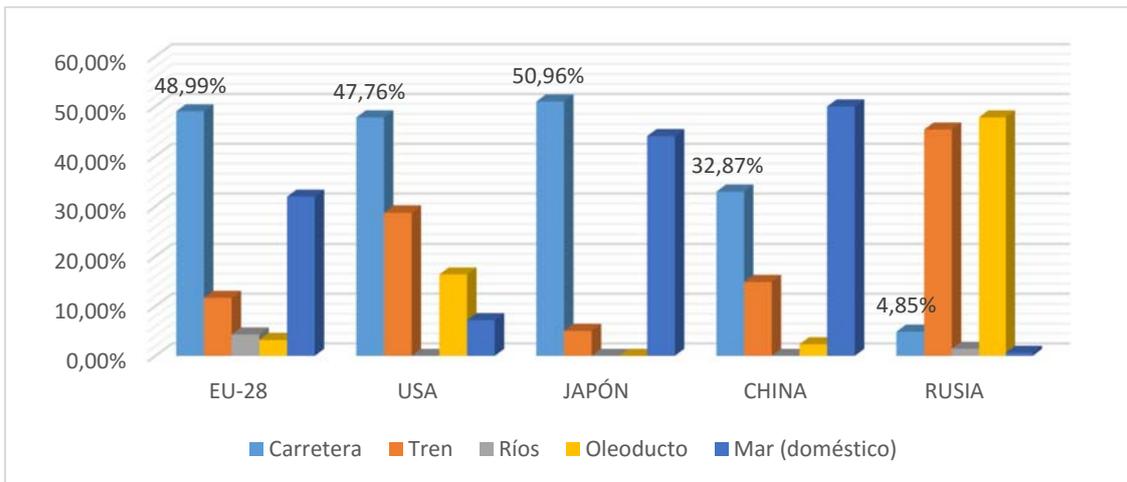


Figura 1. Porcentaje de uso de transporte por carretera según región

En el sector del transporte existe un fuerte componente de competencia agresiva entre compañías por las crecientes expectativas sobre la calidad y el servicio al cliente. Esta competencia afecta muy directamente a las PYMES, que han de organizar de forma muy óptima sus recursos.

El precio de los carburantes se ha incrementado en los últimos años, así como los impuestos que han de soportar las PYMES, con lo que se han de gestionar los recursos para exprimir al máximo el rendimiento y poder ser competitivas.

En la actualidad hay una tendencia en la investigación de enrutado 'verde' de vehículos, lo que ayuda a las compañías de logística a desarrollar soluciones más limpias. Los principales propósitos son, por una parte, no contaminar tanto, emitir menos sustancias nocivas, y por otra parte, originar menos ruidos sin causar otro tipo de polución.

Todos estos aspectos relativos al bienestar medioambiental están fuertemente relacionados con los costes de transporte.

En este estudio se considera el grupo de problemas de enrutado de vehículos 'verde' con costes medioambientales en términos económicos.

La formulación matemática de los modelos de optimización tiene en cuenta la producción de ruido, la polución causada por el dióxido de carbono, así como el consumo de combustible.

Esta investigación está enfocada a la optimización multi-criterio de logística 'verde'. Los criterios de optimalidad son los costes medioambientales definidos como la minimización de la cantidad de dinero pagada por una compañía de transportes como coste por externalidades por ruido, emisiones de CO₂ y los costes directos de combustible empleado por los camiones para el envío de bienes.

Además del criterio económico, este trabajo considera criterios medioambientales, tales como la minimización de:

- Ruido
- Polución
- Cantidad de combustible empleada.

Los problemas seleccionados de optimización multi-objetivo 'verde' de enrutado de vehículos se han formulado como procedimientos de programación mixta entera. Se han usado métodos de solución exacta para los experimentos computacionales para encontrar soluciones sub-óptimas.

Todos los modelos considerados tienen objetivos lineales y restricciones. Los modelos de optimización tienen formulación de programación mixta-entera de acuerdo con los

tipos de variables de decisión. El grupo de restricciones apropiado está asociado con el conjunto de objetivos.

Las restricciones para todos los objetivos multi-criterio se formulan de la siguiente forma:

- Se trata de asegurar que todos los vehículos empiezan y acaban sus rutas en el almacén central.
- Se tiene que garantizar que cada nodo, excepto el depósito central, sea visitado por un único vehículo, no por varios.
- Se asegura que cada nodo, excepto el almacén central, está enlazado solamente con un par de nodos, uno que le precede y otro que le sigue.
- También se ha de cumplir que ningún vehículo esté sobrecargado, es decir, no puede superarse en ningún caso la carga máxima de cada camión.
- Ningún vehículo puede exceder el máximo tiempo permitido de conducción por día. Esta restricción es de tipo legal.

Se ha considerado modelos de optimización bi-objetivo. El primer objetivo está relacionado con la capacidad o tamaño de la flota, y el segundo objetivo es el relacionado con el medio ambiente.

Se han considerado distintos modelos, enumerados a continuación:

- Maximización de la capacidad total frente a la minimización del uso de carburante.
- Maximización de la capacidad total frente a la minimización de la emisión de CO₂.
- Maximización de la capacidad total frente a la minimización de la producción de ruido.
- Minimización del tamaño de la flota frente a la maximización de la capacidad total.

El software empleado para resolver estos modelos ha sido CPLEX solver con el uso del lenguaje de programación AMPL [3] (Fourer et al., 1990). Esta investigación ha utilizado datos reales de una compañía de hipermercados (Eroski). Los problemas tratan sobre la logística verde para rutas que atraviesan las regiones españolas de Navarra, País Vasco y La Rioja. Los resultados del estudio pueden ser útiles para los responsables de logística para liderar la iniciativa de desarrollar rutas que tengan un menor impacto medioambiental.

EXPERIMENTOS REALIZADOS

Este estudio se ha focalizado en distintos puntos de Navarra, País Vasco y La Rioja, donde el Grupo Eroski tiene sus principales puntos de venta en la región.

El almacén principal de esta área está localizado en Elorrio, Vizcaya. Esto significa que será siempre el primer nodo a tomar por los camiones antes de transportar cualquier bien a los otros 27 destinos, la mayoría en Navarra, Tabla 1.

Tabla 1. Puntos de envío de mercancía.

Navarra	La Rioja	País Vasco
Pamplona, Tudela, San Adrián, Alsasua, Rada, Irurzun, Cizur, Carcastillo, Sangüesa, Lodosa, Estella, Berriozar, Tafalla, Beriain, Villava, Burlada, Orkoyen, Artajona.	Logroño, Calahorra, Autol.	Vitoria, San Sebastián, Araia, Alegría, Salvatierra, Santa Cruz de Campezo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En cuanto a los resultados, en la Tabla 2 se ha presentado los valores obtenidos en orden creciente de acuerdo a la distancia y los requerimientos de tiempo de conducción. Estos resultados corresponden a 95 camiones utilizados para el reparto. El orden de los nodos en las redes de reparto difiere con el criterio medioambiental. Es posible controlar y limitar ligeramente las emisiones de CO₂ y de ruido.

Tabla 2. Comparación de resultados.

CRITERIO	Distancia [km]	Tiempo de conducción [horas]	Consumo de carburante por camión [l/100 km]	Emisión de CO ₂ por camión [kg CO ₂ /km]	Ruido por camión [dB]	Cantidad total de mercancía [palets]	Consumo de carburante total para todos los camiones [l/100 km]	Emisiones totales de CO ₂ para todos los camiones [kg CO ₂ /km]
Consumo de carburante	17777	323	30	80	94392	3444	17777	323
Emisiones de CO ₂	18023	328	30	80	94392	3444	18023	328
Ruido	18444	335	30	80	94392	3444	18444	335

CONCLUSIONES

Dado que el transporte por carretera es muy importante a nivel global, es muy relevante mantener la investigación en esta área para tratar de reducir sus efectos en el medio ambiente. Los resultados preliminares que se han obtenido nos inducen a pensar que si es posible limitar y reducir las emisiones de CO₂ y los ruidos generados.

Los resultados que se han obtenido nos muestran que es posible contener y limitar las emisiones de CO₂ y el ruido. Existe una relación entre la distancia, los tiempos de conducción y las diferencias de altitud en las soluciones obtenidas y los valores de los objetivos medioambientales. Esta relación prueba la necesidad de considerar todos estos aspectos del transporte de forma conjunta en los modelos multicriterio.

REFERENCIAS

- [1] European Commission. EU transport in figures. Publications Office of the European Union. (2016). ISBN 978-92-79-51527-9
- [2] European Commission. EU transport in figures. Publications Office of the European Union. (2011).
- [3] Fourer, R., Gay, D.M., Kernighan, B.W., Management Science 36, 519-554 (1990)

Modelización de la masa laminar, densidad de malla y rendimiento de un tejido de punto con estructura de interlock después del proceso de tintura

J. Llinares Berenguer⁽¹⁾, P. Miró i Martínez⁽²⁾, P. Diaz García⁽¹⁾.

(1) Dpto. Ingeniería textil y papelera, 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), e-mail: pamimar@eio.upv.es

RESUMEN

Uno de los problemas más importantes que presentan los tejidos de punto de algodón durante el proceso de fabricación es su inestabilidad dimensional. Para minimizar este problema, se necesita controlar algunas variables relacionadas con las características estructurales del tejido para obtener tejidos de punto con una estabilidad dimensional óptima. Mediante herramientas estadísticas se pretende evaluar las variables masa laminar, densidad de malla y rendimiento de un tejido con la finalidad de conseguir garantizar la calidad del producto optimizando el proceso productivo sin generar costes.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda del control dimensional de los tejidos de punto de algodón se remonta a principios del siglo XX. Uno de los más destacados fue Munden [1], obteniendo unas ecuaciones que verifican que los factores que representan las dimensiones del tejido están relacionados con los cursos, galga y longitud de malla. Posteriormente, para los tejidos de punto liso, Doyle [2] encontró que la densidad de malla sólo depende de la longitud de malla. Otro estudio de Munden [3] 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 [4] introdujo otra variable que es el título del hilo y propone una pequeña modificación de la ecuación básica. Knapton [5] 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. Ulson de Souza, Cabral Cherem y Guelli U. Souza [6], han realizado una base de datos del proceso de relajación del género de punto de algodón en todas sus fases de fabricación. El proyecto "Starfish"[7] [8] es un programa de investigación que intenta predecir el encogimiento y el peso por metro cuadrado de un tejido de punto de algodón acabado. El siguiente estudio, realizado en condiciones reales en una fábrica, pretende modelizar el comportamiento de una estructura de tejido después del proceso de tintura, aportando varios algoritmos que calculen variables como la densidad de malla, masa laminar y rendimiento.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Descripción del proceso de fabricación del tejido

La densidad lineal del 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. La máquina utilizada para la realización de las

piezas es una "Mayer IHG II" de galga E20, diámetro 12", 20 alimentadores y 756 x 2 agujas. La velocidad de trabajo es de 70 R.P.M. Se han seleccionado 20 piezas realizadas por esta máquina correspondientes a partidas distintas.

Posteriormente, las partidas se someten a un proceso de tintura por agotamiento. Las máquinas utilizadas para realizar el blanco óptico son las Overflow. Una vez realizado la hidroextracción y posterior secado de las piezas, se identifican las piezas a analizar, cogiendo una muestra de ellas y sometiéndolas a una atmósfera de acondicionamiento. Se han diferenciado dos estados de relajación del tejido de interlock muestra A:

- **Dyed and dry relaxation (DDR)**. El tejido tintado se le ha sometido a una atmósfera de acondicionamiento hasta obtener una masa constante.
- **Dyed and wash relaxation (DWR)**. El tejido tintado y acondicionado hasta obtener una masa constante, se somete a un análisis de estabilidad dimensional, según la norma UNE EN ISO 6330 de septiembre de 2012.

Descripción de las variables a analizar

Las variables analizadas para cada estado de relajación son: pasadas/cm (**P**), cursos/cm (**C**), densidad de malla (**DM**), masa laminar (**G**), Ancho (**A**), Longitud de malla (**LM**), rendimiento (**R**), estabilidad dimensional longitudinal (**EL**) y estabilidad dimensional al ancho (**EA**). Las variables correspondientes con el estado de relajación **dyed and dry relaxation (DDR)** se indican con el subíndice (*i*) mientras que las variables correspondientes con el estado de relajación **dyed and wash relaxation (DWR)** se indican con el subíndice (*f*).

Para la determinación de las variables **P**, **C** y **DM** se ha seguido la norma UNE-EN 14971. La **G** se ha calculado según la norma UNE-EN 12127 y la **EL** y **EA** según la norma UNE EN ISO 6330.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El promedio, desviación típica y el intervalo de confianza del 95% de los resultados obtenidos en el análisis de 20 piezas de lotes diferentes para los estados de relajación **DDR** y **DWR**, se muestran en la **tabla 1**. En ella, se puede observar cómo hay una variación significativa entre los rendimientos de los dos estados de relajación, siendo **R_f** mayor que **R_i**, lo que da a entender que el tejido se ha sometido a estirajes durante el proceso de tintura. La estabilidad dimensional en sentido longitudinal (**EL**) confirma que el tejido se ha relajado después del primer lavado, contrayéndose un -7.05% en sentido longitudinal, aumentando pasadas/cm (**P_f**) y la masa laminar. El ancho del tejido también ha aumentado y por consiguiente la estabilidad dimensional al ancho (**EA**) se ha incrementado en un +1.74%, perdiendo cursos (**C_f**).

Una vez realizado el análisis de las variables en cada estado de relajación, se pretende ver la relación existente entre ellas y obtener modelos que puedan predecir las variables **G_i**, **DM_i** y **R_i**. Los modelos obtenidos por regresión lineal se muestran en la **tabla 2**.

En las figuras 1-3 se han representado los modelos propuestos para las variables **G_i**, **DM_i** y **R_i**. Todos ellos tienen un **R²** elevado, dando una explicación de la variabilidad muy buena a partir de la linealidad existente con la variable independiente **P_i** (en el modelo dependiente de **G_i**) y **G_i** (en los modelos dependientes de **DM_i** y **R_i**).

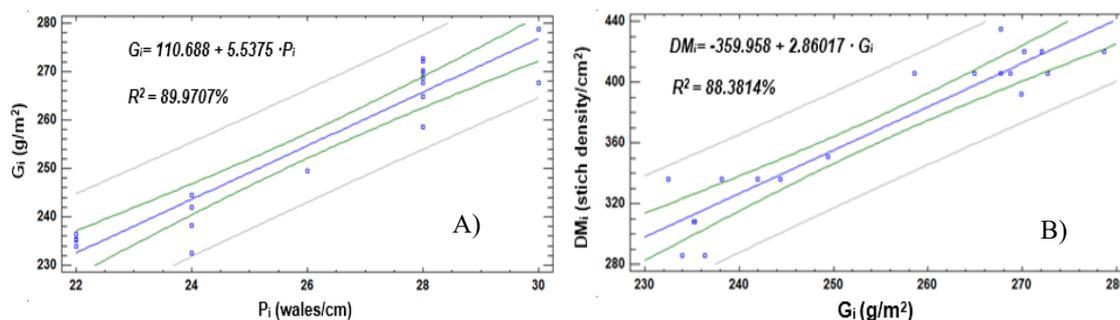
Tabla 1. Resultados experimentales de cada variable en los estados de relajación DDR y DWR.

PROP.	Relajación							
	Seco (DDR)				Lavado (DWR)			
	Var.	Result	si	Intervalos confianza 95%	Var.	Result	si	Intervalos confianza 95%
Pdas/cm	P _i	26,0	2,8243	[24,6;27,4]	P _f	28,1	2,5362	[26,9;29,3]
Cursos/cm	C _i	14,1	0,5487	[13,9;14,4]	C _f	13,9	0,7039	[13,5;14,2]
Densidad malla, mallas/cm ²	DM _i	368,42	50,2365	[344,21;392,63]	DM _f	390,68	48,597	[367,26;414,11]
Masa laminar, g/m ²	G _i	254,66	16,5123	[246,70;262,62]	G _f	267,79	18,0656	[259,08;276,50]
Ancho, cm	A _i	26,3	0,8932	[25,84;26,70]	A _f	26,7	1,0879	[26,2;27,3]
Longitud malla, mm	LM _i	3,44	0,2045	[3,34;3,53]	LM _f	3,40	0,2214	[3,29;3,51]
Rendimiento, m/kg	R _i	7,501	0,3466	[7,334;7,668]	R _f	7,008	0,2506	[6,887;7,129]
DC %		-	-	-	EL	-7,05	0,0242	[-8,22;-5,89]
		-	-	-	EA	+1,74	0,0182	[+0,86;+2,61]

Tabla 2. Modelos propuestos mediante regresión lineal.

VARIABLE DEPENDIENTE	VARIABLE INDEPENDIENTE	RELACIÓN LINEAL	R ²
G _i	P _i	$G_i = 110,68 + 5,5375 \cdot P_i$	89,9707%
DM _i	G _i	$DM_i = -359,95 + 2,86017 \cdot G_i$	88,3814%
R _i	G _i	$R_i = 12,1763 - 0,0183587 \cdot G_i$	76,4545%

De los modelos propuestos en la **tabla 2** se puede decir que a partir del conocimiento de la variable dependiente **P_i**, se predice las variables dependientes **G_i**, **DM_i** y **R_i**. En la **figura 1** se han representado de forma gráfica los modelos propuestos.



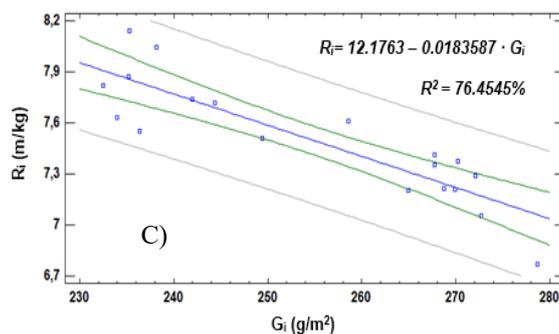


Figura 1. A) Gráfico del modelo de regresión lineal ajustado que describe la relación entre las variables masa laminar (G_i) y Pdas/cm (P_i). B) Gráfico del modelo de regresión lineal ajustado que describe la relación entre las variables densidad lineal (DM_i) y masa laminar (G_i). C) Gráfico del modelo de regresión lineal ajustado que describe la relación entre las variables rendimiento (R_i) y masa laminar (G_i).

CONCLUSIONES

En este estudio se han modelizado las propiedades dimensionales del tejido de interlock estudiado mediante unos modelos de regresión lineal. Por lo tanto, estos modelos nos ayudan a predecir la masa laminar conociendo las pasadas/cm del tejido en el estado de relajación **Dyed and Dry Relaxation**, sin necesidad de realizar un análisis necesariamente en el laboratorio, ya que se requiere de una balanza y un cortaprobetas. Simplemente bastaría con la utilización de un cuentahilos. Una vez conocido esta variable, se puede predecir paralelamente la **densidad de malla** y el **rendimiento del tejido**. Conociendo este último, se deduce si un tejido está muy estirado o no, pudiendo decidir si se reopera éste para obtener el rendimiento deseado antes de realizar cualquier otro análisis.

Se propone mejorar la variabilidad obtenida en los diferentes resultados analizados de cada partida, pudiendo optimizar el proceso de tintura, evitando al máximo los estirajes producidos en éste y sobrealimentando el tejido en el secadero para una mayor recuperación del mismo.

REFERENCIAS

- [1] Munden, D. L., J. Textile Inst. 50, T448–T471 (1959).
- [2] Doyle, D. J., J. Textile Inst. 44, 561–578 (1953).
- [3] Munden, D. L., J. Textile Inst. 51, 200–209 (1960).
- [4] Nutting, T. S., and Leaf, G. A. V., J. Textile Inst. 55, T45–53 (1968).
- [5] Knapton, J. J. F., Truter, E. V., and Aziz, A. K. M. A., J. Textile Inst. 66, 413–419 (1975).
- [6] Antonio Augusto Ulson de Souza, Luiz Felipe Cabral Cherem and Selene M.A.Guelli U.Souza., Textile Research Journal Vol 80(3) 236-252 (2010).
- [7] Allan Heap, S., Greenwood, Peter F., Leah, Robert D., Eaton, James T., Stevens, Jill. C., Keher, Pauline., Fifth Annual Natural Fibers Textile Conference, Charlotte, North Carolina, September 14-16 (1982).
- [8] Allan Heap, S., Greenwood, Peter F., Leah, Robert D., Eaton, James T., Stevens, Jill. C., Keher, Pauline. Textile research Journal 040-5175/85/55004-211 (1985).

Sistemas lineales positivos de control con múltiple entrada y múltiple salida

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

INTRODUCCIÓN

En la teoría de control es habitual estudiar problemas donde una señal de entrada genera una señal de salida (SIMPLE Entrada – SIMPLE Salida), ver por ejemplo [1], pero en la práctica hay numerosos procesos que no se pueden modelizar de esta forma ya que en éstos se deben controlar varias variables a la vez que responden a los estímulos de distintas señales de entrada (MÚLTIPLE Entrada – MÚLTIPLE Salida).

Los sistemas de múltiple entrada y múltiple salida se usan, por ejemplo, para mejorar la tasa de transferencia de las redes inalámbricas WLAN, para controlar la calidad y la producción (cantidad) de un proceso en el que se tenga más de una salida, etc. En estos procesos las variables que intervienen son positivas, por lo que el estudio de los sistemas lineales positivos de control con múltiple entrada y múltiple salida se ha extendido en la actualidad.

Recordemos que 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 [2,3]. El estudio de las propiedades intrínsecas de un sistema de control es fundamental para su correcto funcionamiento, [4]. Una de las propiedades que se considera en dicho estudio es la estabilidad del sistema.

La noción de estabilidad de Lyapunov aparece en el estudio de los sistemas dinámicos. De forma esquemática, diremos que un punto de equilibrio x_e de una ecuación diferencial $\dot{x} = f(x)$ es *estable* si todas las soluciones de la ecuación que comiencen en un entorno cercano de x_e se mantienen cerca de x_e en cualquier instante de tiempo. Esta definición fue publicada por Lyapunov en su tesis doctoral en 1892.

La *estabilidad asintótica* significa que las soluciones de la ecuación que comienzan en un entorno cercano del punto de equilibrio x_e no sólo se mantienen cerca, sino que también convergen hacia x_e con el paso del tiempo.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En ocasiones el sistema lineal positivo de control con múltiple entrada y múltiple salida que modeliza un proceso no es estable y el estudio de su estabilización es una de las tareas a realizar, ya que la propiedad de estabilidad es fundamental para el correcto funcionamiento de cualquier sistema de control y, en particular, de los sistemas de control positivos [5].

En este trabajo extendemos los resultados obtenidos para los sistemas con simple entrada y simple salida en [1] a los sistemas lineales de control positivo en tiempo discreto con múltiples entradas y múltiples salidas. Estos sistemas se representan mediante el par de matrices (A, B) con el que se resume el sistema de ecuaciones lineales en diferencias:

$$x(k+1) = Ax(k) + Bu(k) \quad (1)$$

con $k = 0, 1, 2, \dots$, donde $x(k)$ representa a las variables de estado n -dimensionales y $u(k)$ las variables de entrada o inputs m -dimensionales. A es la matriz cuadrada de tamaño n con coeficientes reales mayores o iguales que cero y B es la matriz de tamaño $n \times m$ con coeficientes reales mayores o iguales que cero. Bajo la condición de positividad, las trayectorias de las variables de estado del sistema están limitadas dentro del octante positivo, siendo la condición inicial $x(0)$ y la secuencia de entradas o inputs $u(k)$ todos mayores o iguales que cero, con $k = 0, 1, 2, \dots$

Estudiar de la estabilidad asintótica en sistemas lineales de control, como los dados en la ecuación (1), es equivalente a comprobar que todos los valores propios de la matriz de estados A del sistema tienen módulo menor que la unidad.

Así pues, el objetivo de este trabajo es construir un feedback o realimentación de estados de forma que, partiendo de un sistema positivo e inestable, el sistema resultante siga siendo positivo y asintóticamente estable. Para ello utilizamos el Teorema de Rado (véase [6,7]).

RESOLUCIÓN DEL PROBLEMA: ESTABILIZACIÓN DEL SISTEMA

Para lograr el objetivo se construye una realimentación de estados representada por la matriz F de tamaño $m \times n$, tal que, $u(k) = Fx(k)$ y el sistema en lazo cerrado

$$x(k+1) = (A + BF)x(k)$$

sea positivo, es decir, hay que comprobar que la matriz $A + BF$ tiene todos sus coeficientes mayores o iguales que cero; y que además sea asintóticamente estable, esto es, que todos los valores propios de $A + BF$ tengan módulo menor que 1.

El siguiente resultado matemático resuelve el problema planteado.

Teorema. Consideramos un par (A, B) que representa a un sistema lineal positivo de control con múltiple entrada y múltiple salida. Sea $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n\}$ el conjunto de los valores propios de una matriz A , de tamaño $n \times n$, y sea $X = [x_1, x_2, \dots, x_r]$ una matriz $n \times r$ con rango r y con $Ax_i = \lambda_i x_i$ para $i = 1, 2, \dots, r$, con $r \leq n$.

Si hay una columna B_j de la matriz B tal que $B_{ji}^T \neq 0$, para cada $i = 1, 2, \dots, r$, entonces existe una matriz F tal que la matriz $A + BF$ tiene los valores propios $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r, \lambda_{r+1}, \lambda_{r+2}, \dots, \lambda_n$, donde $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r$ son los valores propios de la matriz $\Omega + [B_{j1} \ B_{j2} \ \dots \ B_{jr}]^T X$ con $\Omega = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r)$.

El teorema anterior nos permite modificar en un solo paso, r valores propios de la matriz A sin cambiar sus $n-r$ valores propios restantes y manteniendo la positividad del sistema. La forma de ejecutar el teorema sería de la siguiente forma.

En primer lugar se introducen las matrices A y B y se calculan los valores propios y los vectores propios de la matriz A^T . Vamos a modificar, usando el teorema, los valores propios que tengan módulo mayor o igual a 1, ya que son los que hacen que el sistema no sea estable.

Para ello se construye una matriz X de tamaño $n \times r$ formada por los vectores propios asociados a los valores propios que se van a modificar y se elige una submatriz de tamaño $r \times n$ de la matriz B de forma que BX sea distinto de 0. A continuación, se escogen valores reales α_i con el fin de construir un feedback o realimentación de estados de tamaño $n \times r$, $F = \text{diag}(\alpha_i) X^T$ tal que haga que el sistema sea positivo y asintóticamente estable. Es decir que los nuevos valores propios sean menor que la unidad,

$$\mu_i = \Omega + [B_{j_1} \ B_{j_2} \ \dots \ B_{j_r}]^T X < 1, \quad i = 1, 2, \dots, r \leq n$$

y que la nueva matriz en lazo cerrado sea no negativa,

$$A_c = A + BF \geq 0.$$

Ejemplo 1. Consideremos el sistema lineal positivo de control con múltiple entrada y múltiple salida dado por el par (A, B)

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0 & 0.5 \\ 0.5 & 0 & 0.5 & 0 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

En este ejemplo la matriz A es estocástica por filas, es decir, es una matriz cuadrada en la que cada una de sus filas está formada por números reales no negativos y la suma de los elementos de cada fila es igual a 1. Una matriz estocástica (o también matriz de probabilidad, matriz de transición o matriz de Markov) se utiliza para describir las transiciones en una cadena de Markov en aplicaciones para el cálculo de probabilidades, estadística, álgebra lineal e informática.

A partir de la matriz de estados A del sistema, se pueden calcular sus valores propios del siguiente modo:

$$0 = \det(\lambda I - A) = \begin{vmatrix} \lambda & -1 & 0 & 0 \\ -1 & \lambda & 0 & 0 \\ 0 & -0.5 & \lambda & -0.5 \\ -0.5 & 0 & -0.5 & \lambda \end{vmatrix} = \lambda^4 - 1.25\lambda^2 + 0.25.$$

Luego los valores propios de A son: $\lambda_1=1$, $\lambda_2=-1$, $\lambda_3=0.5$, $\lambda_4=-0.5$. Por tanto, el sistema lineal de control representado por el par (A, B) es estable según Lyapunov, pero no es asintóticamente estable pues dos valores propios de A tienen módulo igual a 1.

Vamos a aplicar el teorema de este trabajo para cambiar los dos valores propios $\lambda_1=1$, $\lambda_2=-1$, por dos nuevos valores propios que tengan módulo menor que 1, sin modificar los otros 2 valores propios y manteniendo la positividad del sistema.

En primer lugar, construimos la matriz X de tamaño 4×2 formada con los vectores propios en columna de A^T asociados a los valores propios $\lambda_1=1$, $\lambda_2=-1$,

$$X^T = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

A continuación, consideramos la matriz del feedback o realimentación de estados F , de tamaño 2×4 que se obtiene a partir de la matriz X^T

$$F = \begin{pmatrix} -0.1 & -0.1 & 0 & 0 \\ 0.1 & -0.1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Entonces, la matriz $A + BF$ del sistema de control en lazo cerrado es igual a

$$A_c = \begin{pmatrix} 0 & 0.8 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0.1 & 0.4 & 0 & 0.5 \\ 0.5 & 0 & 0.5 & 0 \end{pmatrix}$$

con todos sus coeficientes mayores o iguales que cero; y además sus valores propios son $\mu_1=0.8944$, $\mu_2=-0.8944$, $\lambda_3=0.5$, $\lambda_4=-0.5$. Por lo tanto, el sistema en lazo cerrado es positivo y asintóticamente estable.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

- [1] Cantó, B., Cantó, R., Urbano, A.M., Sobre la estabilidad de los sistemas lineales de control SISO, IV Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias, Compobell S.L., 29-32 (2016). ISBN: 978-84-945433-4-0
- [2] Farina, L., Rinaldi, S., Positive Linear Systems. Theory and Applications, Pure and Applied Mathematics. John Wiley and Sons, Inc., New York (2000).
- [3] Kaczorek, T., Positive 1D and 2D Systems, Springer, London (2002).
- [4] James, D.J.G., Rumchev, V.G., Reachability and controllability of compartmental systems, Systems Science, 26, 5-13 (2000).
- [5] Leenheer, P.D., Aeyels, D., Stabilization of positive linear systems, Systems and Control Letters, 44, 259-271 (2001).
- [6] Perfect, H., Methods of constructing certain stochastic matrices. II, Duke Math. J., 22, 305-311 (1955).
- [7] 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

Ensayos no destructivos para la obtención del módulo de elasticidad en Biocomposites

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

El objetivo del Análisis modal consiste en determinar las frecuencias naturales y los modos de vibración de las estructuras durante su periodo de vibración libre. Se puede definir un modo de vibración como un patrón o una forma característica en el que vibrará un sistema mecánico. En este trabajo se va a realizar un estudio comparativo de los ensayos dinámicos aplicados al campo de la acústica con los ensayos estáticos con el objetivo de obtener los módulos de elasticidad de distintos materiales lignocelulósicos impregnados con resina biodegradable, elaborados por infusión de resina.

INTRODUCCIÓN

El comportamiento de los composites, es complicado de predecir, por su anisotropía y en general por la forma heterogénea de las probetas, y laminados. Los composites se consideran como materiales ortotrópicos formados por dos o tres ejes que son ortogonales entre sí. La propiedad más importante de las fibras naturales es su módulo elástico [1]. El cual se obtiene a través de ensayos dinámicos como son:

- Ensayo de impulso – respuesta: se utiliza un martillo de impacto para producir las vibraciones de flexión en las probetas y un acelerómetro como receptor.
- Ensayo de vibración forzada: Utilizado para producir vibraciones en probetas o vigas que se encuentren en voladizo. El Shaker (vibrador electrodinámico) producirá una serie de frecuencias vibracionales determinadas por un generador de función [2].
- Ensayo de vibración libre: Basado en la recepción de ondas acústicas generadas por la vibración libre de la probeta ubicada en viga en voladizo. sin que otro elemento influya en el sistema. Para la captación de las vibraciones se utiliza un micrófono de alta precisión.

EQUIPAMIENTO

Máquina de ensayos Ibertest

Para la obtención del módulo elástico con los extensómetros MFQ y Épsilon según normativa ISO 9513 (EN 10002):2003.

Vibración libre

Para la obtención del primer modo de vibración, se requiere de un micrófono de campo altamente sensible de la marca BK (Brüel & Kjær). De una tarjeta electrónica de frecuencia de marca NATIONAL INSTRUMENTS. Y del programa informático M Matlab. Para que la probeta entre en vibración, debe de ser flexionada por su extremo libre, y posteriormente dejar de ejecutar la flexión [3].

Balanza hidrostática

La obtención de la densidad se realiza en una balanza de la casa METROTEC, S. A (San Sebastián, España) junto con los accesorios correspondientes bajo la normativa UNE EN ISO 53020:1973.

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Métodos dinámicos

Dentro de los métodos dinámicos, se va a realizar los ensayos de viga en voladizo (vibración libre). El sistema viga en voladizo se puede representar en forma de un resorte y una masa, mediante la aproximación teórica del análisis modal. Su forma esquematizada se representa en la Figura 1.

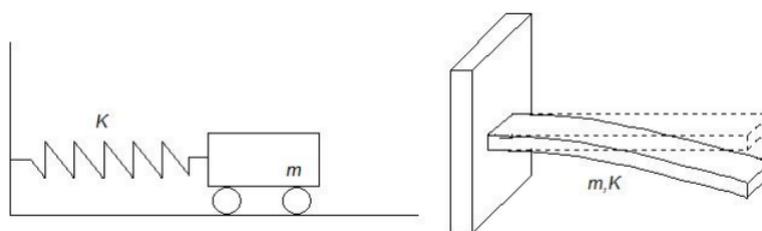


Figura 1. Esquema de la aproximación teórica del análisis modal.

Para obtener el valor del módulo de elasticidad, se considerará que la relación existente entre la longitud, el ancho y el espesor se mantiene de forma constante a lo largo de toda la probeta, obteniéndose un paralelepípedo como resultado. Atendiendo a esta hipótesis y empleando la ecuación de la norma ASTM C1215 – 92:2012.

$$E = \frac{12 \rho L^4 f_n^2}{H^2 C n^2} \quad [1]$$

Donde:

- E: Módulo de elasticidad del material de la viga, expresado en (Pa).
- f_n : Frecuencia de resonancia expresada en (Hz). h: espesor de la viga en (m).
- L: longitud de la barra expresada en (m). ρ : densidad del material en (kg/m^3).
- A: área de la sección transversal (m^2). I: Momento de Inercia (m^4).
- $(BnL)^4$: constante que depende de las condiciones de borde, de distintos valores para cada modo de vibración. Para el primer modo: 1,875104 Norma ASTM C1215 – 92:2012 Theoretical background.

Dentro de los métodos dinámicos, se va a realizar los ensayos de viga en voladizo (vibración libre) Figura 2.

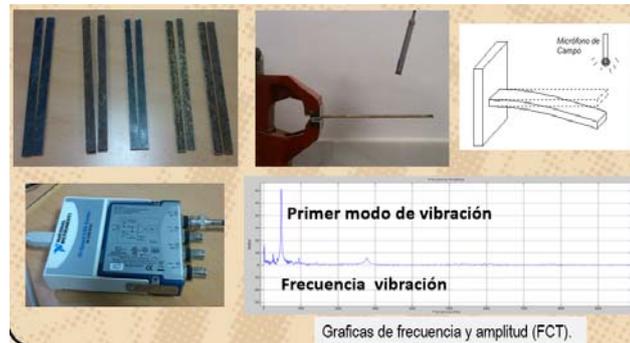


Figura 2. Equipamiento para la realización del ensayo dinámico de vibración libre.

Caracterización Física: densidad

La metodología de la medida se basa en conocer el valor de la densidad del fluido, como fluido se utilizada, agua destilada (densidad 1 g/cm³), obtener los pesos de la muestra fuera y dentro del fluido. Con estos valores, se puede obtener la densidad del sólido aplicando la fórmula:

$$\sigma = \frac{W_a - \sigma_{fl}}{W_a - W_{fl[2]}}$$

Dónde:

- Densidad del sólido: σ . ($\frac{g}{cm^3}$) Densidad del fluido: σ (fl). ($\frac{g}{cm^3}$)
- Peso del sólido en el aire: $W(a)$ (g). Peso del sólido en el líquido: W (fl)(g)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La fabricación de los Eco-composites se realizará mediante el proceso de infusión de resina, lo cual permite la realización de placas de grandes dimensiones. Se considera un “proceso de molde cerrado”[4]. La (Tabla 1), muestra los valores obtenidos tras el ensayo de densidad hidrostática

Tabla 1 Valores de densidad de los distintos composites ensayados.

Densidad hidrostática	
(g /cm ³)	Biocomposite
1,18	Lino Biaxial
1,07	Residuo Textil Borra
1,03	Coco
1,08	Yute
1,15	Cáñamo

Los valores obtenidos de las distintas frecuencias de vibración de los biocomposites se muestran en la (Tabla 2).

Tabla 2. Recopilación de frecuencias para el primer modo.

Placa Biocomposite	Frecuencia Natural (Hz)
	Ensayo dinámico
Yute	31,0
Cáñamo	26,0
Lino Biaxial	26,0
Materia.T.D. Borra	25,3
Coco	21,8

Una vez conocidas las frecuencias naturales de vibración de los distintos biocomposites, se aplica la fórmula de la Norma AST C215– 92:2012. La (Tabla 3) muestra los resultados obtenidos a través de la mencionada Norma y la de los valores obtenidos de forma experimental en la máquina de tracción.

Tabla 3. Valores comparativos de los módulos de elasticidad de los distintos materiales.

Biocomposites	Norma	Ensayo extensómetro
	AST C215 E (MPa)	E (MPa)
Yute	6.954,81	6.984,20
Cáñamo	4.059,68	4.048,41
Lino biaxial	4.103,77	4.103,85
Materia. T.D. Borra	3.562,63	3.550,55
Coco	2.603,25	2.673,77

Como se puede observar en la (Tabla 3), los valores obtenidos por ambos procedimientos son muy similares. El valor más elevado es el de biocomposite de Yute. La utilización de ensayos dinámicos, aplicados en áreas acústicas, ofrece alternativas rentables para la caracterización de nuevos materiales, no siendo necesaria la utilización de la máquina universal de tracción para la obtención del módulo de elasticidad. Los métodos dinámicos, son métodos en que no se destruye la probeta objeto de análisis, y económicamente son más rentables, por no precisar de la máquina de tracción universal para la obtención del mismo.

REFERENCIAS

- [1] Wilson, F. and A. Lord Jr, Young's modulus determination via simple, inexpensive static and dynamic measurements. *American Journal of Physics*, 1973. **41**(5): p. 653-656.
- [2] Bru, D., et al., Static and dynamic properties of retrofitted timber beams using glass fiber reinforced polymers. *Materials and Structures*, 2016. **49**(1-2): p. 181-191.
- [3] Sobue, N., Simultaneous determination of Young's modulus and shear modulus of structural lumber by complex vibrations of bending and twisting., 1988. **34**(8): p. 652-657.
- [4] Mazumdar, S.K., *Composites Manufacturing-Materials, Product and Process Engineering*, 2002, CRC Press.

Diferencias entre la soldadura producida por alta frecuencia y la soldadura láser, en materiales de acero inoxidable destinados a los sistemas de escape

J. Paralera⁽²⁾, J.E. Crespo⁽¹⁾, F. Parres⁽¹⁾, A. Nadal⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universidad Politécnica de Valencia
Plaza Ferrándiz i Carbonell, 1 03801 Alcoy (Alicante)
e-mail: jocrean@dimmm.upv.es

(2) Departamento de Producción de Inoxidable y Corte Láser, Flejes Industriales s.a
Crta Ibi –Alicante km, 1.5, Ibi, (Alicante)

RESUMEN

Se pretenden establecer las principales diferencias entre dos procesos técnicos utilizados para la soldadura en continuo destinados a la producción de tubo o tuberías de acero inoxidable, estas dos técnicas son la soldadura por alta frecuencia, y la soldadura por láser de CO₂, ya que son las técnicas más utilizadas en la industria moderna y con las que mejores eficiencias se pueden obtener.

INTRODUCCIÓN

En el mundo de la producción de tubo del acero inoxidable soldado en continuo cada día se hace más necesario mejorar los procesos productivos, mejorando las velocidades de producción y la calidad de su soldadura, para ello los fabricantes de maquinaria no dejan de buscar soluciones a problemas que limitan la velocidad de trabajo, y además obtener una soldadura de calidad capaz de aguantar cualquier carga de trabajo, ya sea trabajando la soldadura a tracción o compresión, o bajo cargas alternas.

Se van a comparar las dos metodologías más utilizadas en la producción de tubo de acero inoxidable:

1. Soldadura por alta frecuencia.
2. Soldadura por láser de CO₂

Principios de la soldadura por alta frecuencia

Para soldar un material se necesita de una parte aportar calor para fundir el material y de otra presión para mantener unidos los dos bordes. En este caso el aporte energético se produce a través de la inducción electromagnética, esta sigue el principio de la ley de Faraday – Lenz.

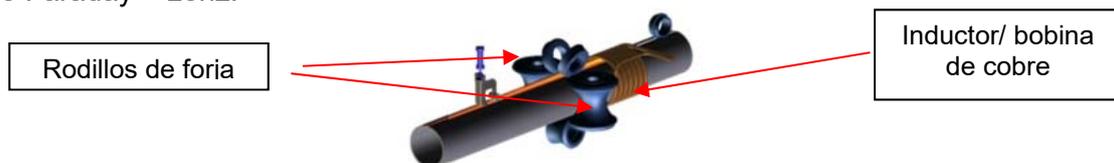
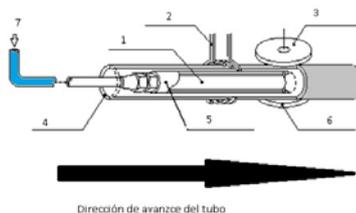


Figura 1. Elementos en una soldadura por HF.

En esta imagen se pueden observar los dos focos necesarios para producir una soldadura. El grupo de rodillos es el encargado de someter el material a presión, para mantenerlo junto, y la bobina junto con el impeder son los encargados de hacer que el material llegue a la temperatura de fusión, siendo el calor generado en la superficie del tubo a través de la corriente de flujo por inducción.



Figura 2. Imagen de la soldadura cedida por flinsa.



1. Ferrita
2. Bobina inductor
3. Rodillo de forja
4. Tubo
5. Impeder
6. Rodillo de forja
7. Agua de refrigeración

Figura 3. Descripción de los elementos en la soldadura HF.

En este punto el material en estado fundido es sometido a presión con el cabezal de forja, uniendo los dos bordes del tubo y haciendo expulsar el exceso de material fundido, aflorando tanto por la parte superior como inferior este es el cordón de soldadura. La parte superior es obligatoriamente acuchillada para dejar el perfil con un buen acabado y lo más regular posible, y la parte interna sólo es eliminada en el caso en que el siguiente proceso lo necesite.

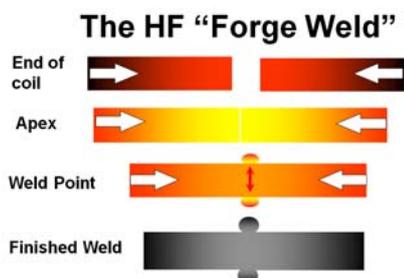


Figura 4. Etapas del material en el proceso de soldadura (cortesía de Thermatool).

En esta figura, se pueden apreciar las etapas por las que pasa el material desde que se le aporta la energía necesaria para su fusión, hasta que por presión se juntan los bordes y se hace fluir el material fundido hacia el exterior, que es cuando se genera el cordón de soldadura tanto interno como externo.

Parámetros críticos del proceso.

- Potencia
- Presión
- Posición del impeder



Figura 5. Microestructura acero inoxidable grado UNE EN 14512 300x ateque vilella

Principios de la soldadura láser de CO2

En este tipo de soldadura se utilizan las características de las propiedades de la luz láser para producir la energía con la que fundir el material:

Características de la luz láser:

- Alta direccionalidad
- Monocromaticidad
- Coherencia
- Brillo

Fuente	Direccionalidad	Monocromaticidad	Coherencia
Luz			
Lámpara de bulbo		Longitud de onda no uniforme	
Haz láser			
Láser		Longitud de onda uniforme	Semionda alta y baja alineada

Figura 6. Comparativa entre las propiedades de la luz láser y la luz normal.

La fuente láser es la encargada de producir el rayo láser y este es transportado por diferentes espejos hasta llevarlo al cabezal de soldadura, donde con un espejo especial es focalizado para alcanzar la mayor energía en un punto de un diámetro próximo a 0.05 mm.

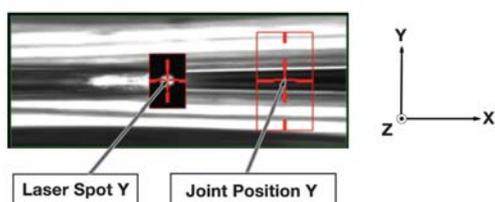


Figura 7. Sistema de seguimiento de ranura.

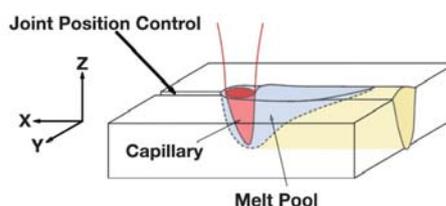


Figura 8. Esquema del material en la soldadura.

Este tipo de soldadura está apoyado por un sistema de seguimiento de la soldadura, como se puede observar en la Figura 7, el cual siempre mantiene la posición correcta entre el cabezal y la junta de los bordes. En la siguiente ilustración, se muestra la forma característica de soldadura de un proceso láser, donde se ve un foco de alta energía, fusión del material y el baño.

Parámetros críticos del proceso de soldadura láser

Posición del eje X	Potencia de soldadura
Altura focal	Velocidad de proceso

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Para comparar las dos técnicas de soldadura se ha preparado una comparativa de un tubo de igual diámetro y espesor, 45 mm de diámetro y 1.50 mm de espesor, y se compara tamaño de grano, y micro-durezas, estas se realizarán en la zona de la soldadura y en la zona del material base.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede observar en las Figuras 9 y 10, el material soldado por el proceso láser presenta un menor tamaño de grano, esto es debido a que el aporte energético utilizado para soldar los bordes en el proceso láser está más concentrado y ocupa apenas unos milímetros frente a la gran afección térmica que provoca una soldadura por HF, por lo que en el aspecto mecánico siempre va a interesar un tamaño de grano más pequeño y regular ya que se comportará mejor ante los fenómenos de deformación.



Figura 9. Material base de soldadura láser 100X, ataque vilella.

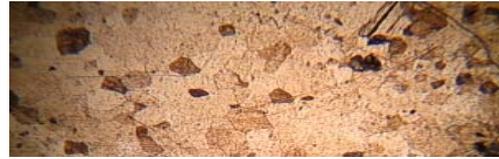
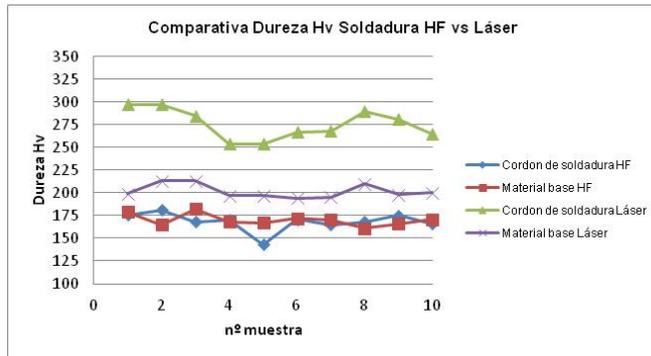


Figura 10. Material base de soldadura HF 100X, ataque vilella.



Si se observa el ensayo de microdureza, se puede ver como en la soldadura HF no hay diferencia entre el material base y la soldadura, y además presenta una menor dureza, que la Láser, aunque con poca diferencia del material base, y bastante diferencia de más de 120 puntos con respecto a la zona de la soldadura láser. Esto es debido al tipo de enfriamiento desde el

estado de fusión hasta la solidificación, donde en el proceso láser es muy rápido, de ahí la forma de granos dendríticos característicos de los enfriamientos muy rápidos. Y un material regular y uniforme en la soldadura por HF, producto de una zona mucho más amplia de calentamiento y un enfriamiento a una menor velocidad.

CONCLUSIONES

La conclusión que se pueden obtener de estos datos, es que los materiales soldados por proceso láser presentan unas mejores características frente a esfuerzos mecánicos, porque se ven menos sometidas a la afección térmica del calentamiento de la soldadura, además de presentar dos zonas bien diferenciadas material base y zona de la soldadura, cosa que en los procesos por HF no sucede por la forma de calentar, por lo que la calidad de soldadura láser es mejor que la de alta frecuencia.

AGRADECIMIENTOS

A la empresa Flejes Industriales, s.a. por su colaboración en el proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Manual de aceros inoxidables de Euro Inox, Serie materiales y sus aplicaciones, V1; Pierre-jean Cunat; 2002.
- [2] ASM Handbook; METALLOGRAPHY AND MICROSTRUCTURES.; George F. Vander Voort, 5TH VOLUME 9, 2012.

Estudio de la estabilidad de la estructura cristalina del etileno a bajas temperaturas

M.Á. Satorre, C. Millán, R. Luna, M. Domingo, C. Santonja
Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València
46022 València
e-mail: msatorre@fis.upv.es

RESUMEN

En este trabajo se estudia la estabilidad de la estructura cristalina del etileno (C₂H₄), a partir de la densidad (ρ) y el índice de refracción (n), determinados utilizando interferometría de doble láser (633 nm) y una micro-balanza de cristal de cuarzo, en condiciones criogénicas (13 K a 65 K) y de baja presión (10⁻⁷ mbar).

INTRODUCCIÓN

Los valores de densidad del C₂H₄ aumentan desde 0.45 g·cm⁻³ hasta casi 0.65 g·cm⁻³. La componente real del índice de refracción varía desde 1.30 hasta 1.48. Los resultados de ρ y n se desvían de la linealidad de 25 K a 35 K, donde se le asigna en la literatura una estructura cristalina meta-estable al etileno, mientras que presenta una estructura amorfa por debajo de 20 K y cristalina por encima de esta temperatura.

Los resultados obtenidos son relevantes para su aplicación en el sistema solar exterior, donde se ha demostrado la existencia de C₂H₄, y para experimentos relacionados con esta molécula.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Los experimentos se llevaron a cabo en una cámara de alto vacío, con presiones de trabajo de 10⁻⁸ mbar y bajas temperaturas, conseguidas mediante un criostato de He que permite bajar la temperatura de la muestra hasta 13 K. La temperatura puede ser controlada además hasta temperatura ambiente con una precisión de 0.5 K. Las temperaturas de depósito del etileno se seleccionaron para estudiar la tendencia general en el comportamiento de la parte real del índice de refracción y de la densidad. Por debajo de 35 K, y debido a la variabilidad que presenta el etileno, los depósitos se realizaron cada 2 – 3 K. La muestra se crece sobre la superficie ópticamente plana de una micro-balanza de cristal de cuarzo (QCMB) recubierta de oro. Durante el depósito la presión de trabajo en la cámara se mantiene fija para garantizar una velocidad constante de depósito.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de n (gráfica superior) y ρ (gráfica inferior) obtenidos se muestran en la Figura 1. La temperatura más baja de depósito es de 13 K, condicionada por la mínima temperatura que se alcanza con el equipo experimental. La temperatura más alta es 65 K, puesto que a temperaturas mayores empieza la sublimación del etileno en nuestras condiciones experimentales de presión. Los errores se han considerado a partir de la

distribución de t-Student con un intervalo de confianza de 95 %, obtenido estadísticamente a partir de la repetición de experimentos a la misma temperatura. Los resultados de n y ρ siguen la misma tendencia general con la temperatura. Inicialmente presentan un incremento lineal (el ajuste aparece en las gráficas), seguido de un “plateau”, marcado por una línea horizontal, ver Figura 1. Los valores de “plateau” han sido calculados como el promedio de los resultados de todos los experimentos a temperaturas más altas de 35 K. Las temperaturas son las mismas para el estudio de la densidad y del índice de refracción, relacionando su comportamiento con los cambios estructurales del etileno a esas temperaturas.

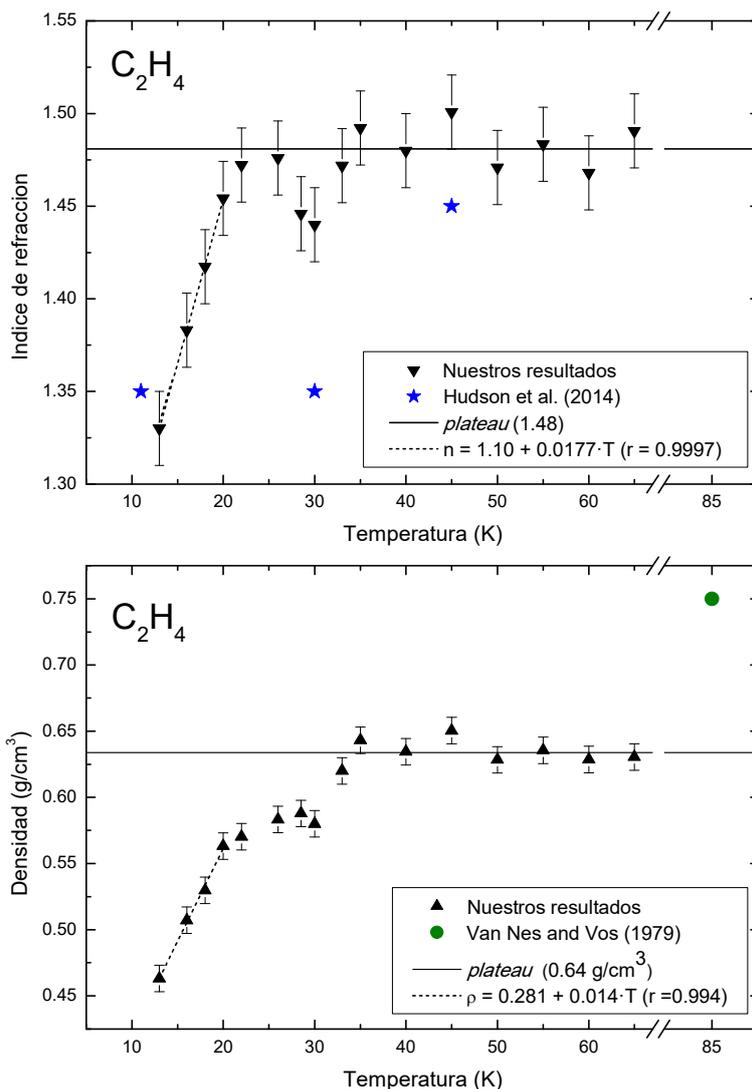


Figura 1. n (gráfica superior) y ρ (gráfica inferior) del etileno, en el rango de temperaturas de 13 a 65 K

Se ha incluido en las gráficas de la Figura 1 los valores de índice de refracción de Hudson et al. [1] y los de densidad de van Nes and Vos [2] respectivamente, que son los únicos valores disponibles en la literatura hasta el momento. Los de densidad, como se observa en la gráfica inferior de la Figura 1, son más altos que nuestros valores de densidad a 65 K, debido posiblemente a la diferente naturaleza de las muestras. Van Nes and Vos [2] formó cristales perfectos a 85 K, libres de poros, mientras que nuestra

muestra de hielo se deposita sin una dirección preferente, incluyendo huecos en su estructura, según se ha demostrado [3] para este tipo de depósitos. Se podrían evitar errores de alrededor del 40 %, si se hace uso de nuestros valores de densidad ($\sim 0.45 \text{ g cm}^{-3}$ a bajas temperaturas, comparado con el valor de $\sim 0.75 \text{ g cm}^{-3}$ disponible en la literatura) en el cálculo de bandas de absorción o profundidades de penetración. Estos errores decrecen hasta el 15 % para muestras cristalinas. La parte real del índice de refracción obtenida por Hudson et al. [1] a 670 nm, es comparable con la nuestra obtenida a 633 nm, ya que ambas longitudes de onda están lejos de la zona de la absorción UV e IR, por lo que son esperables pocas variaciones. En la zona de bajas temperaturas, los resultados de Hudson et al. [1] son algo más altos debido probablemente al diferente proceso de depósito.

Loeffler et al. [4] han demostrado recientemente que el proceso de depósito perpendicular sobre el cuarzo, conlleva valores más altos de n que los obtenidos con un proceso de depósito sin dirección preferente a bajas temperaturas (depósito amorfo), pero independientemente de la modalidad de depósito empleada, los valores de densidad e índice se igualan cuando al aumentar la temperatura, el material adquiere una estructura ordenada (estructura cristalina). Esto explica por qué a altas temperaturas de depósito, los resultados de Hudson et al. [1] son similares a los nuestros, puesto que dichas temperaturas corresponden a una estructura cristalina. La discrepancia de resultados a 30 K puede ser debida a que Hudson et al. [1] a dicha temperatura realizan el depósito a $60 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ mientras que las velocidades de crecimiento al resto de temperaturas son de alrededor de $1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Depósitos tan rápidos pueden dar lugar a la formación de estructuras muy desordenadas con mayor número de huecos. Posiblemente esa sea la causa del valor tan bajo de índice de refracción del etileno a 30 K.

Nuestros resultados aportan información acerca de la estructura del etileno. Basándonos en estudios previos de Winosky et al. [5] y Hudson et al. [1], existen dos rangos diferentes de temperatura asociados con las estructuras amorfa y cristalina. Para el caso del etileno, a bajas temperaturas la estructura amorfa muestra valores de n y ρ que presentan una tendencia a aumentar a medida que aumenta la temperatura de depósito hasta 20 K. Para temperaturas de depósito más altas aparecen dos tipos de estructura cristalina: una estable, a las temperaturas más altas de depósito, y otra denominada meta-estable, entre las estructuras cristalina y amorfa. Se denomina meta-estable a dicha estructura porque se forma solo en determinadas temperaturas de depósito, pero no a partir del calentamiento de la estructura amorfa. La estructura cristalina en cambio, puede obtenerse depositando a altas temperaturas o por calentamiento de la estructura amorfa o de la meta-estable.

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan los valores de índice de refracción (en el rango visible) y densidad para el etileno, en estado sólido, a temperaturas desde 13 K hasta 65 K (Figura 1), de aplicación en entornos astrofísicos. Estos parámetros son esenciales para obtener las constantes ópticas y bandas de absorción en el infrarrojo, espesores de hielos en experimentos de laboratorio, profundidad de penetración de iones y diferencias de flotabilidad en procesos geológicos, entre otros procesos físicos y químicos.

A partir de los resultados de n y ρ obtenidos, podemos inferir la estructura del hielo de etileno a diferentes temperaturas de depósito. El etileno presenta tres fases diferentes: amorfa (hasta 20 K); cristalina meta-estable (22-35 K) y cristalina estable (para temperaturas más altas de depósito). La estructura amorfa adquiere mayor densidad y revela aumentos de n al aumentar la temperatura de depósito. Nuestros resultados están de acuerdo con los estudios de estructura realizados mediante espectroscopia IR [1].

Hasta el momento los únicos datos de densidad disponibles en la literatura para el hielo de etileno se referían a cristales perfectos formados a 85 K [2]. Este hielo difiere en sus características del depositado en este trabajo, que reproduce las condiciones astrofísicas de presión y temperatura. Por tanto, el uso de valores previos de densidad disponibles, para su aplicación a entornos astrofísicos, podía llevar a imprecisiones. Los resultados que se presentan son aplicables a diferentes contextos astrofísicos, los de más baja temperatura son relevantes para el medio interestelar, los obtenidos a temperaturas medias para los objetos del sistema solar externo, como objetos transneptunianos (TNOs), y los de alta temperatura para objetos cercanos al Sol, como son los cometas en su perihelio.

En los últimos 50 años, los estudios de espectros señal-ruido [6], las pacientes campañas de observación [7], y las observaciones realizadas en naves espaciales [8], han llevado a la detección del etileno en el Sistema Solar externo. Se espera que los resultados presentados aquí sean relevantes para el estudio de tales datos observacionales. Además, como el etileno es un producto del procesamiento energético del metano [9, 10, 11], los resultados serán útiles donde se ha detectado metano y se espera su evolución. A medida que se disponga de nuevas instalaciones de observación, tales como el James Webb Space Telescope (JWST) sería posible detectar el etileno en muchos contextos diferentes, además de aquellos en los que ya se ha hecho. De esta manera, nuestros resultados proporcionan datos aún más valiosos para aplicar a observaciones, simulaciones y estudios de laboratorio.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha contado con financiación del Ministerio de Economía y Competitividad, proyectos FIS2013-48087-C2-2-P, FIS2013-48087-C2-1-P y AYA2015-71975-REDT.

REFERENCIAS

- [1] Hudson R.L., Gerakines P.A., Moore M.H., *Icarus*, 243, 148–157 (2014).
- [2] van Nes G.J.H., Vos A., *Acta Crys*, B35, 2593–2601 (1979).
- [3] Bossa J.B. et al., *Astrophys. J.*, 814 (47), 14 (2015).
- [4] Loeffler M.J., Moore M.H., Gerakines P.A., *Astrophys. J.*, 827 (98), 7 (2016).
- [5] Wisnosky M.G., Eggers D.F., Fredrickson L.R., Decius J.C., *J. Chem. Phys.*, 79, 3513–3516 (1983).
- [6] Brown M.E., Schaller E.L., Blake G.A., *Astron. J.*, 149 (105), 6 (2015).
- [7] Holler B.J., Young L.A., Grundy W.M., Olkin C.B., Cook J.C., *Icarus*, 243, 104–110 (2014).
- [8] Stern S.A., *Science*, 350 (2015).
- [9] Gerakines P.A., Schutte W.A., Ehrenfreund P., *Astron. Astrophys.*, 312, 289–305 (1996).
- [10] Brunetto R., Barucci M.A., Dotto E., Strazzulla G., *Astrophys. J.*, 644, 646–650 (2006).
- [11] Bennett C.J., Jamieson C.S., Osamura Y., Kaiser R.I., *Astrophys. J.*, 653, 792–811 (2006).

Neuromarketing aplicado al sector juguete: Biometría. Caso de estudio de un juguete educativo

D. Juarez, D. Fenollar

*Laboratorio de marketing de MACOM (MACOM research lab),
Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: djuarez@upv.es*

RESUMEN

En este trabajo se exponen los principales factores que hacen un packaging atractivo para su público objetivo. Para ello se analizan, mediante neuromarketing (instrumentos de biometría), dos packaging de dos marcas competidoras entre público potencial comprador de estas. Los resultados muestran que una simplicidad del mismo genera una mayor atracción hacia el consumidor, así como genera una mayor visualización de la marca y producto.

INTRODUCCIÓN

Es importante en cualquier empresa disponer de una estrategia alineada con sus objetivos. Esta estrategia debe ser el fruto de una investigación previa y debe tener como resultado una serie de acciones que ayuden a la marca a cumplir los objetivos de la manera más eficiente posible. Como Robert P. Hamlin expresa en su estudio [1], el proceso de planificación de marketing ofrece a la marca lo que se llama su público objetivo, que será comprador potencial de esta y hacia al cual tendrán que ir dirigidas las comunicaciones de la marca. Como una comunicación principal de la marca, el packaging debe tener una alineación fundamental con los valores de la marca y alineada con la estrategia de comunicación de esta.

Y es que el packaging de un producto transmite mucho más de lo que las empresas piensan, hasta el punto en el que el diseño de un packaging puede llegar a modificar ciertas percepciones tanto sobre el precio del producto como sobre las experiencias gustativas del mismo [2].

Por esto no es de extrañar la afirmación de que el packaging son los últimos segundos del marketing. Y existen estudios que lo demuestran, como por ejemplo el trabajo realizado por A. Krishna et al. donde demuestran la influencia de todos los packaging que intervienen entre un producto y su consumidor en el proceso y experiencia de compra [3].

Además, existe una tendencia actual en basar la comunicación publicitaria en comunicar emociones[4]. Esto es debido a la relación entre las emociones generadas por una marca y la toma de decisiones de compra de los consumidores en favor de [5].

OBJETIVOS

Se ha realizado un estudio para la evaluación del packaging de un juguete educativo para niños. El estudio se ha llevado a cabo mediante neuromarketing, utilizando equipos de biometría. El estudio los siguientes objetivos.



Figura 1. Packaging objeto del estudio. Educa (izquierda) y Diset (derecha).

Objetivo principal y secundarios:

1. DETERMINAR EL GRADO DE EFICACIA DEL PACKAGING ACTUAL DE EDUCA EN EL PÚBLICO OBJETIVO.
 - a. Sensaciones y emociones transmitidas por el packaging.
 - b. Niveles de atracción visual hacia los elementos del packaging y hacia la marca.
 - c. Niveles de “engagement, excitement, interest y focus” de los packaging.
 - d. Determinación de los niveles emocionales de cada packaging.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Equipos

Para los experimentos de neuromarketing se han utilizado los siguientes equipos:

Electroencefalografía (EEG)

Marca: Emotiv (Emotiv Co. San Francisco, USA)

Modelo: EPOC+



Figura 2. Equipo de electroencefalografía. Emotiv EPOC+

Eye tracking (ET)

Marca: Gaze Point (GazePoint Co. Queensland, Australia)

Modelo: 3



Figura 3. Equipo de Eye Tracking. Gaze Point 3

Respuesta galvánica de la piel (GSR)

Marca: Shimmer (Shimmer Co. Dublin, Ireland)
Modelo: Shimmer 3 GSR+

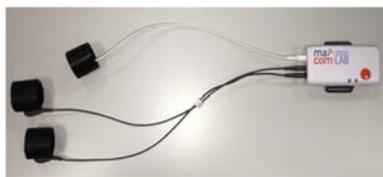


Figura 4. Equipo de respuesta galvánica de la piel Shimmer 3 GSR

Muestra y procedimiento experimental

Se ha realizado una selección de 26 consumidores potenciales de la marca, 9 hombres y 17 mujeres, con hijos de entre 7 y 12 años. No se ha aplicado ningún filtro sociodemográfico ni económico.

El experimento ha constado de 2 fases. En una primera fase se han mostrado los dos paquetes conjuntamente en una sola imagen durante 5 segundos. Esto pretende simular la percepción del consumidor cuando llega a una gran superficie, en la que se encuentra todos los paquetes en un mismo lineal y pretende averiguar en cuál de ellos se fija más o le llama más la atención.

En una segunda fase se ha mostrado una imagen de cada paquete por separado durante 30 segundos cada una. En esta fase se pretende simular las sensaciones que se tienen al elegir un paquete y poder cogerlo durante un periodo más prolongado de tiempo para fijarse en los detalles. En esta fase se desea obtener los elementos que más llaman la atención dentro de un mismo packaging. Todo esto se ha medido con instrumentos de biometría.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos mediante biometría muestran una mayor preferencia emocional por el packaging de Diset, teniendo unos valores de atracción y de interés por encima del paquete de Educa. También los valores emocionales de respuesta galvánica de la piel se muestran superiores en el caso de la visualización del paquete de Diset.

Tabla 1. Respuesta emocional a cada packaging. Conector (Educa), Lectron (Diset).

	Atracción (%)	Emoción (%)	Interés (%)	Relajación (%)	Stress (%)	Atención (%)
Conector (Educa)	61	36	55	33	43	40
Lectron (Diset)	63	36	56	33	43	40

Por otro lado, el paquete de educa es el que más atrae a la vista de los consumidores en la fase 1 del estudio (lo que intenta simular el lineal de supermercado), teniendo un porcentaje superior (40% respecto al 27%) del tiempo de visualización en visualización conjunta.

Dentro del paquete, los resultados más relevantes de biometría son la mayor visualización del producto (24% Educa y 38% Diset) frente a los siguientes conceptos

más visualizados en cada caso. En Educa los siguientes conceptos más visualizados son la especificación de los temas (16%), y el número de preguntas (5%). En el caso de Diset son el nº de preguntas (12%) y el texto de “cuando aciertas se enciende la luz” (7%)

Tabla 2. Porcentajes de tiempo de visualización de los diferentes componentes del packaging

	Tiempo de visualización (Educa)	Tiempo de visualización (Diset)	
AOI 1	1%	2%	Marca grupo
AOI 2	2%	4%	Marca producto
AOI 3	5%	4%	Referencia
AOI 4	24%	38%	Producto
AOI 5	2%	4%	Edad Recomendad
AOI 6	5%	12%	Nº de preguntas
AOI 7 Educa	16%		Especificación de los temas
AOI 7 Diset		7%	Texto “cuando aciertas...”

CONCLUSIONES

Si bien es cierto que el packaging de Conector (Educa) genera una mayor atracción, el packaging de Diset genera más engagement y atención por ser un paquete más simple. Esto podría ser debido a que una mayor complejidad del paquete comporta un mayor tiempo de visualización del mismo para la correcta comprensión de todos los elementos, aunque la simplicidad del de Diset causa una agradabilidad mayor. Esto ya lo afirmó Barbara E. Kahn en su trabajo sobre cómo influyen los diferentes medios online en la atención visual del consumidor [6].

REFERENCIAS

- [1] Hamlin R. P. (2016).
- [2] Becker, L., Van Rompay T. J. L., Schifferstein H. N. J, and Galetzka, M., Food Qual. Prefer., 22, 1, 17–23, (2011).
- [3] Krishna A., Cian L., and Aydinoglu N. Z., J. Retail., 93, 1, 43–54 (2017).
- [4] Achar C, So J., Agrawal N. and Duhachek A., Curr. Opin. Psychol., 10, 166–170 (2016).
- [5] Rampl L. V., Opitz C., Welpel I. M. and P. Kenning, Mark. Lett., 361–374 (2014).
- [6] Kahn B. E., J.Retail., 93, 1, 29–42 (2017).

Neuromarketing aplicado al sector juguete: Investigación por triangulación. Caso de estudio de un juguete educativo

D. Fenollar¹, D. Juarez

Laboratorio de marketing de MACOM (MACOM research lab),

Universitat Politècnica de València

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

e-mail: dfenollar@macom.upv.es

RESUMEN

En este estudio se analizan los factores que tienen más relevancia a la hora de elegir un juguete en el lineal de supermercado. Para ello se ha realizado un estudio cualitativo y de neuromarketing para saber los hábitos de consumo y percepciones de los consumidores potenciales de la marca. De los resultados se extrae que, aunque una marca sea más recordada por el consumidor, esto no implica necesariamente que guste más o que esté situada como preferente en la mente del mismo a la hora del proceso de compra.

INTRODUCCIÓN

La importancia del marketing en una marca para gestionar cualquier comunicación que realice es crucial. Como Robert P. Hamlin expresa en su estudio [1], el proceso de planificación de marketing ofrece un público que es potencial comprador de la marca (llamado público objetivo) y que supone el punto de partida para realizar una correcta planificación de la comunicación. El diseño del packaging, según Hamlin, es consecuencia de una correcta planificación de la comunicación, el cual, parte del briefing de las investigaciones de marketing para acabar en la selección del diseño adecuado para cada marca.

El problema que existe en este caso es que raras veces se tiene en cuenta lo mejor para el consumidor a la hora de diseñar, sino que normalmente se cuenta con la opinión y experiencia del propio diseñador. En este caso es posible que los diseños no se adecuen a lo que se quiere que el consumidor perciba. Según un estudio llevado a cabo por [2], se ha observado como los sabores dulces son mejor representados por formas redondeadas y sonidos con cambios poco bruscos, mientras que los sabores picantes se conciben más con tipografías angulares y sonidos con cambios drásticos de pico.

También existen diferentes estudios respecto a los diferentes elementos en una tienda que son los impulsores de una compra, como por ejemplo la música y los aromas [3] y cómo las pequeñas tiendas son capaces de tener ventaja competitiva con la simple aplicación de estos dos factores adecuadamente a sus *retails*. Además, según estudios recientes se detecta que para que un producto sea apreciado en el lineal, este ha de tener una estructura ordenada de elementos y una simplicidad alta, de forma que ayude al consumidor con su decisión de compra [4].

Siempre se ha dicho que el packaging son los últimos segundos de la comunicación. Y esto no es de extrañar dados los estudios que existen respecto a cómo influye en el consumidor la percepción de un producto a través de su packaging [5].

OBJETIVOS

Se ha evaluado la efectividad del packaging de un juguete educativo infantil entre el público comprador potencial. El estudio se ha realizado en una primera fase utilizando instrumentos de biometría y en una segunda fase con una entrevista cualitativa (con preguntas abiertas). Este trabajo versará principalmente sobre los resultados cualitativos obtenidos. Los objetivos del estudio se establecen a continuación.



Figura 1. Packaging utilizado para la realización del estudio. Diset (izquierda) y Educa (derecha).

Objetivo principal y secundarios:

PERCEPCIONES RESPECTO AL PACKAGING Y HÁBITOS DE COMPRA DE JUGUETES EDUCATIVOS EN PÚBLICO OBJETIVO.

- Determinar los hábitos de compra y consumo sugeridos.
- Determinar qué aspectos son los más valorados en el consumo de juguetes educativos.
- Analizar el nivel de recuerdo de marca y producto.
- Analizar las proyecciones educativas que tiene el P.O. A partir de la marca.
- Percepción de valor de marca y producto a través del packaging.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Se ha realizado un experimento donde se ha combinado la parte de Neuromarketing (eye tracking, electroencefalografía y respuesta galvánica de la piel) con una entrevista cualitativa, en la cual se preguntaba a los consumidores preguntas abiertas sobre la percepción de marca i producto, así como el recuerdo de ambos.

Equipos

Para los experimentos de neuromarketing se han utilizado los siguientes equipos de biometría: electroencefalografía, respuesta galvánica de la piel y eye tracking.

Para el contraste de los experimentos de biometría se ha utilizado un método cualitativo, en el cual se entrevistó en profundidad al consumidor con el objetivo de observar tanto los hábitos de consumo, la percepción del producto, y el recuerdo de marca y producto.

Muestra

Se ha elegido una muestra de 26 consumidores, con un 67% de mujeres y un 33% de hombres, consumidores tipo de la marca, con hijos de entre 7 y 12 años. No se ha realizado ninguna distinción socio-demográfica ni económica.

Metodología de trabajo

Se ha procedido en una primera fase con una serie de preguntas abiertas acerca de los hábitos de consumo de juguetes infantiles educativos a los participantes.

Seguidamente se ha realizado el estudio de neuromarketing, colocando todos los sensores a los participantes (EEG, GSR y ET) y mostrando primeramente una imagen con los dos packaging a evaluar de manera conjunta. Esta imagen se ha mostrado durante 5 segundos. A continuación, se ha mostrado cada packaging por separado durante 30 segundos.

En una tercera fase se ha procedido a realizar cuestiones abiertas sobre sensaciones y percepciones tanto de las marcas como de los packaging de los productos. También se han realizado cuestiones sobre recuerdo de marca y producto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los ensayos de biometría se extrae que los valores emocionales promedio son superiores en el caso del paquete de Lectron (Diset). Se han obtenido unos valores superiores en el caso de la atracción (un 2% superior) y el interés (un 1% superior). Este resultado viene corroborado por los resultados de respuesta galvánica de la piel, el cual muestra un salto emocional superior en el caso del paquete de Lectron.

Por otro lado, analizando los resultados de Eye tracking, el paquete de Conector (Educa) es el que más atrae a la vista de los consumidores cuando se simula la situación en el lineal de supermercado (vista conjunta). A nivel cualitativo en la percepción de marca y producto, Educa es percibida como una marca con mayor valor educativo (en gran medida por el recuerdo que se tiene de la infancia del consumidor con los juguetes de dicha marca), aunque por tener más número de preguntas y temas, Diset es considerado como el juego con mayor valor educativo. Además, de Educa se tiene un recuerdo que en la totalidad de los consumidores procede de la infancia.

En cuanto al diseño completo del paquete, la simplicidad del paquete de Diset es favorable para los consumidores en lo que se refiere a preferencias. De la entrevista personal en profundidad se pueden extraer que los consumidores compran juguetes educativos tanto para sus propios hijos como para regalar. A nivel general, cuando se le pregunta al consumidor por lo que tiene en cuenta a la hora de comprar juguetes educativos para niños, su respuesta por orden de enumeración sería la siguiente.

1. Edad recomendada
2. Mensajes del packaging
3. Temática
4. Que ayude al niño tanto a reforzar como en temas de creatividad.
5. Que se fabrique en España
6. Precio
7. Recomendaciones de amigos/internet.

Si se comparan estos resultados con los resultados obtenidos de los experimentos de Eye tracking se pueden observar las diferencias en la Tabla 1.

Tabla 1. Comparativa de los resultados de la entrevista en profundidad con los resultados del experimento de Eye tracking.

	Orden de visualización (Educa)	Orden de visualización (Diset)	Orden de preferencia según cualitativa
Producto	1	1	-
Nº de preguntas	4	2	-
Otros	2	3	2
Referencia	3	5	-
Edad Recomendada	5	4	1
Marca producto	6	6	3
Marca grupo	7	7	-

*Otros: se refiere a la especificación de los temas en el caso del Conector (Educa) y al texto de “cuando aciertas se enchufa la luz” del Lectron de Diset.

Se observa como la edad recomendada que es el primer factor que el consumidor tiene en cuenta a la hora de comprar juguetes, según la entrevista cualitativa, se sitúa en el 4º y 5º lugar cuando no se le pregunta y solamente se le ofrecen las imágenes para que las observe.

CONCLUSIONES

Aunque el paquete de Educa tiene una mayor atracción visual, gusta más el paquete de Diset por su simplicidad. Barbara E. Kahn ya estableció una relación directa entre la simplicidad de un packaging y su atractivo entre los consumidores en su trabajo [4].

Aunque la marca Educa tiene una mejor valoración en la entrevista cualitativa por ser más recordado por los consumidores, el paquete tiene una valoración negativa respecto al de Diset, afirmación que concuerda con los resultados obtenidos por la electroencefalografía y la respuesta galvánica, donde se observaba unos niveles de emoción superiores del paquete de Diset respecto al de Educa. Esta mejor valoración del packaging de Conector (Educa) es debida en su gran mayoría debido al gran recuerdo de marca que existe entre los consumidores por su larga trayectoria en la fabricación y comercialización de juguetes educativos.

En cuanto a la visualización individual de los paquetes, la discordancia entre lo que se menciona en la entrevista y los resultados observados en el experimento de eye tracking pueden ser debidos a que las marcas en cuestión no potencian lo que el consumidor más tiene en cuenta a la hora de comprar juguetes educativos.

REFERENCIAS

- [1] Hamlin R. P. (2016).
- [2] C. Velasco C., Salgado-montejo A., Marmolejo-Ramos F., and Spence C., *Food Qual. Prefer.*, 34, 88–95 (2014).
- [3] Morrison M., Gan S., Dubelaar C., and Oppewal H., *J. Bus. Res.*, 64, 6, 558–564 (2011).
- [4] Kahn B. E., *J.Retail.*, 93, 1, 29–42 (2017).
- [5] Krishna A., Cian L., and Aydinoğlu N. Z., *J. Retail.*, 93, 1, 43–54 (2011).

COMUNICACIONES EN POSTER

Color y música. Aplicación en audiovisuales. Caso práctico: encuentros en la 3ª fase, 40 años después

J. Pérez Fuster⁽¹⁾, C. Pérez García⁽²⁾

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

*(2) Lda. Bellas Artes, Máster en Producción Artística, Universitat Politècnica de València
e-mail: grafictina@gmail.com*

RESUMEN

En 1977 John Williams obtiene el Óscar a la mejor banda sonora en la película "La guerra de las galaxias: Episodio IV - Una nueva esperanza"; y es candidato con la banda sonora de la película "Encuentros en la tercera fase" donde Douglas Trumbull fue el supervisor de los efectos visuales. Todos los espectadores vimos las escenas de la conversación músico-lumínica sin más objetivo que el disfrute y entretenimiento. Con esta predisposición, Steven Spielberg nos convenció de que se entablaba una conexión con extraterrestres mediante un idioma músico-lumínico propio. No dejaría de pasar inadvertida esta situación si no fuese porque 40 años después, analizando las secuencias del film donde ocurre el encuentro con los extraterrestres, se observa que, conforme avanza la conversación con el ovni, la frase musical sigue repitiéndose, pero no ocurre lo mismo con la secuencia de luces de colores ni con los instrumentos utilizados. Una vez analizadas las secuencias y comprobado que la relación entre color y música utilizada no obedece a ningún modelo anteriormente propuesto y que resulta puramente arbitraria, se propone la concordancia entre la frase musical característica y los colores que deberían haberla acompañado; así mismo, utilizando la secuencia de colores propuesta se asigna la secuencia de notas que debería haberse utilizado.

INTRODUCCIÓN

En trabajos anteriores se propuso la relación ente las dimensiones físicas del color (tono, claridad y croma) con las dimensiones físicas del sonido (altura, volumen y timbre) obteniéndose una relación matemática entre tono de color y altura de sonido [1], una ordenación de pureza en el sonido musical en base al timbre de instrumentos musicales y concordancia con el croma de color [2] y una relación entre la luminosidad del color con la intensidad de notas musicales [3].

El objetivo de este estudio es presentar un caso práctico de aplicación del algoritmo conversor color-música en el campo de aplicación de los audiovisuales, concretamente en cinematografía. El caso práctico analizado es la película "Encuentros en la tercera fase", film de Steven Spielberg, música de John Williams y con Douglas Trumbull como supervisor de los efectos visuales. Si bien el caso práctico utilizado no deja de ser de puro entretenimiento, es un buen ejemplo para la aplicación de las propuestas del algoritmo conversor en el campo de investigación de las relaciones entre el color y la música.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Se han analizado las secuencias de la película "Encuentros en la 3ª fase" en las que el comité de científicos trata de comunicarse con unos extraterrestres mediante un código de notas musicales y luces de colores. El encuentro con el ovni se desarrolla en la "torre del diablo", en el Estado de Wyoming, donde el grupo de científicos inician la conversación con las cinco notas musicales (B5-D6#-A5-A4-E5) que se repiten y caracterizan la conversación con los extraterrestres. Mientras se repite la frase musical se iluminan, a la par que suenan las notas, la siguiente serie de luces de colores ubicadas en un gigantesco panel: Rojo, naranja, púrpura, amarillo y cian.

Se ha buscado la relación entre las notas musicales y los colores asignados a ellas entre las propuestas existentes hasta 1977. Se han estudiado y comparado las propuestas de autores como Isaac Newton, Louis Bertrand Castel, A. W. Rimmington, Alexander Scriabin, etc. [1]. El resultado es que no se ha encontrado ninguna relación entre la propuesta en el film con las de los autores mencionados. La concordancia entre color y música utilizada en el film podría pasar a formar parte de una nueva propuesta de relación si no fuese porque, conforme avanzan las escenas, la frase musical sigue repitiéndose aún cuando la secuencia lumínica varía.

En el análisis del timbre de sonido se puede observar que se utilizan instrumentos musicales distintos utilizando el mismo tipo de luces de colores. Cada instrumento musical tiene un timbre de sonido diferente al que le corresponde unos colores con pureza distinta aún cuando concurren en la misma tesitura [2]. Se observa la utilización de instrumentos como el trombón, trompeta y clarinete; instrumentos sobre los que J. Williams realizó sus estudios musicales.

Así mismo, se ha observado que no existe relación entre la variación de intensidad sonora con el tono, saturación y/o luminosidad del color [3]. Sonidos fuertes y débiles son acompañados de la misma intensidad lumínica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras el análisis de la propuesta de concordancia entre música y color en el film "Encuentros en la 3ª fase", el resultado es que la asignación de colores a las notas musicales utilizadas no obedece a ninguna propuesta de relación de autor conocido. Tampoco puede servir como una propuesta más siendo que no existe una coherencia entre las notas musicales y los colores relacionados, entre instrumentos musicales y colores asignados, ni entre intensidad lumínica e intensidad sonora. Si John Williams (banda sonora) y Douglas Trumbull (efectos visuales) se hubiesen concordado, el desconcierto no hubiese sido tal.

Así, 40 años después, aplicando el algoritmo conversor (1) entre tonos de color y notas musicales o el círculo cromático tonal-musical mostrado en la Fig. 1 es posible concordar la frase musical que se repite en el film (Fig. 2) con una nueva serie de luces de colores (Fig. 3).

$$\lambda_c = 72,135 \cdot \ln(\lambda_m) + 577,76 \quad (1)$$

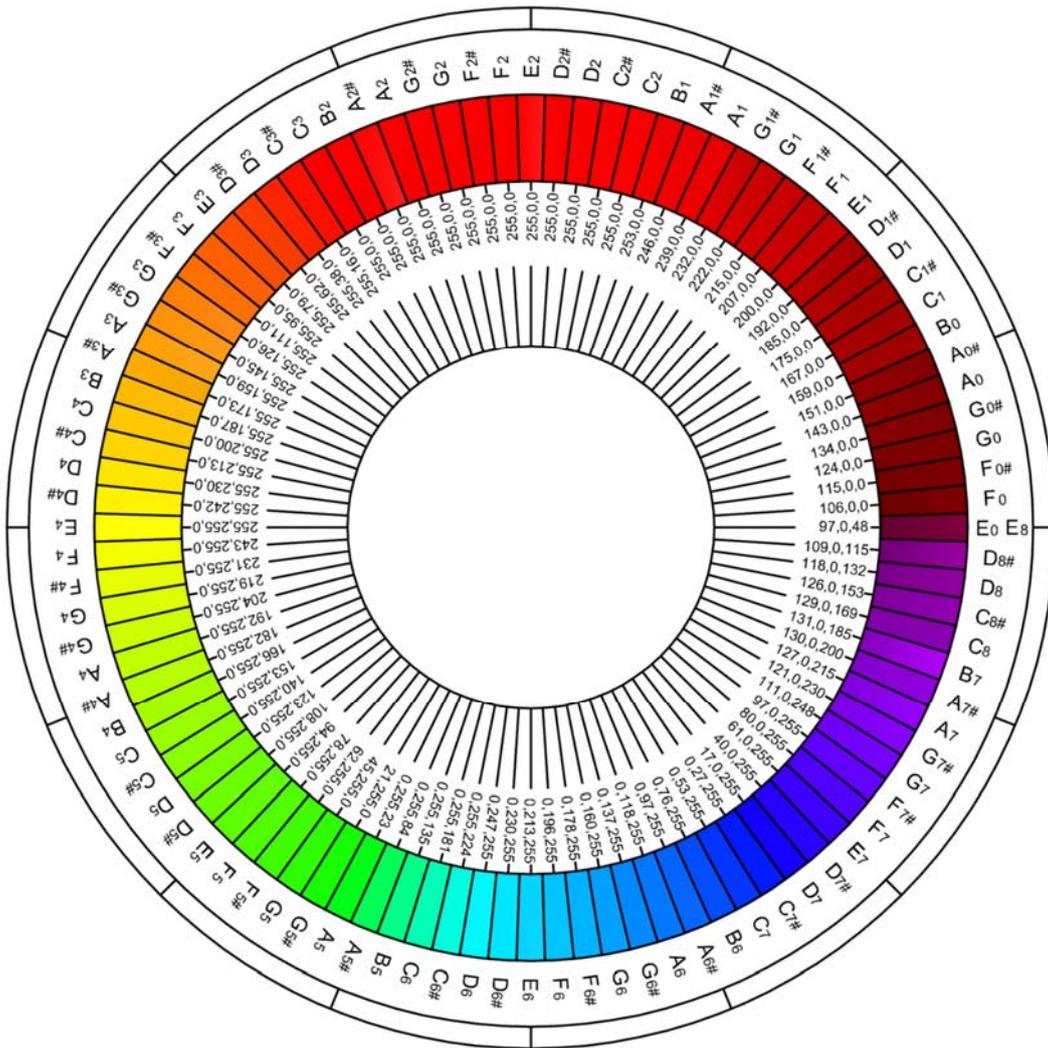


Figura 1. Círculo cromático tonal-musical. J. Pérez 2009



Figura 2. Melodía que se repite durante conversación con los extraterrestres. J. Williams 1977

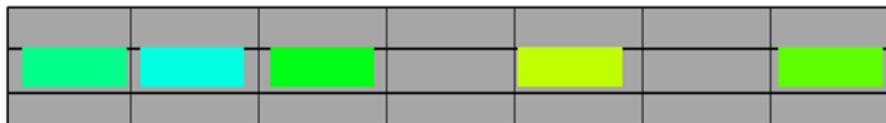


Figura 3. Sucesión de colores correlativas a la frase musical. J. Pérez 2014

En caso contrario, si se mantuviese como correcta la frase lumínica:

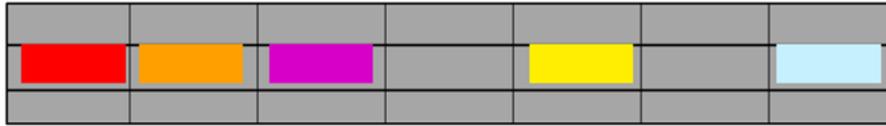


Figura 4. Sucesión de colores propuesta en el film. Douglas Trumbull 1977

Aplicando el algoritmo conversor tonal-musical, las "cinco notas" que se obtienen son B2-A3-A7-C#4-F6, cuya notación es la siguiente:



Figura 5. Melodía correspondiente a la sucesión de colores en el film. J. Pérez 2014

REFERENCIAS

- [1] Joaquín Pérez, Eduardo J. Gilabert, "Color y música: Relaciones físicas entre tonos de color y notas musicales", *Óptica Pura y Aplicada*, No. 43 (4), 267-274 (2010).
- [2] Joaquín Pérez, Eduardo J. Gilabert, "Contaminación acústica en la armonía musical. Caso práctico: violonchelo vs fagot", *actas del VII Congreso. La investigación ante la sociedad del conocimiento: Sostenibilidad y medioambiente*, 115-118 (2011).
- [3] J. Pérez Fuster, E.J. Gilabert, F. Martínez Verdú, P. Miró i Martínez, J.M. Mateo Gómez, "Color y música: Concordancia de la luminosidad del color con la intensidad de notas musicales", *actas del I Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias*, 153-156. Alcoi, 12 de noviembre de 2013.

Red “Cosmic Dust”: interacción polvo-hielo en el espacio.

M.Á. Satorre⁽⁴⁾, M. Domingo⁽⁴⁾, J. Escobar⁽³⁾, R. Escribano⁽²⁾, Ó. Gálvez⁽²⁾, V. J. Herrero⁽²⁾, R. Luna⁽⁴⁾, R. Martín⁽¹⁾, B. Maté⁽²⁾, C. Millán⁽⁴⁾, E. Moreno⁽¹⁾, F. Moreno⁽³⁾, G. Muñoz-Caro⁽¹⁾, O. Muñoz⁽³⁾, J. Ortigoso⁽²⁾, C. Santonja⁽⁴⁾, I. Tanarro⁽²⁾, V. Timón⁽²⁾

(1) Centro de Astrobiología (CAB), INTA-CSIC

(2) Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC), Madrid

(3) Instituto de Astrofísica de Andalucía (CSIC)

(4) Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València
46022 València

e-mail: msatorre@fis.upv.es

RESUMEN

La Red, relacionada con la Astrofísica Experimental, es un esfuerzo por averiguar posibles nexos entre diferentes tipos de ensayos. En la actualidad los diferentes laboratorios suelen hacer experimentos específicos con hielos o con material sólido (silicatos, material carbonoso,...). En el trabajo se muestran los primeros pasos hacia la experimentación polvo-hielo de cuatro laboratorios de astrofísica.

INTRODUCCIÓN

El polvo es un componente que se encuentra en numerosos contextos en el espacio. Fundamentalmente está formado por granos de material carbonoso o de silicatos. En el medio interestelar (ISM) difuso se encuentra presente en tamaños por debajo de la micra y está expuesto a un campo de irradiación UV fuerte. En las nubes moleculares densas, en la zona de formación de estrellas se encuentran densidades típicas alrededor de 10^4 - 10^6 partículas·cm⁻³ y temperaturas del orden de los 10 K, que provocan que se formen mantos de hielo en la superficie de los granos de polvo.

El hielo está formado principalmente por H₂O y otras especies tales como CO, CH₃OH, CO₂, and NH₃ [1], [2]. Actualmente están en discusión muchas cuestiones referentes a los mantos de hielo, por ejemplo las propiedades físicas (estructura, densidad, constantes ópticas), también cómo se encuentran sus componentes (a capas, mezclados, con diferentes grados de amorficidad), así como del efecto de todos estos factores en las bandas infrarrojas [3], [4], [5], [6]. Los rayos cósmicos son capaces de penetrar en la nube y producir fotones UV por la ionización de hidrógeno molecular, efecto conocido como “campo UV secundario”. Iones y fotones UV modifican la composición química de los hielos, así como las propiedades de los sólidos sobre los que se han depositado. La variación de la temperatura debido a diferentes procesos tales como la formación de estrellas, lleva a que los hielos desorban de los granos en los que se han formado. Esto provoca que los hielos, al sublimar, arrastren polvo tal y como ocurre en los cometas. La caracterización de las partículas de polvo resulta esencial para la comprensión de la estructura de cuerpos tales como los cometas [7].

Las temperaturas de desorción dependen, no solo de la molécula que se quiera estudiar, sino de la interacción de ésta con otras del hielo e incluso del grano de polvo. El estudio del efecto del material sólido sobre el que se depositarán los hielos, así como la manera en la que interaccionan estas moléculas volátiles con las de los granos, es fundamental para el avance en este campo de investigación.

Esta comunicación presenta el trabajo de una red creada para iniciar el estudio de estas

interacciones, a través de la colaboración de cuatro laboratorios experimentales y teóricos dedicados al estudio de hielos y polvo.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Tres de los laboratorios cuentan con equipos de vacío y bajas temperaturas (7-300 K) en los que formar y estudiar los hielos. En el Centro de Astrobiología y en el Instituto de Estructura de la Materia cuentan con equipo de Ultra Alto Vacío $<10^{-10}$ mbar (Figura 1), en este último también cuentan con equipos de Alto Vacío (10^{-7} mbar), al igual que en el Centro de Tecnologías Físicas (UPV).

Por otro lado para el estudio de análogos de polvo cósmico se cuenta con un laboratorio para la formación de material carbonoso mediante plasma (IEM, CSIC) (Figura 2) y un laboratorio de Scattering (IAA, CSIC) (Figura 3).

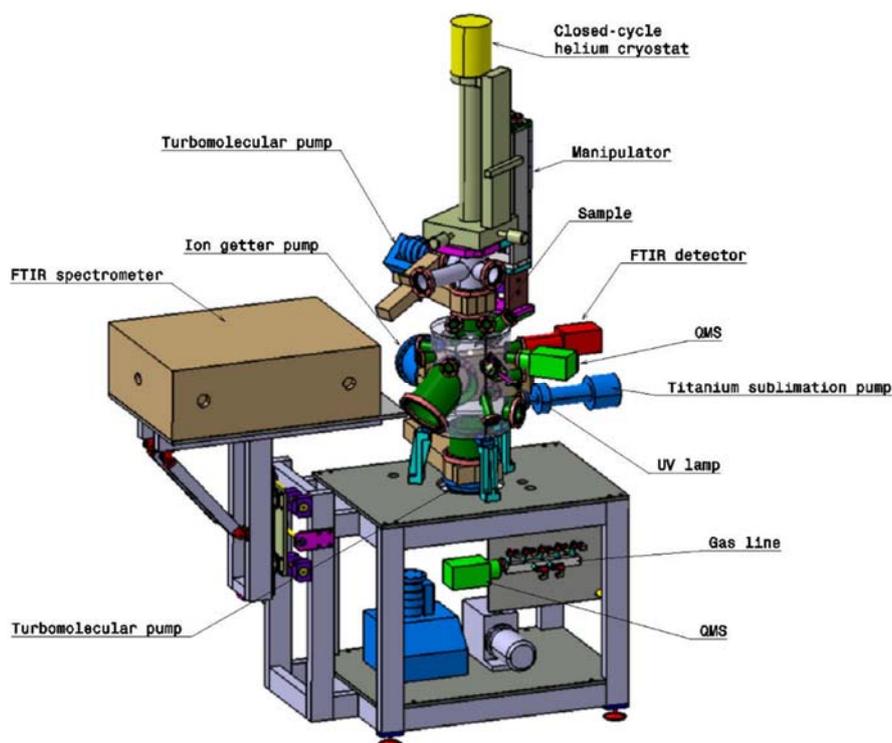


Figura 1: Esquema del montaje experimental en CAB, CSIC

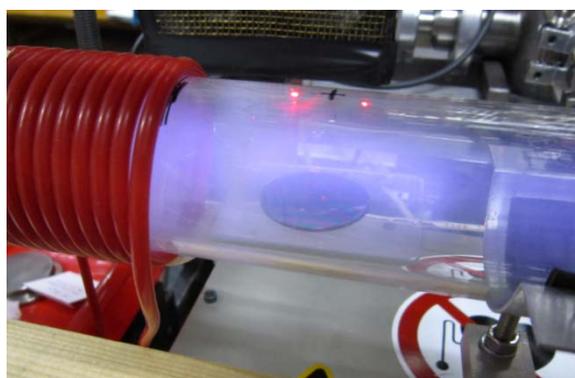


Figura 2: Cámara de plasma para formación de residuos carbonosos IEM, CSIC

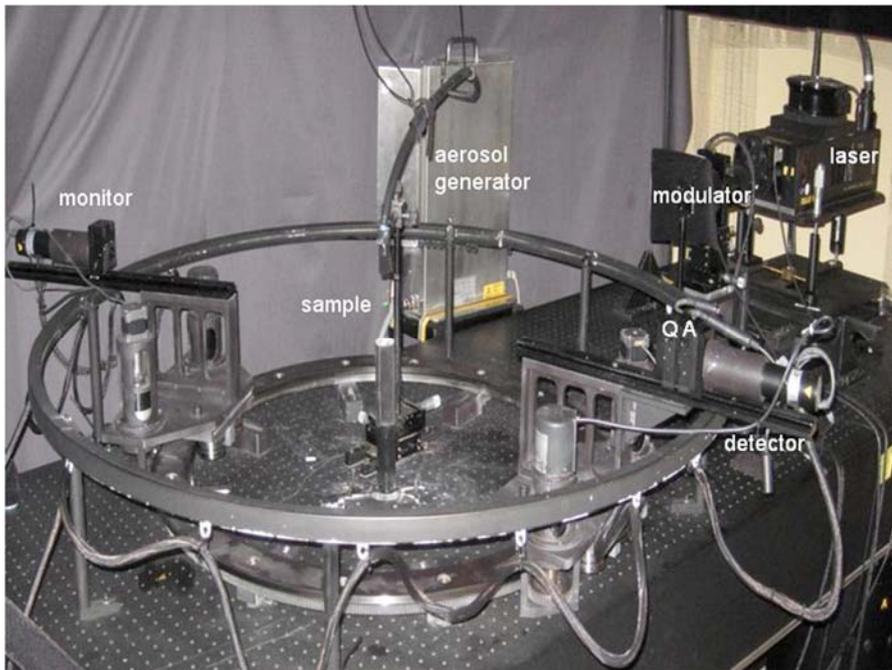


Figura 3: Detalle de la cámara de scattering IAA, CSIC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aunque el objetivo de la red es establecer las bases para futuros experimentos científicos, ya se han caracterizado algunos silicatos. Los espectros IR de algunas muestras aparecen en la figura 4 (izquierda) y dos de compuestos cuya distribución de tamaños han sido caracterizados en el IAA y en Alcoi (figura 4 derecha).

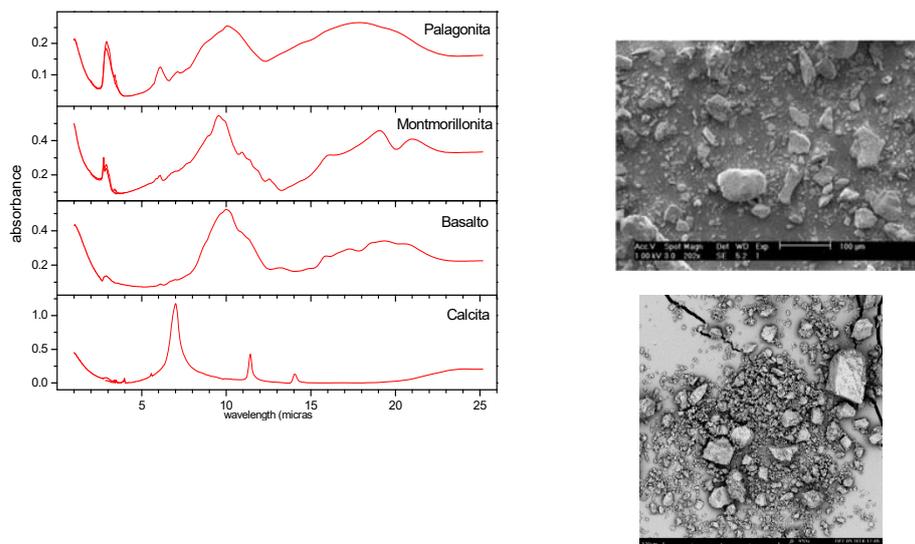


Figura 4: Espectros de absorción de diferentes análogos de polvo de Marte (izquierda). Fotografías microscopio electrónico de dos muestras (derecha).

Se ha formado un residuo carbonoso mediante plasma (IEM) sobre una micro-balanza de cuarzo (QCMB) para la caracterización de hielos en Alcoi (Figura 5).

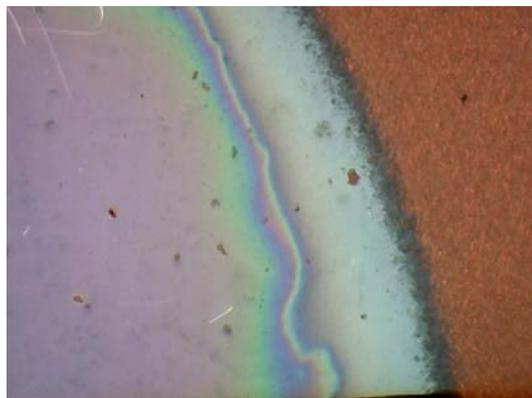


Figura 5: Depósito de material carbonoso (parte izquierda) sobre el oro (derecha) de la micro-balanza de cuarzo

Aunque los resultados son preliminares, el trabajo futuro consistirá en la caracterizar los análogos en el infrarrojo medio y lejano, en transmisión (como se muestra en la figura 4 izquierda) y en reflexión. Para ello se estudiará el proceso de formación de capas de silicatos, para obtener espesores que permitan su análisis a temperatura ambiente y a bajas temperaturas y presiones, para poder depositar hielos en la superficie de los polvos.

Por otra parte los residuos carbonosos formados también serán objeto de estudio a temperatura ambiente y a baja temperatura. El depósito formado sobre la QCMB debería poder caracterizar, por isotermas de adsorción, la porosidad de dichos materiales.

AGRADECIMIENTOS

Esta colaboración se ha financiado con la ayuda AYA2015-71975-REDT concedida por el Ministerio de Economía y Competitividad.

REFERENCIAS

- [1] Gibb, E.L., Whittet, D.C.B., Chiar, J.E., ApJ, 558, 702 (2001).
- [2] Dartois, E., Space Science Rev., 119, 293 (2005).
- [3] Herrero, V.J., Gálvez, Ó., Maté, B., Escribano, R., Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 3164 (2010)
- [4] Luna, R; Satorre, M.Á.; Domingo, M.; Millán, C.; Santonja, C., Icarus, 221, 186 (2012).
- [5] Satorre, M. Á., Leliwa-Kopystynski, J., Santonja, C., Luna, R., Icarus, 225, 703 (2013).
- [6] Escribano, R., Muñoz Caro, G.M., Cruz-Díaz, G.A., Rodríguez-Lazcano, Y., Maté, B., Proc.
- [7] Nat. Acad. Sciences, 110, 12899 (2013).
- [8] Muñoz, O., Hovenier, J.W. Experimental scattering matrices of clouds of randomly oriented
- [9] particles. In: Polarimetry of Stars and Planetary Systems, Cambridge University Press; ISBN: 9781107043909; (2015)

Diseño y mejora de herramientas de control de calidad. Una experiencia con el precontrol

V. Giner-Bosch

Centro de Gestión de la Calidad y del Cambio, Universitat Politècnica de València

Camí de Vera, s/n, Valencia (Valencia)

e-mail: vigibos@eio.upv.es

RESUMEN

El diseño y mejora de herramientas para el control de la calidad es un campo de investigación en el que la Optimización juega un papel relevante. En este trabajo, presentamos nuestra experiencia concreta el diseño óptimo de planes de precontrol. El precontrol es una herramienta de control de calidad ideada inicialmente para valorar la aptitud de un proceso para generar piezas que cumplan con unas especificaciones dadas. En primer lugar, se aborda la formulación del problema de determinar la configuración óptima de los parámetros que rigen el comportamiento del precontrol como modelo de Programación No Lineal Entera Mixta. Posteriormente, se describe un algoritmo exacto desarrollado para resolver este problema en particular, basado en una estrategia enumerativa. Los resultados numéricos obtenidos sobre una batería de problemas muestran la eficacia y eficiencia de nuestro algoritmo en comparación con el uso de software de Optimización preexistente.

INTRODUCCIÓN

El *precontrol* [1,2] es una herramienta de control de calidad, originalmente diseñada para evaluar la capacidad de un proceso (es decir, su aptitud para producir piezas dentro de *especificaciones* o *tolerancias*). Se trata de una técnica de aplicación sencilla y rápida, especialmente utilizada en la valoración de series de producción cortas. Tal y como ha sido destacado por diversos autores [3], esta misma sencillez deviene en rigidez y provoca que su comportamiento, bajo determinadas circunstancias, no sea el más deseable, bien por una elevada tasa de falsas alarmas (proporción de veces en que la técnica determina que el proceso no es capaz o no es estable cuando sí lo es), o bien por una baja potencia para detectar situaciones no conformes.

En la literatura se han sucedido diferentes propuestas de modificación del precontrol con el fin de mejorar su comportamiento [3]. Una de ellas, el *precontrol generalizado* [4], consigue reducir la rigidez de la técnica, dotándola de más flexibilidad, sin restarle sencillez. A continuación, se describe brevemente esta propuesta.

Precontrol generalizado

En el precontrol, cada una de las piezas muestreadas del proceso objeto de monitorización es clasificada como *verde*, *amarilla* o *roja* según su posición respecto al valor nominal μ_0 y a los límites de especificaciones LSL (límite de tolerancia inferior) y USL (límite de tolerancia superior), de la manera que se indica en la Fig. 1.

Cuando es usado para *cualificar* (es decir, evaluar la aptitud de) un proceso, el precontrol generalizado funciona de la siguiente forma: se muestrean piezas sucesivamente, hasta observar k verdes consecutivas, en cuyo caso se da por

cualificado el proceso, o bien t amarillas consecutivas o una roja, no cualificando el proceso. Es decir, más que como un *gráfico de control* para monitorizar de forma continua el proceso a lo largo del tiempo, el precontrol actúa aquí de manera semejante a un plan de *muestreo de aceptación* por lotes.

En el precontrol generalizado, la elección del valor de tres parámetros es dejado en manos del usuario:

- k , el número de piezas verdes que es necesario muestrear para cualificar,
- t , el número de amarillas a observar para no dar el visto bueno al proceso, y
- W_G , la anchura de la zona verde o, equivalentemente, λ , un parámetro adimensional inversamente proporcional a W_G y que se define como

$$\lambda = (USL - LSL)/(W_G/2). \quad (1)$$

Un *plan de precontrol* queda establecido cuando se determinan los valores de k , t y λ (de hecho, en el precontrol clásico, $k = 5$, $t = 2$ y $\lambda = 4$). Como ya se ha mencionado, en [4] se demuestra que una correcta elección de los parámetros del precontrol permite conseguir un comportamiento de la técnica ajustado a las necesidades del usuario, salvando los inconvenientes de la versión clásica sin perjuicio de su simplicidad de uso.

Nótese que el tamaño muestral necesario para llevar a cabo un plan de precontrol *no* es constante ni está predeterminado, ya que se deben muestrear tantas piezas como sea necesario hasta que se dé uno de los tres criterios de parada enunciados.

EL PROBLEMA DEL PRECONTROL ÓPTIMO

En [5,6] se aborda el problema de la determinación óptima de los parámetros del precontrol (k , t , λ) descritos en la sección anterior. El criterio elegido respecto al cual optimizar la decisión es el de *minimizar el tamaño muestral esperado* del procedimiento de cualificación cuando el proceso se encuentra estable. La elección de este criterio tiene sentido y es pertinente ya que, como se ha mencionado, el número de piezas a muestrear no está fijado ni limitado de antemano.

En concreto, las restricciones del modelo tomadas en consideración son:

- 1) Limitar superiormente la tasa de falsa alarma de la técnica a un valor dado α^* .
- 2) Limitar superiormente a un valor dado β^* la probabilidad de que la técnica termine por no detectar una desviación inaceptable del proceso δ^* .

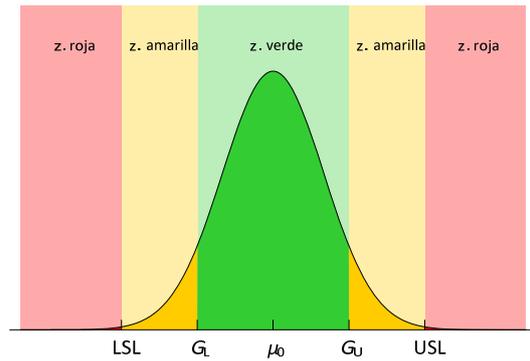


Figura 1. Método de clasificación en el precontrol. La *zona verde* $[G_L, G_U]$ se define como un intervalo de seguridad centrado en el valor nominal u objetivo μ_0 ; la *zona amarilla* se define como el intervalo dentro de especificaciones pero fuera de la zona verde, $[LSL, USL] \setminus [G_L, G_U]$; por último, la *zona roja* abarca los valores fuera de especificaciones.

Las expresiones para los lados izquierdos de las restricciones fueron obtenidas por [4], mientras que en [5] se deriva una expresión explícita para la función objetivo. El modelo resultante es [5]:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Min} \quad f = \frac{(1-p_g(0)^k)(1-p_y(0)^t)}{(1-p_g(0))(1-p_y(0))-(p_g(0)-p_g(0)^k)(p_y(0)-p_y(0)^t)} \\ \text{s.a:} \quad 1 - \frac{p_g(0)^k(1-p_g(0))(1-p_y(0)^t)}{(1-p_g(0))(1-p_y(0))-(p_g(0)-p_g(0)^k)(p_y(0)-p_y(0)^t)} \leq \alpha^* \\ \frac{p_g(\delta^*)^k(1-p_g(\delta^*))(1-p_y(\delta^*)^t)}{(1-p_g(\delta^*))(1-p_y(\delta^*))-(p_g(\delta^*)-p_g(\delta^*)^k)(p_y(\delta^*)-p_y(\delta^*)^t)} \leq \beta^* \\ k, t \geq 1, \lambda \geq 2, k, t \in \mathbb{Z} \end{array} \right\}, \quad (2)$$

siendo

$$p_g(\delta) = \Phi(\delta + 6C_p/\lambda) - \Phi(\delta - 6C_p/\lambda),$$

$$p_y(\delta) = \Phi(\delta + 3C_p) - \Phi(\delta - 3C_p) - p_g(\delta),$$

donde Φ representa la función de distribución acumulada de la normal tipificada. El parámetro C_p , que mide la variabilidad del proceso en relación a las especificaciones del mismo, se supone conocido o estimable. Así, el modelo (2), al que llamaremos *problema OPC*, queda unívocamente determinado una vez conocido el valor de C_p y fijado el valor de los parámetros del modelo α^* , β^* y δ^* . Debido a su estructura, el problema OPC (2) es un problema de Programación No Lineal Entera Mixta (MINLP).

UN ALGORITMO ENUMERATIVO PARA EL PRECONTROL ÓPTIMO

En [6] se desarrolla un algoritmo específico para el problema OPC (2), previo estudio exhaustivo de las propiedades matemáticas de las funciones involucradas en dicho modelo. Este algoritmo, que recibe el nombre de OPCenum, está basado en un enfoque *enumerativo implícito o abreviado* (básicamente, un *barrido* —simplificado— de todas las combinaciones posibles para k y t), combinado con una *búsqueda local* (optimización del parámetro λ , fijados k y t) basada en *métodos de búsqueda de raíces*. [6] demuestra matemáticamente que el algoritmo construido es *exacto* (es decir, no heurístico o aproximado), para cualquier configuración de los parámetros C_p , α^* , β^* y δ^* .

PRUEBAS COMPUTACIONALES

En [6] se utiliza una batería de 36 problemas (obtenida variando los valores de C_p , α^* , β^* y δ^*) para probar el algoritmo OPCenum frente a una selección representativa de 13 algoritmos de Optimización de propósito general para problemas de MINLP. El algoritmo OPCenum consigue devolver, en un tiempo razonable, la solución óptima global de cada problema de la batería, si la tiene, o garantizar su infactibilidad si es el caso. Subsecuentes detalles de esta experiencia numérica, consultables en [6], se omiten en este trabajo por limitaciones de espacio.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Mediante el presente trabajo se ha ilustrado, a través del caso del precontrol óptimo, el procedimiento a seguir (y detalles a tener en cuenta) en el diseño y mejora de herramientas para el control de la calidad con el uso de técnicas de Optimización. Algunos atributos a tener en cuenta en la formulación del modelo matemático a resolver son: la probabilidad de error tipo I o tasa de falsa alarma, la probabilidad de error tipo II o, equivalentemente, la potencia para detectar desviaciones inaceptables, el tamaño muestral esperado, la longitud media de racha (ARL), etc. En el caso del precontrol óptimo, el modelo obtenido resultó ser un problema de MINLP. Los problemas de este tipo presentan una alta complejidad a la hora de ser resueltos, debido a su doble naturaleza no lineal y entera.

Si bien lo más frecuente en este contexto es emplear software de Optimización preexistente (algoritmos clásicos, heurísticos, etc.), en el caso del precontrol se optó por desarrollar un algoritmo específico exacto, OPCenum. Las pruebas computacionales llevadas a cabo revelaron que los algoritmos de propósito general, a diferencia de OPCenum, no fueron capaces de garantizar la optimalidad ni, en su caso, la infactibilidad [6]. Dependiendo del algoritmo elegido, así como de su configuración concreta y del punto de arranque elegido, las soluciones obtenidas (en caso de obtenerlas) pueden presentar desviaciones elevadas respecto a la solución óptima, proporcionada por OPCenum. Esto es debido, en parte, a las dificultades intrínsecas propias de los modelos de MINLP, las cuales, sin embargo, son salvadas con éxito por OPCenum.

Esta experiencia demuestra que, en el diseño óptimo de herramientas para control de la calidad, un algoritmo específico con un enfoque sencillo puede ser, en ocasiones, más efectivo y eficiente que el uso indiscriminado de técnicas de Optimización preexistentes.

AGRADECIMIENTOS

La actividad de investigación de VGB cuenta actualmente con el apoyo del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad del Gobierno de España a través del proyecto con ref. MTM2013-45381-P, y de la Generalitat Valenciana a través del proyecto con ref. GV/2016/004.

REFERENCIAS

- [1] Satterthwaite F.E., Informe Núm. 54-1. Rath and Strong, Boston, MA (1954).
- [2] Shainin D., Shainin P., Qual. Eng. 1, 419-429 (1989).
- [3] Steiner S.H., Qual. Eng. 10, 65-74 (1997).
- [4] San Matías S., Jabaloyes J., Carrión A., Qual. Reliab. Eng. Int. 20, 47-60 (2004).
- [5] Giner-Bosch V., San Matías S., Clemente-Císcar M., Carrión A., Qual. Reliab. Eng. Int. 32, 623-634 (2016).

Implementación del modelo de Lee-Carter y algunas extensiones para el estudio de la mortalidad en Colombia

G. Díaz Rojo⁽¹⁾, A. Debón⁽²⁾, V. Giner-Bosch⁽²⁾

(1) *Departamento de Matemáticas y Estadística, Facultad de Ciencias, Universidad del Tolima, Ibagué, Colombia*
e-mail: *gdiazrj@ut.edu.co*

(2) *Centro de Gestión de la Calidad y del Cambio, Universitat Politècnica de València, Valencia, España*

RESUMEN

El modelo Lee-Carter ha sido utilizado para graduar tablas de mortalidad dinámicas, permitiendo analizar y proyectar la mortalidad en diferentes países del mundo. Entre los fenómenos demográficos que están siendo estudiados se encuentra el cambio en la pirámide poblacional, el envejecimiento de la población, la disminución de la mortalidad y el descenso de la fecundidad, de ahí que encontremos numerosas investigaciones en este campo. En este trabajo presentaremos dos herramientas disponibles en el software estadístico R, las librerías gnm y StMoMo, que permiten la implementación del modelo de Lee-Carter y otros modelos de mortalidad derivados de éste. Se utilizaron datos de mortalidad para Colombia en el periodo 1973-2005, se identificaron sus principales características y se realizaron proyecciones de los indicadores de mortalidad.

INTRODUCCIÓN

El análisis de la mortalidad y su comportamiento en el tiempo permite comprender la dinámica poblacional, lo que representa una herramienta fundamental para orientar la gestión y evaluación de las políticas económicas y sociales de un país. Entre los fenómenos demográficos que se observan en Colombia en los últimos 60 años, se encuentra el aumento progresivo de la población (reflejado en cambio de la pirámide poblacional), el aumento de la esperanza de vida producto de la caída en de la tasa de mortalidad y el envejecimiento de la población relacionado con un rápido y sostenido descenso de la fecundidad [1].

El programa estadístico R cuenta con numerosas librerías para el análisis demográfico y ajuste de modelos de mortalidad como Lee-Carter, Renshaw- Haberman, Edad-Periodo-Cohorte y algunas extensiones de estos. Librerías como gnm y StMoMo cuentan con funciones que permiten la implementación de estos modelos y su posterior análisis. Los objetivos del trabajo fueron contrastar las diferentes herramientas de R para modelar la mortalidad, seleccionar el modelo que proporciona los mejores resultados de la predicción de las probabilidades de muerte para Colombia en el periodo 1973-2005 y calcular los índices generales de mortalidad, así como sus proyecciones.

HERRAMIENTAS PARA LA ESTIMACION DE LOS MODELOS

Librería gnm

La librería gnm [2] fue creada para la estimación de modelos no-lineales generalizados, proporcionando una plataforma flexible para la especificación y estimación de modelos generalizados con términos no lineales. Facilita, además, la descripción del modelo incluyendo diferentes funciones (Exp, Inv, Mu1t) que son utilizadas para especificar las expresiones simbólicas en la fórmula del modelo. En este trabajo utilizamos la librería gnm para ajustar el modelo Lee-Carter [3], el modelo Lee-Carter con dos términos [4], el modelo Lee-Carter con efecto cohorte [5] y el modelo Edad-Periodo-Cohorte [6] a datos colombianos.

Tabla 1. Modelos de mortalidad – librería gnm.

Modelo	Expresión
Lee-Carter (LC)	$\text{logit}(q_{xt}) = a_x + b_x k_t$
Lee-Carter con dos términos (LC2)	$\text{logit}(q_{xt}) = a_x + b_x^1 k_t^1 + b_x^2 k_t^2$
Lee-Carter con cohorte (LCC)	$\text{logit}(q_{xt}) = a_x + b_x^1 k_t + b_x^2 \gamma_c$
Edad-Periodo-Cohorte (APC)	$\text{logit}(q_{xt}) = a_x + k_t + \gamma_c$

Librería StMomo

La librería StMoMo [7] fue desarrollada para la familia de modelos de mortalidad estocásticos generalizados Edad-Periodo-Cohorte teniendo como referencia la terminología utilizada en los modelos lineales generalizados. Esta librería proporciona herramientas para ajustar los modelos, evaluar la calidad de sus ajustes y realizar proyecciones a través de diferentes funciones (fit, residuals, plot, AIC, BIC, forecast y simulate entre otras). Con la librería StMoMo se ajustaron los modelos Renshaw-Haberman [8], el modelo Cairns-Blake-Dowd (CBD) y el modelo generalizado CBD conocido como M8 [9].

Tabla 2. Modelos de mortalidad – librería StMoMo.

Modelo	Expresión
Renshaw and Haberman (RH)	$\text{logit}(q_{xt}) = a_x + b_x^1 k_t + \gamma_c$
Cairns-Blake-Dowd (CBD)	$\text{logit}(q_{xt}) = k_t^1 + (x - \bar{x}) k_t^2$
Generalización de CBD (M8)	$\text{logit}(q_{xt}) = k_t^1 + (x - \bar{x}) k_t^2 + (x_c - x) \gamma_c$

RESULTADOS

Datos

Se utilizaron tablas de mortalidad para Colombia que fueron construidas a partir de datos de defunciones (de 1973 a 2005) y de población (censos de 1973, 1985, 1993, 2005) procedentes de Latin American Human Mortality Database [10]. En las tablas, las edades están agrupadas de la siguiente forma: [0-1], [1-4], [5-9], [10-14], ..., [80-84]. Los datos de población entre censos se completaron haciendo uso de interpolación lineal.

Comparación de los modelos

Para la evaluación gráfica de los modelos se realizaron diagramas de dispersión para la edad, el periodo y la cohorte con los residuos estandarizados (ver Figura 1). Los modelos LC, LC2 y APC ajustan de manera razonable los datos de la mortalidad colombiana, destacando que los residuos son elevados de manera general. Además, los residuos en cada uno de los modelos ajustados para los hombres son mayores que

los de los mismos modelos ajustados para las mujeres. Se puede observar que el modelo CBD presenta problemas para las edades infantiles y juveniles en ambos sexos.

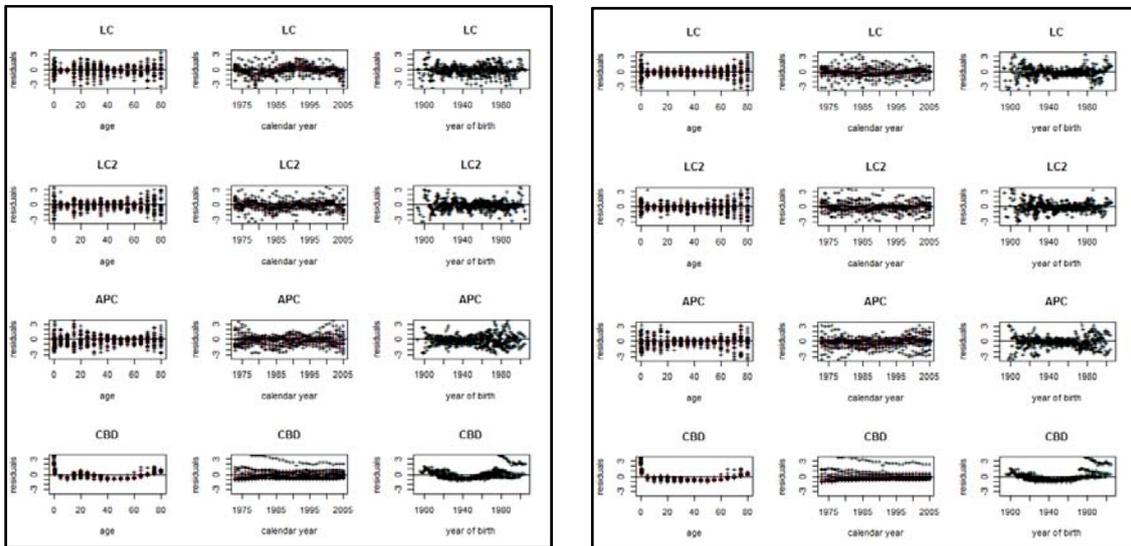


Figura 1. Residuos deviance estandarizados, Hombres (izquierda) - Mujeres (derecha).

Estimación de los parámetros del modelo LC2 y Proyecciones

Dado que el modelo con un mejor ajuste fue el de Lee-Carter con dos términos, se analizó el comportamiento de la mortalidad a través de los parámetros estimados. Los coeficientes a_x permitieron identificar las fases habituales de la mortalidad poblacional: la mortalidad en las edades infantiles es alta disminuyendo gradualmente hasta los 15 años y luego se incrementa a medida que el individuo envejece. El parámetro b_x indicó un decrecimiento de la mortalidad para cada edad a lo largo de los años. Por otra parte, el comportamiento decreciente del índice de mortalidad k_t hizo evidente la tendencia de disminución de la mortalidad de la población colombiana (ver Figura 2) tanto en hombres como en mujeres, aunque se observa una pequeña tendencia a aumentar en los últimos años en los hombres. Las estimaciones para el término b_x^2 alcanzan sus valores más altos desde las primeras edades hasta los 15 años, y muestra una ligera tendencia creciente para el resto de edades. Por otro lado, el término k_t^2 no presenta ninguna tendencia clara, aunque entre 1975 y 1980 los valores decrecen en ambos sexos.

Las proyecciones de los índices de mortalidad k_t y k_t^2 correspondientes al modelo Lee-Carter con dos términos se realizaron mediante el ajuste de un modelo ARIMA para cada proceso temporal y empleando la ecuación de pronóstico respectiva en la proyección de futuros valores de estos índices. Para su implementación se utilizaron las funciones `auto.arima` y `forecast`, de la librería `forecast` [11].

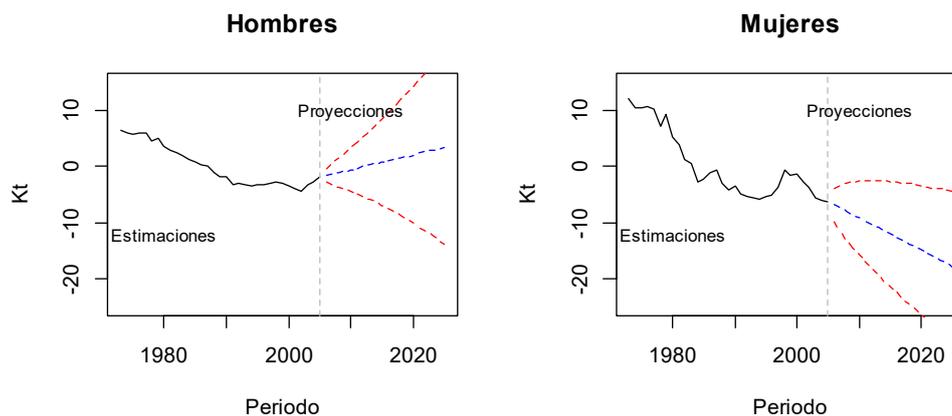


Figura 2. Evolución y proyecciones del índice k_t , modelo LC2.

CONCLUSIONES

La implementación de modelos de mortalidad como Lee-Carter y sus extensiones permiten analizar la información demográfica, así como identificar fenómenos y cambios demográficos presentes en la población de un país. El modelo de Lee-Carter con dos términos presenta una mejor bondad del ajuste, permitiendo identificar algunas características: la mortalidad disminuye a lo largo del tiempo en ambos sexos, aunque se observa una pequeña tendencia a aumentar en los últimos años para los hombres; la mortalidad en las edades infantiles es alta disminuyendo gradualmente hasta los 15 años y luego se incrementa a medida que el individuo envejece; se identifica en los hombres la «joroba social», fenómeno relacionado con un aumento de la mortalidad entre los 15-35 años.

AGRADECIMIENTOS

La investigación llevada a cabo en este trabajo ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad de España, con el proyecto MTM2013-45381-P.

REFERENCIAS

- [1] MINSALUD. Ministerio de Salud y Protección Social, Colombia. (2013).
- [2] Turner, H., Firth, D. Generalized nonlinear models in R: An overview of gnm package. R package version 1.0-8 (2015).
- [3] Lee, R. D., Carter, L. R. JASA. 87:419, 659-671 (1992).
- [4] Booth, H., Maindonald, J., Smith, L., Popul. Stud., 56, 325–336 (2002).
- [5] Renshaw, A., Haberman, S., Insurance: Math. Econ., 38:3, 556-570 (2006).
- [6] Currie, I. D. www.macs.hw.ac.uk/~iain/research/talks/Mortality.pdf (2006).
- [7] Haberman, S., Renshaw, A. Insurance: Math. Econ., 48:1, 35-55 (2011).
- [8] Cairns, A. J. G., Blake, D., Dowd, K., Coughlan, G. D., Epstein, D., Ong, A., Balevich, I. NAAJ. 13:1, 1-35 (2009).
- [9] Villegas, A. M., Millossovich, P., Kaishev, V. K. StMoMo: An R Package for Stochastic Mortality Modelling. R package version 0.3.1 (2016).
- [10] Urdinola, B., Queiroz, B. Latin American Human Mortality Database, (2015).
- [11] Hyndman, R.J. Forecast: Forecasting functions for time series and linear models. R package version 6.2 (2016).

Cuantificación del aceite de salvia encapsulado mediante la técnica de spray-drying

L. Capablanca, M. Ferrándiz

*Grupo de Acabados Técnicos, Medioambiente y Salud
Instituto Tecnológico Textil (AITEK)
Plaza Emilio Sala 1, Alcoy (Alicante)
e-mail: lcapablanca@aitex.es*

RESUMEN

La cuantificación de principios activos encapsulados es de vital importancia para poder conocer la eficiencia del proceso de encapsulación.

Entre las distintas técnicas susceptibles de ser utilizadas, se destaca la espectrofotometría UV-visible.

En la presente investigación, se cuantificará el aceite de salvia presente en microcápsulas obtenidas mediante la técnica de secado por pulverización o spray-drying, siendo el material de membrana utilizado almidón.

INTRODUCCIÓN

El término aceite esencial es utilizado para referirse a sustancias líquidas, volátiles, de carácter lipofílico y con fuertes propiedades aromáticas. Estas sustancias son sintetizadas por las plantas como metabolitos secundarios y, pueden ser extraídas mediante métodos físicos como la destilación a vapor o hidrodestilación. [1]

Los aceites esenciales son conocidos desde la Edad media por sus propiedades antisépticas, terapéuticas y por su intenso aroma, despertando un gran interés en diferentes sectores, como el farmacéutico, alimentario, agrícola, etc. Han mostrado en varios trabajos propiedades antibacterianas, antimicóticas, antiparasitarias e insecticidas, antioxidantes, antiinflamatorias [2-5]. Algunos de los aceites esenciales que han sido ensayados sobre todo en alimentos y cosmética son: eucalipto (*Melaleuca alternifolia*), romero (*Rosmarinus officinalis*), menta (*Mentha piperita*), rosa mosqueta (*Rosa moschata*), trébol (*Syzygium aromaticum*), limón (*Citrus limonum*), orégano (*Origanum vulgare*), etc.

El aceite esencial de salvia se obtiene por destilación al vapor de los brotes florales y las hojas. Posee propiedades antisépticas y cicatrizantes. Es muy rico en tuyona (entre el 35-50%) y cineol (14%). Contiene además, entre otros, pineno, linalol, salveno, luteolina, salvigenina, hispidulina, ácido rosmarínico, ácido cafeico y ácido clorogénico.

Los aceites esenciales son microencapsulados con el objetivo de impedir su pérdida, para protegerlos de la reacción con otros compuestos presentes en el medio, o para impedir que sufran reacciones de oxidación debido a la luz o al oxígeno. Una ventaja adicional es, que un compuesto encapsulado se libera gradualmente del compuesto que lo ha englobado o atrapado y, se obtienen productos finales con mejores características [6].

El objeto de la investigación radica en evaluar la cantidad de aceite encapsulado en microcápsulas que se pretenden aplicar en formulaciones cosméticas, dentro de los proyectos MICROTECH I y MICROTECH II.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Encapsulación Aceite Esencial de Salvia

La encapsulación del aceite de salvia (Esencias Lozano, España) se ha realizado mediante la técnica de secado por pulverización o spray-drying, empleándose como membrana Almidón (Evonik, Alemania). Las microcápsulas se han obtenido en el equipo de encapsulación Mini Spray Dryer B-290 de Buchi, en las instalaciones de AITEX.

Esta técnica permite eliminar el solvente de la emulsión mediante la aplicación de calor, dando como resultado pequeñas esferas en cuyo interior se encuentra el aceite de salvia encapsulado.

Para determinar las variables óptimas del proceso, se analizará la morfología de las microcápsulas una vez han sido obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Cuantificación de activo encapsulado. Método UV-visible

Para la cuantificación del activo encapsulado, se ha determinado en primer lugar el espectro de absorción del aceite de salvia en etanol utilizando un espectrofotómetro UV-visible (SCANPEC SP110070, SCANSCI).

Seguidamente y una vez conocida la longitud de onda de máxima absorción, se ha realizado la correspondiente recta de calibrado con 8 patrones, cuyas concentraciones han variado de 0,250 a 1,200 mL/L de aceite en etanol.

El proceso de cuantificación del principio activo seguido se resume en el siguiente diagrama, se realizan cuatro medidas.



Figura 1. Diagrama método experimental utilizado cuantificación aceite encapsulado

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Encapsulación Aceite Esencial de Salvia

Las siguientes microfotografías muestran la morfología de las microcápsulas de salvia obtenidas con las condiciones consideradas como óptimas.

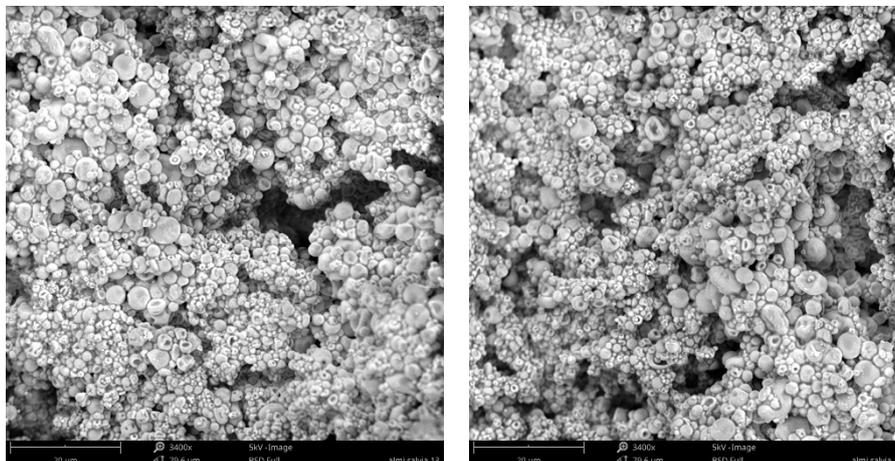


Figura 2. Morfología microcápsulas salvia -almidón

Cuantificación de activo encapsulado. Método UV-visible

La recta de calibrado obtenida para los distintos patrones preparados, teniendo en cuenta que la longitud de onda de máxima absorción es 236 nm, es la siguiente:

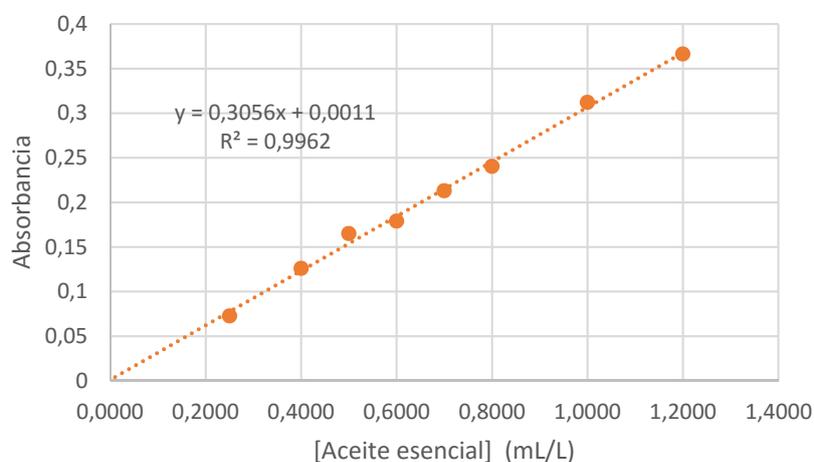


Figura 3. Recta de calibrado, aceite esencial de salvia

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en cuanto a cantidad de aceite encapsulado, teniendo en cuenta la masa inicial de microcápsulas. Tanto en la suspensión en agua como etanol se han utilizado 15 mL de cada uno de los solventes.

Tabla 1. Porcentaje aceite encapsulado

	Masa inicial microcápsulas (g)	Conc. Aceite liberado (mL aceite/L)	Cantidad aceite liberado (mL)	% (V/P) aceite liberado/masa de microcápsulas
Ensayo 1	0,05748	1,70	0,026	44,46
Ensayo 2	0,05853	1,66	0,025	42,66
Ensayo 3	0,05698	2,43	0,036	63,89
Ensayo 4	0,06788	1,37	0,021	30,28
Promedio				45,32

CONCLUSIONES

Las microcápsulas de salvia obtenidas mediante la técnica de secado por pulverización o spray-drying utilizando como membrana almidón, contienen alrededor de un 49% (V/P) de aceite esencial/masa de microcápsulas; cantidad adecuada teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso no es superior al 10%.

AGRADECIMIENTOS

Los proyectos MICROTECH I (Exp: IMAMCI/2016/1) y MICROTECH II, (Exp: IMDEEA/2017/1) cuentan con el apoyo de la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball de la Generalitat Valenciana, a través del IVACE, y está cofinanciado por los fondos FEDER de la UE, dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020.

Al Dr. Fernando Rocha y a la Dra. Berta N. Estevinho de la Universidad de Porto por la ayuda técnica.

REFERENCIAS

- [1] Bauer K., Garbe D., Suburg H., Common Fragrance and Flavors materials. Wiley. (2001).
- [2] Burt S., Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods – a review. *International Journal of Food Microbiology*. 94, 223-253 (2004).
- [3] Gutierrez J., Barry-Ryan C., Bouke P., The antimicrobial efficacy of plant essential oil combinations and interactions with food ingredients. *International Journal of Food Microbiology*. 124, 91-97 (2008).
- [4] Ponce A., Fritz R., Del Valle C., Roura S., Antimicrobial activity of essentials oils on the native microflora of organic Swiss chard. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. 36, 679-684 (2003).
- [5] Miguel M.G., Antioxidant and anti-inflammatory activities of essential oils: a short review. *Molecules*. 15, 9252-9287 (2010).
- [6] El Asbahania A., Miladic W., Badric M., Aït Addib H., Casabiancad A., Essential oils: from extraction to encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics*. 483:1, 220-243, (2015).

Influencia de la radiación UV en pigmentos termocrómicos y fosforescentes insertados en gel coat de poliéster aditivado con absorbente de radiación UV.

**F. Muñoz Martí ⁽¹⁾, J.E. Crespo Amorós ⁽¹⁾, S. Girones ⁽²⁾, J. Gisbert ⁽²⁾
A.V. Nadal Gisbert ⁽¹⁾**

*(1) Instituto Tecnológico de Materiales (GICAE)
Universitat Politècnica de València - Campus d'Alcoi.
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: framuoma@epsa.upv.es*

*(2) Instituto Tecnológico Textil (AITEX)
Plaza Emilio Sala 1, Alcoi (Alicante)*

RESUMEN

Este artículo ha sido extraído de una tesis de máster realizada en el instituto tecnológico textil de Alcoi (AITEX), en él se estudia la degradación que sufren materiales como gel coat de poliéster y pigmentos termocromicos y fosforescentes ante la radiación UV, las muestras estarán aditivadas con diferentes compuestos anti-UV y se analizará su efectividad.

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este estudio es la investigación y desarrollo de gel coats de poliéster [1] con propiedades funcionales mediante la aditivación de pigmentos cromoativos y aditivos absorbentes de radiación UV [2], utilizando el proceso de colada. Se llevará a cabo el análisis de la influencia que ejerce la radiación UV en los diferentes materiales a estudiar.

Para ello se van a emplear métodos como la degradación ambiental acelerada en cámara climática [3] y para su posterior análisis se va a medir la degradación del color en las muestras por medio de un espectrofotómetro de reflectancia [4,5]. Este procedimiento se realizará cada 24 horas, en estos intervalos de tiempo las muestras serán extraídas de la cámara climática para tomar mediciones del proceso de degradación.

Para establecer una correlación entre el tiempo de exposición real al medio ambiente y el tiempo en cámara climática (exposición acelerada) se va a seguir un modelo matemático que establece como llegar a esta relación. Este modelo se extrae de la normativa del grupo Volkswagen AG que es la PV3930

Por último, se analizarán los resultados de la degradación de los pigmentos en las diferentes muestras para así realizar una comparación real de las efectividades de los compuestos inhibidores de la radiación UV.

MATERIALES

Los materiales utilizados han sido los siguientes:

- Gel coat isoftálico de poliéster Crystic LS 97 PA incoloro, catalizador X-8 peróxido de metiletilcetona, pigmentos termocromicos-fosforescentes y aditivos absorbentes de radiación UV, Cromofix 405049 (A1), es un compuesto del tipo benzotriazol y Antisol H-944 (A2) denominado químicamente como: C₆H₅N₃.

MÉTODOS

Para la determinación de la influencia que tiene la exposición de la radiación UV se han empleado las denominadas como cámaras climáticas, capaces de generar condiciones climáticas controladas y específicas, concretamente la cámara climática Atlas Ci3000+ en ella se controlan parámetros como: periodo de exposición, irradiancia, temperatura patrón, temperatura de cámara y HR%. Estos ensayos se van a realizar según la normativa del grupo Volkswagen AG que es la **PV3930 y la PV 3930 2008-03** “Desgaste en húmedo, climas cálidos” para materiales no metálicos.

Es necesario establecer una relación entre el tiempo de exposición de la muestra en cámara climática y el tiempo de exposición real al medio ambiente para ello se emplea el siguiente modelo matemático, extraído de la normativa del grupo Volkswagen AG que es la PV3930.

$$D = F \times 0.0036 \times t \text{ método.}$$

Donde **D** es la energía radiante expresada en kilojulios por metro cuadrado o megajulios por metro cuadrado, **F** es la fuerza de irradiación expresada en vatios por metro cuadrado o julios por metro cuadrado por segundo, **T** es tiempo y 3.6 o 0.0036 es un factor de conversión expresado en kilosegundos por hora. En este caso se emplea 0.0036 ya que el resultado se va a dar en MJ/m² no en KJ/m².

$$1.9 \times \text{MJ/m}^2 = 0.5 \times t \times 0.0036 \quad t = \frac{1.9}{1.8 \times 10^{-3}} = 1055,5 \text{ Horas}$$

1.055,5 horas en cámara climática = 365 días, 1 año de exposición.

Por último, para medir la degradación y cambio de color que han sufrido las muestras en el periodo de exposición medioambiental artificial se utiliza el **espectrofotómetro de reflectancia Konica-Minolta CM-2500** [6]. Durante el periodo de envejecimiento de las muestras se extrajeron según las horas establecidas para realizar las medidas oportunas y comprobar el proceso de deterioro y pérdida de efectividad de los efectos termocromico y fosforescente. El valor I* nos mide la luminosidad de negro a blanco, (L*, L*=0 rendimientos negro y L*=100 indica blanca), los valores de a* van del rojo al azul, (a*, valores negativos indican verde mientras valores positivos indican rojo) los valores de b* van de azul a amarillo, (b*, valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo) [7].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se muestran los resultados uno de los materiales estudiados, en este caso la muestra de gel coat aditivada con pigmento termocromico violeta y anti-UV A1.

Tabla 1. Diferencias de color de las muestras de gel coat con A1 y pigmento termocromico violeta, en las primeras 24 horas de envejecimiento.

Muestra T-REF-1 Sin anti-UV					Muestra T-REF-2 A1-0.15%				
Tiempo (h)	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	Tiempo (h)	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
2	6.19	-4.76	-0.23	3.95	2	2.18	-1.16	0.55	1.76
4	5.70	-4.12	0.76	3.86	4	3.37	-2.10	2.44	1.01
6	5.82	-2.96	-0.54	4.99	6	4.45	-2.13	3.59	1.54
9	5.99	-2.75	-0.50	5.30	9	3.00	-1.54	1.92	1.71
12	5.81	-2.26	-0.28	5.36	12	3.13	-0.98	2.40	1.75
15	5.68	-1.58	-0.44	5.44	15	4.01	-2.06	3.13	1.42
18	6.29	-1.15	-0.80	6.13	18	3.56	-1.21	2.77	1.88
21	6.43	-1.42	-0.47	6.25	21	3.68	1.06	1.11	3.34
24	8.54	1.18	-3.13	7.86	24	5.95	-1.60	4.91	2.96

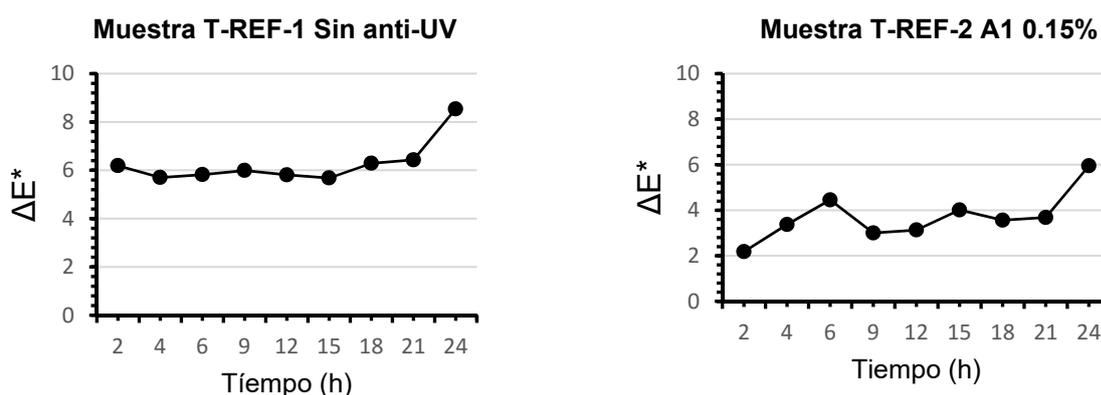


Figura 1. Representación de ΔE^* en función del tiempo de envejecimiento de las muestras en las primeras 24 horas.

La tendencia en este caso es que L^* tiende a aumentar por lo que la muestra se vuelve más blanquecina, a^* aumenta por lo que la muestra se torna a tonos rojizos y los valores de b^* también aumentan por lo que la muestra pasa ser más amarilla. Comparando la muestra con anti UV y sin él, en el caso de la muestra con un 0.15% de A1, los valores finales son menos elevados con lo cual la muestra cambia menos de color que la muestra sin anti-UV, este dota a la muestra de mayor protección a las condiciones climáticas.

CONCLUSIONES

En casi todos los casos de muestras termocromicas se aprecia que las muestras con A2 sufren cambios de color más intensos por lo que es ligeramente más efectivo el anti-UV A1, en el caso de las muestras fosforescentes se aprecia que es más efectivo el

anti-UV A2, pero los resultados son muy similares, no existen grandes diferencias entre ellos.

La inserción de aditivos absorbentes de radiación UV mejora la estabilidad del gel coat ante la exposición a la radiación UV, haciéndolo más estable ante la radiación UV, dándole propiedades más resistentes.

En cuanto a los niveles de protección en algunos casos se aprecia que las muestras con anti-UV sufren menos cambios que las que no cuentan con el pero estos resultados son menos claros en algunos casos, las proporciones se pueden elevar y en un futuro analizar y realizar experimentos para comprobar cuáles son los porcentajes de anti-UV que dotan a las muestras de mayor protección.

REFERENCIAS

- [1] PlastiQuímica. Gel coat. < http://www.plastiquimica.cl/pdf/Gel_Coat.pdf> [Consultado: 3 de Junio de 2016]
- [2] Paint y coating industries PCI. UV Inhibitors in Polyester Gelcoats. <<http://www.pcimag.com/articles/83632-uv-inhibitors-in-polyester-gelcoats>> [Consultado 25 de Mayo de 2016].
- [3] Cámaras de ensayo-cci control de calidad. Principios de degradación fotoquímica. Introducción al ensayo acelerado. <<http://www.cci-calidad.com/articulos3141.htm>> [Consulta: 18 de Mayo de 2016]
- [4] Rediris. Capítulo V el color. El sistema CIE de determinación del color. <http://redgeomatrica.rediris.es/carto2/arbolB/cartoB/Bcap5/5_9_3.htm> [Consultado: 7 de Julio de 2016].
- [5] Hunter Lab. (2001). Principios básicos de medida y percepción de color.
- [6] Minolta. (1993). Precise color communication. Manual de colorímetros. MINOLTA.
- [7] Rediris. Capítulo V el color. El sistema Munsell de especificación del color. <http://redgeomatrica.rediris.es/carto2/arbolB/cartoB/Bcap5/5_9_3.htm> [Consultado: 7 de Julio de 2016]

Comportamiento mecánico de materiales de mortero de cal reforzados con fibras naturales

J. Benavent Hinrichs, I. Montava Belda⁽¹⁾, E. Juliá Sanchis⁽¹⁾, J. Segura Alcaraz⁽¹⁾,
J.M. Gadea Borrell⁽¹⁾, A. Nadal Gisbert⁽²⁾

(1) Departamento de Mecánica de los Medios Continuos y Teoría de Estructuras, Universitat Politècnica de València

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

RESUMEN

El problema ambiental generado por diferentes tipos de residuos es una motivación para reutilizar estos materiales como aditivos de otros. En el contexto de una línea de investigación dedicada a reforzar y aligerar materiales de construcción con materiales naturales y reciclados, se ha realizado un trabajo para caracterizar materiales con base de mortero de cal con aditivos como fibras naturales y residuos de otros materiales, como la marmolina. A partir del material base con distintos porcentajes de refuerzo se caracterizan estas probetas con métodos mecánicos. Los resultados han demostrado la viabilidad de estos materiales en aplicaciones estructurales, más como particiones autoportantes que como materiales resistentes. Se presentan también líneas futuras de investigación para optimizar los porcentajes y adherencia de estos materiales, especialmente las fibras de refuerzo.

INTRODUCCIÓN

En el contexto de la utilización de materiales naturales y reciclados respetuosos con el medio ambiente, se busca aligerar las estructuras sin perder sus propiedades resistentes. En este sentido, también se busca que estos materiales tengan propiedades de aislamiento, tanto térmico como acústico.

En esta línea, es de gran importancia la investigación sobre la reutilización de residuos generados en procesos industriales, como el serrín, la madera o, en el caso que nos ocupa, la marmolina, que es el residuo generado a modo de polvo durante el conformado de piezas cerámicas.

También hay una línea de trabajo con la utilización de tejidos naturales, los cuales pueden conservar sus propiedades durante un largo período de tiempo sin riesgo de degradación.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Muestras

Los morteros de cal utilizados se pueden clasificar:

Según su método de fabricación

La normativa UNE-EN 998-2 [1] los clasifica en:

1. Mortero para albañilería hecho en obra, compuesto por los componentes individuales dosificados y mezclados en obra.

2. Mortero para albañilería semi-terminado en fábrica, puede venir predosificado ya de fábrica, o premezclado de cal y arena, que es llevado al lugar de su utilización donde se le añaden los componentes especificados (cemento).
3. Mortero para albañilería hecho en fábrica (mortero industrial), ya dosificado y mezclado, puede ser mortero seco (sólo requiere la adición de agua) o mortero húmedo (suministrado ya listo para su empleo).

Mortero de cal

El mortero de cal empleado, marca Morcem, tiene una composición de un 47% de arena y un 53% de cal hidráulica.

Marmolina

La marmolina empleada es de la marca Vernistone.

Tejido

Se han utilizado dos tipos de tejido de yute de diferente gramaje. En la figura 1 se muestra: a) un tejido de gramaje de 300 g/cm², b) un tejido con gramaje de 100 g/m².



Figura 1. a) Tejido de yute de gramaje alto y b) tejido de yute de gramaje bajo.

Sosa

Se ha empleado sosa cáustica marca Dirna, con una composición del 99% de NaOH.

La Tabla 1 muestra la composición de las diez probetas que se han ensayado.

Tabla 1. Probetas ensayadas

Probetas	Composición
P1	Base
P2	Base + 25% marmolina
P3	Base + 35% marmolina
P4	Base + tejido gramaje alto
P5	Base + 25% marmolina + tejido gramaje alto
P6	Base + tejido gramaje bajo
P7	Base + 25% marmolina + tejido gramaje bajo
P8	Base + 35% marmolina + tejido gramaje bajo
P9	Base + 35% marmolina + tejido gramaje alto
P10	Base + tejido gramaje bajo tratado

La Figura 2 muestra las probetas realizadas en este trabajo.



Figura 2. probetas fabricadas.

Ensayos. Determinación del módulo de Young dinámico

Para determinar la rigidez de estos materiales, se utiliza el método desarrollado por Malaikah [2] cuya ecuación relaciona el módulo de elasticidad con la frecuencia natural en función de las características geométricas y de las condiciones de apoyo:

$$f_n = \frac{(\beta_n \cdot L)}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{E \cdot I}{\rho \cdot A \cdot L^4}}$$

f_i : frecuencia de resonancia; I : momento de inercia; $(\beta_n \cdot L)$: es un factor corrector que depende de las condiciones de apoyo de los extremos de la probeta. $(\beta_1 \cdot L)$ representa el valor para el primer modo de vibración, mientras que $(\beta_2 \cdot L)$ es para el segundo modo de vibración.

	$\beta_1 \cdot L$	$\beta_2 \cdot L$
Libre-libre o fijo-fijo	4.730041	7.853205
Fijo-libre	1.875104	4.694091

Despejando el módulo de elasticidad, E: $E = \frac{4 \cdot \pi \cdot f_i^2}{(\beta \cdot L)^4 \cdot I}$

Para realizar el ensayo, se debe colocar la probeta sobre un elemento gomoso, apoyada en sus extremos o sobre una espuma, para evitar el contacto directo con la mesa, suelo o cualquier elemento rígido sobre el que esté en contacto, y así simular una condición de barra libre en sus extremos, como muestra la figura 3. Este ensayo sigue lo indicado en la normativa ASTM E 1876 – 01 [3], método seguido por Rosell y Cantalapiedra [4]:

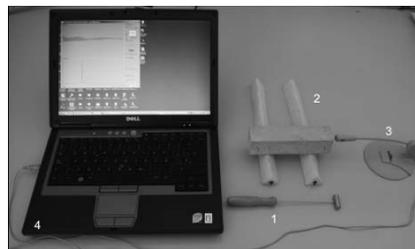


Figura 3. Esquema del ensayo por martillo calibrado.

En la figura 4 se ve un ejemplo de la gráfica que proporciona el software Audacity, donde el primer pico de frecuencia destaca con un valor de unos 2200 Hz.

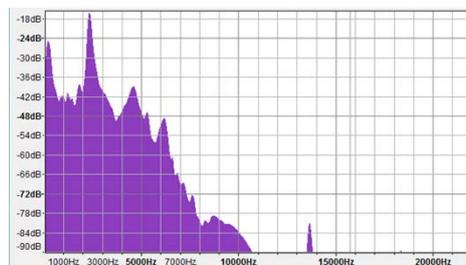


Figura 4. Gráfica obtenida en el software Audacity.

RESULTADOS

Con la técnica del micrófono se determina el valor de la frecuencia del primer modo de vibración del material. Aplicando la ecuación de Malaikah, se obtiene el módulo de elasticidad.

Tabla 2. Módulos dinámicos de elasticidad.

	A (MPa)	B (MPa)	C (MPa)	Media (MPa)
P1	2150.56	2378.82	2135.19	2221.53
P2	2196.91	2433.52	2225.62	2285.35
P3	2767.82	-	-	2767.82
P4	1364.76	1741.10	1281.29	1462.39
P5	1141.45	2054.37	2365.09	1853.64
P6	2777.74	1132.45	2678.87	2196.36
P7	1501.42	1599.93	536.79	1212.71
P8	1510.38	1544.51	1535.9	1530.26
P9	561.59	-	-	561.59
P10	634.78	2249.43	2518.51	1800.91

CONCLUSIONES

Se observa que la adición de marmolina comporta una disminución de la densidad de la probeta. El módulo de elasticidad aumenta, según se observa en el ensayo dinámico, de forma proporcional, conforme se incrementa el porcentaje en peso de marmolina, pero con ello disminuye la tensión máxima a flexión.

Debido a la porosidad del mortero de cal, su uso para composites tipo sándwich se hace muy recomendable, ya que permite una adecuada ventilación del núcleo, permitiendo que éste no sea tan susceptible a la acción de la humedad. Con este planteamiento se podrían fabricar elementos autoportantes para aislamiento acústico o térmico.

REFERENCIAS

- [1] AENOR (2012). Especificaciones de los morteros para albañilería. Parte 2: Morteros para albañilería. UNE-EN 998-2. Madrid: AENOR.
- [2] Malaikah A., Al-Saif K., Al-Zaid R., "Prediction of the dynamic modulus of elasticity of concrete under different loading conditions". International Conference On Concrete Engineering and Technology. (2004).
- [3] ASTM International (2005). Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. E1876-01. West Conshohocken: ASTM International.
- [4] Rosell J.R., Cantalapiedra I.R., "Método simple para determinar el módulo de Young dinámico a partir de una excitación por impacto aplicado a morteros de cal y cemento", *Materiales de Construcción*. 61:301, 39-48 (2011).

Evolución de las características de Polietilenos procedentes de residuos – características reológicas a baja cizalla

**J. López Martínez⁽¹⁾, M. Aldás-Carrasco⁽¹⁾⁽²⁾, S. Ferrándiz Bou⁽¹⁾, J. M. Ferri Azor⁽¹⁾,
M. D. Samper Madrigal⁽¹⁾**

(1) Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy-Alicante, España e-mail: jlopezm@mcm.upv.es

(2) Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Escuela Politécnica Nacional, Quito – Ecuador

RESUMEN

Se realizó el estudio de la evolución del índice de fluidez (MFI), respecto al cambio de temperatura y carga aplicada. Primero, se fijó la temperatura en 220 °C, y se realizó el ensayo con cargas de: 0; 3,16; 5; 7; 10 y 12 kg. Luego, se fijó la carga aplicada en 10 kg, y se realizó el ensayo a diferentes temperaturas: 190, 210, 220, 230 y 240 °C. Los resultados mostraron que, a partir de una determinada carga, la relación entre el MFI y la carga tiende a una constante. Además, se determinó que existe una linealidad de los valores de MFI frente a la inversa de la temperatura.

INTRODUCCIÓN

El Índice de Fluidez o MFI (por su traducción en inglés) es un sencillo ensayo (1), con pocos parámetros que consiste en calentar una muestra del material termoplástico en un cilindro calefactado, hasta cierta temperatura, y aplicar sobre dicha masa fundida un pistón con un peso determinado. Se cuantifica la cantidad de material fundido que atraviesa una boquilla por unidad de tiempo. Los resultados se expresan en gramos/10 minutos y el ensayo se realiza con poca velocidad de cizallamiento. A pesar de su sencillez, la importancia de los valores de índice de fluidez consiste en que se puede determinar la técnica de procesamiento del material, de manera que permite predecir su comportamiento en el llenado de moldes o en extrusión.

Es así que, un peso molecular promedio elevado se traduce en índices de fluidez bajos, es decir, la masa fundida tiene una viscosidad elevada, como la que se requiere para la extrusión. Por otro lado, un peso molecular promedio bajo equivale a índices de fluidez altos, es decir, la masa fundida presenta una viscosidad baja, ideal para la inyección. Los índices de fluidez habituales se sitúan en el intervalo de 0,5 g/10 min a 40 g/10 min. La norma de este ensayo es la única totalmente equivalente en los tres sistemas de normalización más importantes en lo que a plásticos se refieren, las ASTM (americanas), las DIN (alemanas) y las ISO (internacionales). Las presiones o cargas de ensayo están normalizadas, mientras que el valor de temperatura se establece previo acuerdo entre las partes interesadas de los resultados.

Dado la diversidad de materiales recolectados de los rellenos sanitarios, es importante disponer de una técnica sencilla y rápida que permita definir método de procesamiento más idóneo para su reciclaje posterior. Existen varios modelos matemáticos que describen la relación de índice de fluidez, con los parámetros de carga aplicada, viscosidad del material y caudal. El modelo Rohlfin y Janzen permite obtener una solución analítica del caudal de material plástico con respecto a la viscosidad en función

de la densidad y las características del equipo; el cual, al estar normalizado corresponden a constantes conocidas (2). Sin embargo, los estudios empíricos que relacionan viscosidad, peso molecular e índice de fluidez tienen su importancia (3) ya que los ensayos de índice de fluidez son más rápidos que aquellos que utilizan la disolución de polímeros para relacionar viscosidad y peso molecular (4).

Por esta razón, en el presente trabajo se ha realizado un análisis de la evolución del índice de fluidez con la temperatura y carga aplicada, sobre polietilenos procedentes de residuos. Para el efecto, se utilizaron métodos semiempíricos.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

El material de estudio fue polietilenos procedentes de residuos sólidos. Las medidas de Índice de Fluidez se realizaron bajo la norma UNE 53200, en un plástomero de extrusión marca Metrotec (AtsFaar S.P.A., Vignate, Italy), a diferentes temperaturas y cargas aplicadas. En primer lugar, se fijó la temperatura en 220 °C, y se realizó el ensayo con cargas de: 0; 3,16; 5; 7; 10 y 12 kg. Luego, se fijó la carga aplicada en 10 kg, y se realizó el ensayo a diferentes temperaturas: 190, 210, 220, 230 y 240 °C. Se analizaron los resultados en ambos casos y se relacionaron con los modelos matemáticos respectivos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de la variación del MFI con la carga

En primer lugar, se relacionó el peso aplicado e índice de fluidez. Al tratarse de un líquido no newtoniano la relación peso/caudal se estabiliza a partir de determinados valores de peso, lo que nos permite relacionar MFI con viscosidad, tal como muestra la Tabla 1 y la Figura 1.

Tabla 1. Variación del MFI respecto a la carga aplicada, y valores obtenidos de la constante K

Carga (kg)	MFI a T= 220°C (gramos/10 minutos)	K
0	0	-
3,16	0,24	0,07
5	0,56	0,11
7	1,12	0,16
10	2,87	0,29
12	3,73	0,31

Se puede observar que, a partir de una determinada carga, la relación entre el MFI y la carga tiende a una constante, tal como se esperaría en un fluido no newtoniano.

La viscosidad puede ser determinada a partir del flujo volumétrico (Q), la presión ejercida a través del capilar y la geometría del equipo (R, el radio de la boquilla y L su longitud). La velocidad de cizalla se puede calcular como:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{(3n+1)\pi}{nR^3} Q \quad (1)$$

donde n = 1 para plásticos fluidos y n = 3.5 para plásticos viscosos.

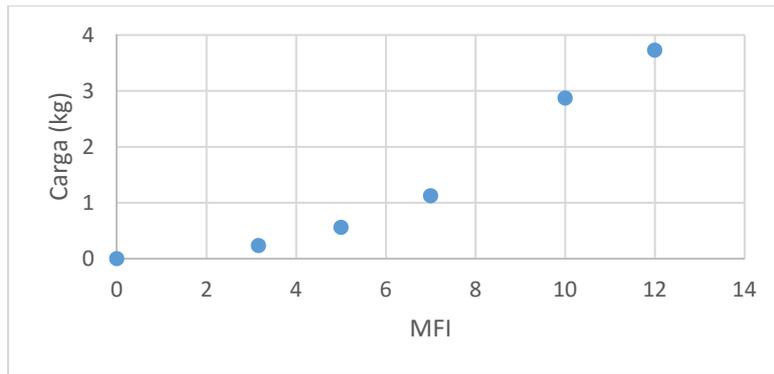


Figura 1. Evolución del MFI en función de la carga aplicada. Ensayo a T= 220 °C

Y la tensión de cizalla como:

$$\tau_w = \frac{\Delta P}{2L} R \quad (2)$$

$$\Delta P = \frac{F_{piston}}{\pi R_{piston}^2} - P_{atm} \quad (3)$$

A partir de la relación entre ellas, obtenemos que la viscosidad está relacionada con la inversa del flujo:

$$\eta(T) = K \left(\frac{\Delta P}{Q} \right) \quad (5)$$

Con esta información, se puede obtener información de la viscosidad a partir de la determinación de una propiedad fácil de medir, el flujo del material.

Análisis de la variación del MFI con la temperatura

El otro aspecto que fue analizado es el comportamiento frente a la temperatura. En un polímero que no presente polidispersión se establece que al aumentar la temperatura disminuirá la viscosidad. Un modelo empírico que se ajusta con bastante bondad a esta dependencia es la ecuación de Andrade, que relaciona la viscosidad con la inversa de la temperatura (en valor absoluto) de manera exponencial:

$$\eta = A e^{B/T} \quad (6)$$

Para dos viscosidades y dos temperaturas dadas podemos escribir la ecuación de la siguiente manera, lo que nos permitiría conocer el valor de B:

$$\ln(\eta_1/\eta_2) = B \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7)$$

Esta relación presenta un buen ajuste a la realidad siempre que no se trabaje a temperaturas que podemos considerar críticas:

- a) Temperaturas bajas cerca de la Tg en materiales amorfos y cerca de la Temperatura de fusión para semicristalinos.
- b) Temperaturas elevadas, ya que no debemos superar la temperatura de degradación del material.

Por ello, solo se puede utilizar esta relación cuando busquemos una viscosidad intermedia entre dos valores conocidos, y generalmente en el intervalo recomendado. La Tabla 2 y Figura 2 muestran el comportamiento del MFI frente a una variación de temperatura de ensayo, manteniendo constante la carga de 10 kg.

Tabla 2. Variación del MFI respecto a la temperatura de ensayo. Carga constante = 10kg

Temperatura (°C)	MFI (gramos/10 minutos)
190	1,05
210	2,17
220	2,87
230	3,02
240	3,63

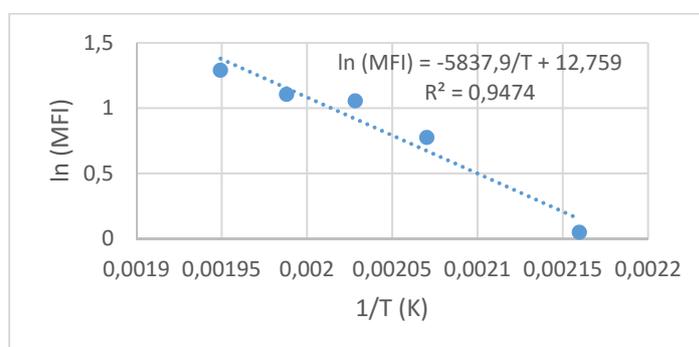


Figura 2. Evolución del MFI en función de la temperatura de ensayo. Carga = 10 kg

Los resultados muestran que existe una linealidad de los valores de MFI, frente a la inversa de la temperatura.

CONCLUSIONES

A partir de una determinada carga, la relación entre el MFI y la carga tiende a una constante, tal como se esperaría en un fluido no newtoniano. Existe una relación lineal de los valores de MFI, frente a la inversa de la temperatura. El material analizado no presenta una polidispersión.

REFERENCIAS

- [1] Andrés F. Rigail-Cedeño, Revista Tecnológica ESPOL, Vol. 19, N. 1, 79-84, (2006),
- [2] Kevin C. Seavey, Y. A. Liu, and Neeraj P. Khare. Ind. Eng. Chem. Res., 42, 5354-5362, (2003)
- [3] Bremner T., Rudin. A, Journal of Applied Polymer Science 41, 1617-1627,(1990)
- [4] Weissberg SG., Robert Simha, and Rothman S., Journal of Research of the National EurEau of Standards Vol. 47, No.4, (1951)
- [5] Nichetti D., Manas-Zloczoweral. J. Rheol. 42-4!, (1998).

Influencia de la adición de resinas naturales en mezclas de polímeros biodegradables

M. Aldás-Carrasco⁽¹⁾⁽²⁾, J. M. Ferri⁽¹⁾, L. Quintero-Díaz⁽¹⁾, J. López Martínez⁽¹⁾, M. P. Arrieta⁽²⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, 03801 Alcoy-Alicante, España

e-mail: mialcar4@doctor.upv.es

(2) Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Escuela Politécnica Nacional, Quito – Ecuador

(3) Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), 28006 Madrid, España
e-mail : marina.arrieta@gmail.com

RESUMEN

El presente trabajo fue realizado para estudiar la influencia de la incorporación de una resina natural basada en goma rosín en matrices poliméricas biodegradables: poli(ácido láctico) (PLA) y una mezcla de PLA con poli(hidroxibutirato) PLA/PHB. Los materiales a estudiar se procesaron mediante extrusión e inyección y luego se caracterizaron. Las propiedades caracterizadas fueron propiedades mecánicas, estabilidad térmica y cambio de color. Se determinó que la incorporación de la resina natural no influye en la resistencia a la tracción o el módulo de los materiales, pero sí en la mejora de la elongación a rotura. Además, se estableció que la resina confiere mayor estabilidad térmica a las mezclas de estos materiales biodegradables. En cuanto al cambio de color, la resina no afecta a la luminosidad de los materiales originales, pero sí a la coloración de las muestras. El PHB aumenta la tonalidad amarilla, mientras que la resina le brinda una coloración rojiza al material.

INTRODUCCIÓN

El consumo de plásticos denominados “comodities” ha ido en crecimiento desde hace algunos años. Hasta el 2015, el consumo solamente de termoplásticos, poliuretanos y termoestables fue de 322 millones de toneladas a nivel mundial, y de 58 millones en Europa [1]. Pese a ser materiales muy versátiles, los plásticos sintéticos presentan dos grandes inconvenientes desde el punto de vista ambiental: no se degradan con facilidad [2-3] y provienen de una fuente no renovable, el petróleo [4-5]. Estos aspectos han llevado a profundizar en la investigación de nuevos materiales que sean más amigables con el medio ambiente: que provengan de fuentes renovables y, que a su vez, sean biodegradables [6]. De esta manera, se da lugar a la aparición de los denominados bio-plásticos: plásticos biodegradables y los plásticos bio-basados [1, 6-7]. Materiales poliméricos como el PLA, almidón termoplástico (TPS) y la familia de los poli(hidroxialcanoatos) (PHA) han sido propuestos como alternativa [7-10]. Sin embargo, los bio-plásticos pueden presentar inferiores características y prestaciones que los plásticos tradicionales sintéticos. Por tanto, es importante que las investigaciones apunten hacia encontrar aditivos que puedan mejorar características específicas buscadas en las diferentes aplicaciones de los bio-plásticos. A su vez, se pretende que dichos aditivos sean también un recurso renovable, y con bajo o ningún impacto ambiental. Es así que, uno de los materiales de origen natural que se ha utilizado desde la prehistoria son las resinas naturales [11]. Según Picardo y Pinillos [11], la extracción

y el procesamiento de resinas en España se ha convertido en un proceso tradicional y centenario, que permite su sostenibilidad ambiental. Es por esto que su aplicación en el campo de materiales se vuelve atractiva, pudiendo convertirse en un modo de incentivar la producción y explotación, con la consecuente generación de recursos económicos a través de recursos naturales renovables [12-13].

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

En el presente estudio se utilizó PLA, una mezcla de PLA-PHB (75:25) [9] y a estos materiales se les adicionó un 15% de resina natural, trietilen glicol ester de goma rosin[14]. Las mezclas de polímero-resina fueron obtenidas mediante extrusión, con un perfil de temperatura que no sobrepasó los 200 °C. Después, la mezcla se pasó por un molino para obtener la granza, y finalmente transformar el material mediante el proceso de inyección. De igual manera, el perfil utilizado no sobrepasó los 200 °C. Se obtuvieron cuatro materiales de estudio, los cuales se muestran en la Tabla 1. Todas las mezclas fueron caracterizadas mediante ensayos mecánicos de tracción-deformación, según la norma ISO 527-5. Además, cada mezcla fue estudiada mediante ensayos de termogravimetría (TGA), para determinar su estabilidad térmica. Finalmente, se midió el color de cada material en el espacio de color CIELab para evaluar si hay o no influencia de la resina en las propiedades colorimétricas tanto del PLA como de la mezcla de PLA-PHB.

Tabla 1. Materiales obtenidos para el estudio

Materiales	Contenido (%)	Fotografía del material	Materiales	Contenido (%)	Fotografía del material
PLA	100		PLA:resina	85:15	
PLA:PHB	75:25		PLA/PHB:resina	63.75/21.25:15	

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos del ensayo de tracción-deformación. Se puede observar que la resistencia a la tracción no se ve afectada con la adicción de la resina. Respecto al módulo de Young, el comportamiento es similar al de la resistencia a la tracción, ya que los valores de módulo obtenidos para los materiales con y sin resina, respectivamente, no presentan cambios representativos. Cabe recalcar que este comportamiento se obtiene para un contenido de resina del 15%, el cual fue motivo del presente estudio. Sin embargo, contenidos diferentes de resina en las mezclas podrían modificar este comportamiento. Por otro lado, la elongación a la rotura sufre dos comportamientos diferentes: en las mezclas de PLA:resina, la elongación a rotura disminuye respecto a la matriz. No obstante, para la mezcla de PLA/PHB:resina, la incorporación de resina aumenta la elongación en un 42% respecto a la matriz de PLA/PHB.

Los resultados del ensayo de TGA mostraron que la presencia de resina tiende a incrementar la temperatura inicial de degradación, 3 °C y 20 °C aproximadamente, para las muestras de PLA:resina y PLA/PHB:resina, respectivamente. Este resultado permite

predecir que la utilización de resinas confiere una estabilidad térmica mayor a los materiales biodegradables, lo que permitiría una ventana mayor de perfil de temperaturas de proceso. Además, conforme aumenta la temperatura de ensayo, la resina confiere estabilidad a las mezclas, ya que la temperatura máxima de degradación en mezclas que contiene resina, es mayor que la mezcla base, como se observa en la Figura 1.

Tabla 2. Propiedades de tracción en los materiales de estudio

Material	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Elongación a la rotura (%)
PLA	58.2 ± 2.9	2298 ± 124	4.6 ± 0.5
PLA:PHB	33.4 ± 2.0	1837 ± 108	3.3 ± 0.5
PLA:resina	55.9 ± 6.3	2413 ± 151	4.2 ± 0.7
PLA/PHB:resina	37.4 ± 1.9	1741 ± 83	4.7 ± 0.5

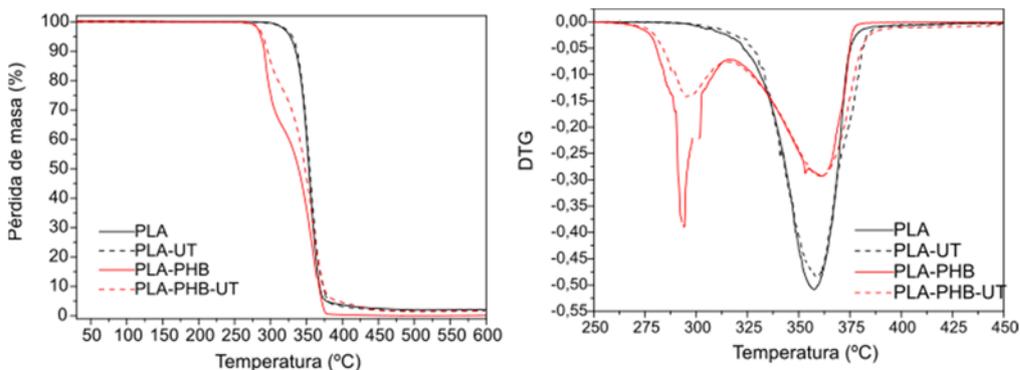


Figura 1. Curvas de TGA para las mezclas estudiadas.

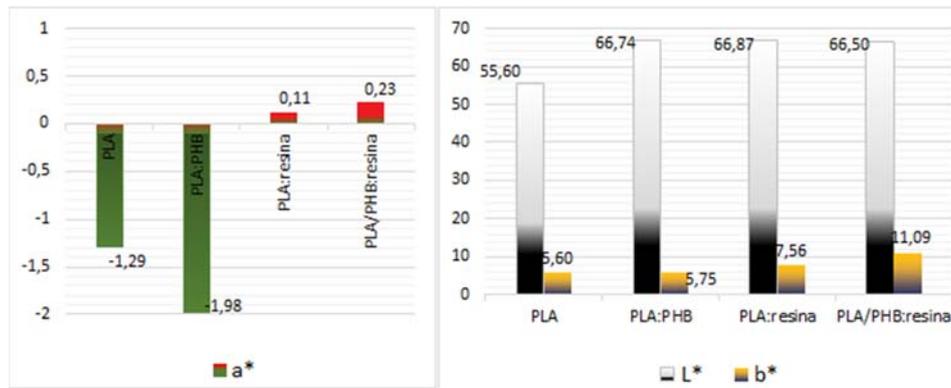


Figura 2. Coordenadas CIE L*a*b* de medición de color

En cuanto al cambio de color, se puede observar en la Figura 2 que la resina afecta a la luminosidad del PLA, dado que existe un incremento considerable en la coordenada de luminosidad L* respecto al PLA puro. Sin embargo, la resina no afecta considerablemente la luminosidad de la mezcla de PLA/PHB. En cuanto a la coordenada b*, la resina hace que las muestras tiendan a aumentar este valor y, por lo tanto, las muestras aumentan su tonalidad amarillenta. Finalmente, la coordenada a* también aumenta con la presencia de resina produciendo tonalidades rojas en las formulaciones.

CONCLUSIONES

La adición de resina natural no produce un cambio significativo en la resistencia a la tracción ni el módulo de Young de los materiales, pero sí modifica la elongación a rotura produciendo materiales más flexibles. La incorporación de resina confiere una mayor estabilidad térmica en las mezclas, resultando en un incremento de la ventana de proceso del PLA y las mezclas de PLA-PHB. Finalmente, el color de las muestras se ve afectado por la presencia de resina en los materiales originales observándose una coloración ambar-rojiza.

REFERENCIAS

- [1] PlasticsEurope, “Plastics – the Facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste data.” [Online]. Available: <http://www.plasticseurope.es/industria-del-plastico/datos-de-mercado.aspx>. [Accessed: 22-Jun-2017].
- [2] Eco Inteligencia, “La contaminación del plástico no entiende de fronteras,” 2013. [Online]. Available: <https://www.ecointeligencia.com/2013/09/contaminacion-plastico-fronteras/>. [Accessed: 22-Jun-2017].
- [3] R. NU2, “EL PROBLEMA DEL PLÁSTICO | Revista NU2.” [Online]. Available: <http://nu2.es/listas/reportajes/el-problema-del-plastico/>. [Accessed: 22-Jun-2017].
- [4] Wallington T.J. *et al.*, “When Comparing Alternative Fuel-Vehicle Systems, Life Cycle Assessment Studies Should Consider Trends in Oil Production,” *J. Ind. Ecol.*, vol. 21, no. 2, pp. 244–248, Apr. 2017.
- [5] “World Energy Resources.” [Online]. Available: <https://www.worldenergy.org/work-programme/strategic-insight/survey-of-energy-resources-and-technologies/>. [Accessed: 22-Jun-2017].
- [6] Arrieta M.P., Laura P., López Martínez J., Kenny J.M., Nuevas tendencias en envases alimentarios plásticos, *Rev. Plásticos Mod.*, 109: 699, 19–23 (2015).
- [7] Ferri J.M., Garcia-Garcia D., Sánchez-Nacher L., Fenollar O., Balart R., The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends, *Carbohydr. Polym.*, 147, 60–68 (2016).
- [8] Arrieta M.P., García-García D., Ferri J.M., Aldas Carrasco M., Balart R., López Martínez J., Polihidroxibutirato: un termoplástico biobasado y biodegradable con interés industrial, *Rev. Plásticos Mod.*, 113:723, 11–16 (2017).
- [9] Arrieta M.P., López J., Hernández A., Rayón E., Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications, *Eur. Polym. J.*, 50, 255–270 (2014).
- [10] Arrieta M.P., Samper M.D., López J., Jiménez A., Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging, *J. Polym. Environ.*, 22:4, 460–470 (2014).
- [11] Picardo Nieto A., Pinillos Herrero F., La resinación en España y en el mundo en 2013: Situación y perspectivas, *Libr. Actas del II Simp. Int. Resinas Nat.*, 1:1, 30–53 (2013).
- [12] Arrieta M.P., Samper M.D., Jiménez-López M., Aldas M., López J., Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC, *Ind. Crops Prod.*, 99, 196–204 (2017).
- [13] López Martínez J., Arrieta M.P., Viabilidad de la utilización de derivados de la resina de pino como componentes de materiales plásticos, *Libr. Actas del II Simp. Int. Resinas Nat.*, 1:1, 206–210 (2013).
- [14] United Resins, “Resin Markets.” [Online]. Available: <https://unitedresins.com/resin-markets/?nav=adhesives>. [Accessed: 05-Jun-2017].

Métodos para la estimación de la superficie específica en productos granulares

A. Nadal-Gisbert⁽¹⁾, V. Esquerdo-Lloret⁽¹⁾, P. Micó⁽²⁾, M. Boix⁽³⁾

(1) Departament d'Enginyeria Mecànica i Materials

(2) Departament d'Informàtica de Sistemes i Computador

*(3) Departament de Matemàtica Aplicada
Universitat Politècnica de València - Campus d'Alcoi
e-mail: anadal@mcm.upv.es*

RESUMEN

Los materiales industriales disponen de porosidad interna. Es uno de los parámetros que caracterizan la estructura interna de un material, lo que favorece su capacidad para la succión de compuestos líquidos, densidad del producto final, resistencia mecánica, absorción acústica y/o térmica entre otras. Por otro lado, la tortuosidad y el área interna expuesta al flujo dependen hasta cierto punto de la porosidad. En este artículo se describen diversas técnicas teóricas y experimentales para estimar numéricamente el área interior específica de un material. Una de sus aplicaciones posibles es la generación de modelos de adhesión.

INTRODUCCIÓN

Existen diferentes métodos para la determinación de la superficie específica, los hay teóricos y experimentales. Entre los teóricos existe el modelo de esferas rígidas, entre los experimentales encontramos aquellos que están relacionados con parámetros de porosidad y tortuosidad de un sólido y como no los métodos experimentales de análisis de imagen. El método más sencillo a nuestro alcance es el modelo de esferas rígidas y las consideraciones sobre el factor de empaquetamiento, recurriendo al modelo clásico de estructuras cristalinas [1].

Nuestra experiencia en elaboración de materiales para absorción acústica nos indica que la porosidad [2] es un parámetro que pueden tomarse como punto de partida para la elaboración de un modelo de adhesión. La porosidad ϕ 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 .

$$\phi = \frac{V_a}{V_T} = \frac{V_a}{V_a + V_e} \quad (1)$$

Sin embargo, las prestaciones de absorción de un material poroso se basan en el área interna expuesta en contacto directo con el fluido en que está inmerso. En este sentido, la medición de esta superficie no resulta sencilla ya que no se puede acceder a la red porosa interna y el empleo de técnicas intrusivas con gases tan solo proporcionan información del volumen interno y con cierto error: huecos interpartículas no cubiertos por el gas, aire atrapado en conductos cerrados, entre otros. Por ello, se requieren otras técnicas que proporcionen información sobre este parámetro y que puedan ser

aplicadas de un modo más sencillo y rápido, a la vez que no requiere equipamiento caro, o inaccesible para los grupos de investigación. Se propone la aplicación de diversas metodologías como son: 1) modelos matemáticos basados en esferas simples bidimensionales y tridimensionales, 2) ensayos experimentales y 3) técnicas de análisis de visión por computador VxC [3] y tratamiento de imagen con software.

MÉTODOS

Modelo matemático de esferas rígidas

Supongamos un modelo de esferas rígidas ordenado en una estructura compacta como la indicada en la figura 1.

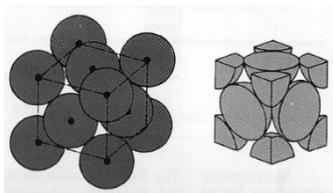


Figura 1. Modelo de esferas rígidas

Si se observa la imagen se comprueba que en un volumen determinado V (a^3) siendo a la distancia basal entre dos esferas, existen 4 esferas en el interior del cubo, es evidente que podemos plantear el volumen ocupado por los huecos y el volumen total, para plantear el volumen para ocupar por el adhesivo. r = radio de la esfera, V_a volumen de aire (no ocupado), V_T Volumen total, \emptyset porosidad, V_e (volumen de la esfera) = $(4/3)\pi r^3$ y $a=8^{1/2}r$, se llega fácilmente a la conclusión que en este modelo de esferas rígidas:

$$\emptyset \approx 0.26$$

Ensayo experimental

Los estudios geofísicos sugieren que en muchos materiales granulares el tamaño medio de poro y su desviación típica son parámetros importantes en la caracterización de materiales porosos. La desviación típica del tamaño de poro σ representa la dispersión del tamaño de poro respecto del tamaño medio y es un indicador de la distribución de los poros. La desviación estándar se puede determinar mediante un ajuste teórico de distribución del tamaño de poro obtenida a partir del método de succión de agua propuesto por Leclair et al. [4], mediante la integración de la función de densidad log-normal con la siguiente función de densidad de probabilidad:

$$FDP(\varphi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\left[\frac{(\varphi - \langle\varphi\rangle)^2}{2\sigma^2}\right]} \quad (2)$$

siendo s el tamaño de poro en unidades estándar obtenidas a partir del ensayo experimental. φ y el valor medio $\langle\varphi\rangle$ están definidos con las expresiones

$$\varphi = -\log_2 s \quad (3)$$

$$\langle\varphi\rangle = -\log_2 \langle s \rangle \quad (4)$$

El método experimental consiste en determinar la cantidad de agua extraída del interior de una muestra porosa para distintas presiones hidráulicas. Los niveles de presión se

determinan variando la altura H entre la cara superior de la muestra y el extremo de salida del conducto de evacuación mediante la expresión de mecánica de fluidos, con ρ_a la densidad del agua

$$P = \rho_a g H \quad (5)$$

Técnicas de análisis de visión por computador VxC

Aunque las técnicas de modelado bidimensional para el caracterizado de materiales agregados han estado siempre presentes en la literatura, el error introducido por la destrucción de los nódulos al tratar de obtener muestras significativas ha hecho que, normalmente, los resultados obtenidos no sean los más adecuados [5]. En cambio, EL estado actual de la tecnología permite que, mediante la aplicación de técnicas de VxC no intrusivas se puedan resolver en muchos de los casos los problemas de la alteración del material durante el proceso de adquisición de las muestras. La propuesta de utilizar técnicas no intrusivas de VxC para la estimación de la superficie específica en productos granulares resolvería el problema anteriormente planteado, además de resultar en un proceso experimental mucho más ajustado en el tiempo.

De manera genérica, todo procedimiento de análisis de VxC cuenta con una serie de etapas. Si particularizamos este esquema para el problema del cálculo de la superficie específica, el diagrama de etapas resulta como sigue. Figura 2.

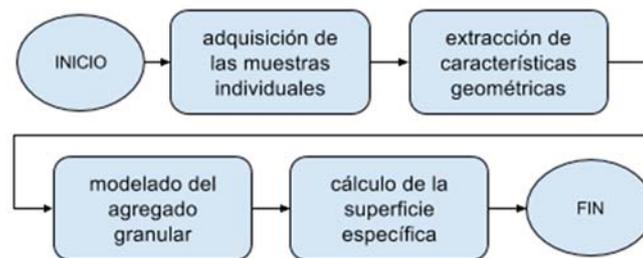


Figura 2. Diagrama de etapas propuesto para la estimación de la superficie específica de un producto granular mediante técnicas no intrusivas de VxC

Atendiendo al diagrama propuesto, en una técnica de análisis de VxC resulta de vital importancia el trabajo realizado durante la fase de adquisición de las muestras. En ésta se obtiene una representación software de la superficie del objeto de estudio, a partir de la cual se infieren los parámetros objetivo (en este caso el de la superficie específica). Dependiendo del equipamiento utilizado para la obtención de las muestras podremos hablar de uno u otro método pero todos ellos presentan como denominador común la característica de que no modifican o destruyen el producto durante el procedimiento de adquisición. Una vez adquirida la muestra, se procede a la etapa de extracción de características (en nuestro caso, geométricas). Esta etapa consiste en la programación y utilización de algoritmos de VxC para el preprocesado de la imagen (eliminación de ruido, suavizado y detección de bordes) y la segmentación de los componentes individuales (gránulos) identificados en la superficie del producto. En esta etapa incluimos también el modelado estadístico de la superficie, a partir de las características geométricas extraídas de los individuos identificados en la segmentación. En la literatura existe excelente software gratuito que permite realizar de manera bastante sencilla todo este tipo de procesamiento como, por ejemplo, ImageJ [6]. En la siguiente etapa se procede al cálculo de un modelo matemático basado en un volumen tridimensional que se aproxime al de los gránulos de la superficie (esferas, elipsoides...) y que mejor se ajuste a los parámetros estadísticos de la distribución de los individuos obtenida en el paso anterior. Finalmente, y una vez obtenido el modelo software 3D de la superficie del

producto, se pasaría a su cálculo efectivo. Una vez descrito el procedimiento genérico para el cálculo de la superficie específica de un producto granular mediante técnicas no intrusivas de VxC procedemos a la clasificación de estos métodos a la vista del equipamiento utilizado en la etapa de adquisición de las muestras, donde distinguimos procedimientos de adquisición bidimensional (2D) y tridimensional (3D).

CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE DESARROLLO

Los métodos que miden porosidad nos permiten en el caso de plantear un modelo de adhesión, aproximarnos al caso de volumen a ocupar y proporción de volúmenes a ocupar, en el método de Leclair, el tamaño medio de poro y su desviación estándar nos permite plantear un modelo si suponemos los poros de naturaleza esférica, y este planteamiento nos mantiene fuera de la naturaleza de los productos triturados, cuyo poro no es de esta naturaleza. La adhesión es un fenómeno de superficie y no de volumen, pero si es un proceso ligado a la relación S/V (Superficie / Volumen), dado que el adhesivo debe recubrir una superficie determinada dentro de un volumen de sólido. Si empleamos el modelo de esferas rígidas se comprueba fácilmente que la relación S (superficie), V Volumen es:

$$\left(\frac{S}{V}\right) \approx \left(\frac{2.22}{r}\right)$$

Evidentemente el adhesivo forma una película cuyo espesor depende de los efectos de interfase relacionados con la naturaleza del sustrato y del adhesivo ligados a los conceptos de tensión y energía superficial. Las hojas técnicas de los adhesivos suministran valores como densidad y viscosidad cinemática. Mediciones de valores como tensión superficial son difíciles de medir y necesitan equipos sofisticados. Un modelo matemático que nos permitiese relacionar, la superficie específica de contacto, sin recurrir a medidas costosas (medidas de tensión superficial o picnometrías) sería un modelo sencillo y de bajo coste para las empresas del sector. Cuyos parámetros partiesen en el caso de adhesión de polvos, de un tamizado o bien de procesos de análisis imagen sencillos y los datos de densidad y viscosidad cinemática. La densidad como propiedad ligada al espesor de película y la viscosidad cinemática relacionada con los procesos de mezclado y eficiencia en el recubrimiento de la partícula. 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 los materiales caracterizados en laboratorio.

REFERENCIAS

- [1] Smith W.F., Principles of materials science and engineering. McGraw Hill, New York (1990)
- [2] Carbajo J., Esquerdo T. V., Ramis J., Nadal A., Denia F. D., Mater. Construcc. 65:320, 1-11 (2015)
- [3] Martin W., Putman B., Kaye N. Constr. Build. Mather. 48, 210-217 (2013)
- [4] Leclair P., Swift M., Horoshenkov K., J. Appl. Phys. 84:12, 6886-6890 (1998)
- [5] Rasband W.S., U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <https://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2016
- [6] Martin W.D., Putman B.J., Kaye N.B., Constr. Build. Mather, 48, 210-217 (2013)

Pigmentos rojos a partir de cianobacteria *Synechococcus sp.*: caracterización y aplicación en tintura de algodón

S. Moldovan⁽¹⁾, M. Ferrandiz⁽¹⁾, M^a. A. Bonet⁽²⁾

(1) Instituto Tecnológico Textil (AITEX), Plaza Emilio Sala, nº 1, 03801, Alcoy (Alicante)

e-mail: smoldovan@aitex.es

(2) Universitat Politècnica de València, Escuela Politécnica Superior de Alcoy Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n 03801 Alcoy

RESUMEN

Las algas representan una fuente importante de compuestos activos, adecuados para aplicaciones en varias industrias como cosmética, alimentaria, farmacéutica, textil; sometiéndolas, de esta manera, al concepto de sostenibilidad y protección medioambiental. Las cianobacterias (*Synechococcus sp.*) contienen un compuesto de máximo interés como es el colorante natural rojo, llamado ficoeritrina. En este estudio se realiza la caracterización térmica y espectrofotométrica de la ficoeritrina extraída de la microalga mencionada y se demuestra su aplicación en la tintura de algodón.

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental provocada por la industria textil se justifica por el uso de más de 7 x 10⁵ toneladas de tintes sintéticos utilizados a nivel global, clasificados en aproximadamente 10.000 tipos de colorantes y pigmentos [1]. 200.000 toneladas de dichos tintes sintéticos son vertidos anualmente originando el incumplimiento de los límites impuestos por la legislación en vigor [2]. Debido a los motivos mencionados anteriormente y a la acelerada escasez de fuentes naturales [3], en los últimos años ha surgido una nueva tendencia en la identificación y aislamiento de nuevos compuestos bioactivos procedentes de algas marinas, como los metabolitos, con beneficios medicinales y diferentes funciones biológicas demostradas [4] [5] [6].

Los principales colorantes encontrados en las algas son representados por las clorofilas, carotenoides y ficobiliproteínas [7]. Los colorantes rojos se encuentran en el grupo de las ficobiliproteínas y son representados por las ficoeritrinas, caracterizadas por una estructura molecular de tetrapirrol, con función en la fotocaptación [8]. Para su aplicación industrial, es necesaria la extracción y purificación de pigmento, mediante métodos físicos y químicos, como: ultrasónicos, enzimáticos, ciclos de congelación-descongelación [9].

Uno de los mayores inconvenientes de las ficoeritrinas, y ficobiliproteínas, en general, es su sensibilidad a altas temperaturas [10]. Por este motivo, la presente investigación se centra en la caracterización térmica y espectrofotométrica de las ficoeritrinas extraídas de una cianobacteria con pigmento rojo dominante, *Synechococcus sp.* mediante mediciones de gravimetría térmica y análisis espectrofotométrico UV. El objetivo de este trabajo fue la caracterización de ficoeritrina procedente de microalgas a fin de determinar la posibilidad de su aplicación en la industria textil, para la tintura de algodón, como una fuente sostenible nueva y renovable de colorantes naturales.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Cultivo y obtención de pigmentos

La cianobacteria (microalga) *Synechococcus sp.*, puede vivir en células ovaladas, cilíndricas, racimos irregulares, picoplancton o poblando hábitats marinos o salobres [11]. Fue suministrada por el Banco Español de Algas (BEA) y obtenida mediante el cultivo a nivel de laboratorio en frascos de 5L en un medio enriquecido. La biomasa de algas fresca fue empleada para la extracción del pigmento mediante ciclos de congelación (-20°C)-descongelación (+4°C) y concentrada mediante métodos de centrifugación. Los extractos fueron obtenidos con agua destilada, a pH=7 y fueron estabilizados con 20% de sulfato de amonio (en función de la cantidad de biomasa) (Sigma Aldrich, España).

Análisis cuantitativo de ficobiliproteínas

Debido a que el extracto acuoso obtenido contiene la mezcla de las tres ficobiliproteínas existentes con una concentración mayoritaria de ficoeritrinas el análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV (UV spectrophotometer, Thermoscientific Evolution 60S). Para determinar la concentración de la ficoeritrina (FE) según la ecuación establecida por Bennet y Bogorad (1973) [12], se midió su máxima absorbancia a 562 nm:

$$APC = \frac{A_{562} - 0.208 (A_{615})}{5.09} \text{ mg mL}^{-1} \quad (1)$$

$$PC = \frac{A_{615} - 0.474 (A_{652})}{5.34} \text{ mg mL}^{-1} \quad (2)$$

$$PE = \frac{A_{562} - 2.41PC - 0.849 APC}{9.62} \text{ mg mL}^{-1} \quad (3)$$

Comportamiento térmico

El estudio de estabilidad térmica se realizó mediante el análisis Termogravimétrico (TGA) Mettler-Toledo TGA/SDTA 851, (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland) con los siguientes parámetros de ensayo: 5-10 mg muestra (pigmento seco), T= 25°C hasta 850°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Proceso de tintura y caracterización de tejidos

El proceso de tintura a nivel de laboratorio simula un proceso industrial de tintura por agotamiento, con las siguientes características del baño de tintura: concentración ficoeritrina 2% s.p.f., relación del baño 1/40. El tejido de algodón (Intexter UPC, España) fue sumergido en una máquina de tintura de laboratorio (Ugolini Redkrome, Italia) a T^a= 65°C durante una hora.

Caracterización de tejidos

Las solidez a lavado y frote fueron determinadas según las normas europeas en vigor, detalladas en la siguiente tabla:

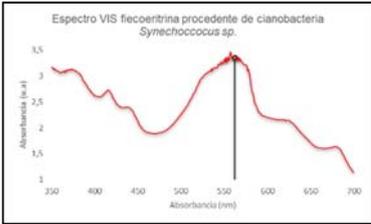
Tabla 1. Ensayos de caracterización de tejidos tintados con colorantes naturales

Solidez	Norma	Proceso	Parámetros del proceso
Lavado	UNE-EN ISO 105-C06:2010	Muestras de 10x4 cm se ensayan mediante Gyrowash (James Heal, Inglaterra) en un frasco con 10 bolas de hierro	T=25°C t=45 min detergente= 0,6 g agua= 150 ml
Frote en seco y en húmedo	UNE-EN ISO 105-X12:2003	Muestras de 15x5 cm se ensayan mediante Crockmeter (Atlas, España). En húmedo se realiza un pretratamiento de impregnación hasta 95-100%	T=20°C F=9N En seco: 1 ciclo/seg En húmedo: 1 ciclo/seg

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La cuantificación del proceso de extracción de ficoeritrina con adicción de 20% sulfato de amonio como estabilizador, se detalla en la siguiente tabla, junto con el espectro de la disolución extracto obtenido y la imagen microscópica de *Synechococcus sp.*

Tabla 2. Calculo concentración extracto ficoeritrina (izquierda), espectro VIS del extracto (medio) e imagen microscópica de *Synechococcus sp.* [13] (derecha)

<i>Synechococcus sp.</i>			
A280	2,6465		
A562	3,3595		
A615	0,9656		
A652	0,6644		
PE (mg/ml)	0,1949		

De todos los pigmentos contenidos de cianobacteria *Synechococcus sp.*, la mayor concentración obtenida corresponde a la ficoeritrina con 0,1949 mg/ml en la disolución-extracto. El espectro del pigmento principal se muestra también en el espectro visible del extracto, Con el pico de máxima absorbancia a 562nm, específica para colorantes naturales rojos.

La caracterización de la estabilidad térmica revela una temperatura máxima de empleo de 97,7°C, lo que significa que al superar esta temperatura el proceso de degradación de la proteína-pigmento empieza y no es recomendable su sujeción a aplicaciones que superan dicha temperatura.

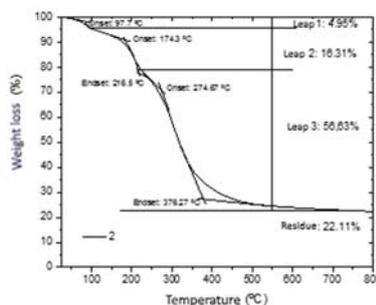


Figura 1. Grafica termogravimétrica del pigmento seco extraído de cianobacteria *Synechococcus sp.*

El proceso de tintura por agotamiento genera un tejido rojo de color claro debido a la cantidad de pigmento añadido en el proceso, sin embargo, posee características aceptables desde el punto de vista de solidez al frote y lavado, comparables con los colorantes naturales procedentes de otras fuentes empleados al día de hoy. El comportamiento al lavado y frote, analizado con la escala de grises, se caracteriza como bueno-excelente, como se puede ver en la siguiente tabla.

Tabla 3. Caracterización solidez lavado y frote tejido tintado (izquierda) y el tejido tintado con ficoeritrina (derecha)

Cambio de color	Solidez al lavado						Solidez al frote		Tejido tintado
	Manchas						Mancha en humedo	Mancha en seco	
	Lana	Acrilica	Poliester	Poliamida	Algodon	Acetato			
3-4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	

CONCLUSIONES

Los valores de concentración de ficoeritrina, procedente de una cianobacteria, obtenidos tras una simple extracción mecánica son aceptables para la industria textil con aplicación en tintura de algodón.

La caracterización del comportamiento térmico refleja una temperatura máxima de trabajo máxima de 97°C, condición aceptable para el proceso de tintura, en la cual se aplican solo 65°C.

Los ensayos de solidez al lavado y al frote del tejido de algodón tintado con ficoeritrina, muestran un comportamiento *bueno-excelente* (según la escala de grises) frente a agentes externos de degradación.

Todos los resultados obtenidos en esta investigación demuestran la aplicabilidad del colorante rojo, ficoeritrina, procedente de cianobacteria *Synechococcus sp.* en procesos de tintura de algodón.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al proyecto de investigación europeo SEACOLORS[®] (Demonstration of new natural dyes from algae as substitution of synthetic dyes actually used by textile industries) [ENV/ES/000445] en el programa LIFE 2013 "Environment Policy and Governance project application". Investigación continuada mediante el proyecto "GREENCOLOR" (Estudio de aplicación de colorantes naturales en procesos de tintura y estampación en la industria textil) en la convocatoria local, Valenciana IVACE 2017.

REFERENCIAS

- [1] Zollinger H., Color Chemistry. 92-102 (1987).
- [2] O'neil. C., Hawkes F.R., Hawkes D.I., Lourenço N.D., Pinheiro H.M., Delée W., J. Chem. Technol. Biotechnol., 11:74, 1009-1018 (1999).
- [3] Drumond Chequer F.M., Rodrigues de Oliveira G.A., Anastacia Ferraz E.R., Cardoso J.C., Boldrin Zanon M.V., Palmina de Oliveira D., Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, 978-953-51-0892-4 (2013).
- [4] Sekar S., Chandromohan M., J. Appl. Phycol., 20, 113-136 (2008).
- [5] Borowitzka M.A., J. Appl. Phycol, 7, 3-15 (1995).
- [6] Duffose L., Galaup P., Yarnon A. et al., Trends in food science technology, 16, 389-406 (2005).
- [7] Pangestutti R., Kim S., Journal of functional foods, 3, 255-266 (2001).
- [8] Glazer A.N., J. Appl. Phycol, 6, 105-112 (1994).
- [9] Lone J., Lene D.S., Karsten O. et al., Eur. Food Res. Technol., 220:3-4, 261-266 (2005).
- [10] Patel A., Pawar R., Mishra S., Sonawane S., Ghosh P.K., Indian J. Biochem. Biophys., 41, 254-257 (2004).
- [11] Cronberg G., Carpenter E.J., Carmichael W.W., Manual of harmful marine microalgae., 523-562, 92-3-103948-2 (2003)
- [12] Benner A., Bogorad L., J. Cell Biol., 58:2, 419-435 (1973).
- [13] Biomimicry institute, <https://asknature.org/strategy/bacterial-enzymes-produce-hydrocarbons/#.WT6UjmjygdV> (2016)

I+D de turbantes a partir de textiles funcionalizados para la protección y cuidado de la piel

I. Hidalgo, M. Bonet-Aracil, E. Bou-Belda, J. Gisbert-Payá

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

Este estudio se centra en diseño y desarrollo de un tejido de algodón para turbantes que ofrezca protección ultravioleta al usuario, para ello se utilizan colorantes, mordentes y pasta de estampación naturales. Como colorantes naturales se utilizaron té de distinta tipología, verde, negro y rojo. Se evalúa el valor UPF (factor de protección ultravioleta) de las muestras tintadas, estudiando la influencia de utilizar quitosano como mordiente previamente a la tintura. Se selecciona la muestra tintada que mejores resultados obtiene para el desarrollo del turbante y posteriormente se estampan con motivos étnicos usando pigmentos naturales consiguiendo así un producto totalmente natural.

INTRODUCCIÓN

Desde hace unos años se está implantando un nuevo modelo de vida más saludable y respetuoso con el medio ambiente, dejando de lado productos con componentes químicos.

Por este motivo ahora en la industrial textil es más frecuente utilizar colorantes naturales, que además según como afirman algunos estudios muchos de los colorantes sintéticos son nocivos para el medio ambiente e incluso causan reacciones alérgicas a los usuarios [1-5]. Por contra, con este tipo de colorantes no se consigue una intensidad alta, se obtienen colores suaves e incluso neutros, necesitando así otros productos para intensificar el color. La solución es el uso de mordientes previo o durante la tintura. La mayor parte de mordientes de sales metálicas contienen Fe, Al y Sn entre otros metales. Estos ayudan a reforzar la solidez de color aunque perjudican al medio ambiente [6]. Como alternativa se utilizan mordientes biodegradables como el quitosano, es un polisacárido natural, biodegradable y no tóxico que se obtiene principalmente de la parte externa de crustáceos tales como cangrejos y camarones. Una de las propiedades clave del quitosano es el de ser una molécula catiónica [9] lo que le confiere capacidad para tener afinidad con ciertas fibras textiles y compuestos.

En este estudio se comparan las tinturas realizadas en un tejido de algodón a partir de extractos de té (rojo, verde y negro) empleando el quitosano como mordente. Se tiene como objetivo no sólo aportar color al textil, sino también aportar protección a la radiación ultravioleta, para determinar el valor se realiza el cálculo de UPF. Por último, para aportar diseño al artículo se ha realizado la estampación de los turbantes con pigmentos naturales como la cúrcuma y el curry, también con pigmentos minerales como el rojo Al-4R-1114 y el rojo Al-1108p.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales y método experimental

Para la realización del estudio se ha utilizado un tejido de algodón 100% blanqueado con un gramaje de 110 g/m² y ligamento de tafetán.

El proceso de tintura se realiza mediante el extracto de tres tipos de tés: rojo, verde y negro y como mordiente se ha incorporado quitosano de peso molecular medio (suministrado por Aldrich), que para su preparación ha sido necesario el uso de ácido acético glacial (98% de riqueza).

Finalmente, para el proceso de estampación se hacen extracciones de cúrcuma, curry y dos pigmentos minerales, el rojo Al-4R-1114 y el rojo Al-1108p, ambos suministrados por Irisem Chemical Coach. Para aportar viscosidad a la pasta de estampación se utiliza el espesante Lutexal, suministrado por Basf.

Preparación extractos

El método de extracción se realiza por infusión o ebullición: se prepara un baño de agua con 10 g/L de té y se mantiene a 90-100°C durante 2 horas. Pasado ese tiempo se deja enfriar y se filtra para separar los posos de la disolución.

Pre-tratamiento del tejido

Previamente a realizar la tintura el tejido es tratado con una disolución de quitosano de 5 g/L. El tratamiento se realiza por impregnación empleando un fulard vertical de laboratorio, obteniendo un pick-up de 75%. Las muestras tratadas son secadas a 60°C y termofijadas a 140°C durante 3 minutos.

Proceso de tintura

Con el fin de poder evaluar la influencia de tratamiento con el biomordiente las muestras, tratadas previamente con quitosano y sin tratar, se tintan por agotamiento siguiendo la relación de baño 1/40 añadiendo un 50 % de extracto de té. El proceso de tintura se lleva a cabo a 90-95°C durante 1 hora.

Medición del factor UPF

Para la determinación del UPF se sigue el método descrito por Campos J. et al. donde se utiliza una lámpara UV, un detector digital de radiación UV y una caja opaca. Esta lámpara UV irradia a 312 y 365 nm, las cuales corresponden a las radiaciones UVB y UVA respectivamente.

Proceso estampación

Para obtener la pasta de estampación se utiliza 30 g/kg de y 3 ml amoniaco, las concentraciones empleadas para cada uno de los colorantes/pigmentos, con las que se obtienen distintos tonos, se describen a continuación:

Para realizar los estampados étnicos se han seleccionado los siguientes colores:

- Amarillo 1: 0,5 g de cúrcuma
- Amarillo 2: 1 g de curry
- Rojo intenso: 0,5 AL-4R-1114
- Rojo burgundy: 0,5 g rojo AL-1108p
- Naranja: 2 gr de curry+0,1 g rojo AL-4R-1114

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras tintadas obtienen tonos de color pastel, siendo las muestras pretratadas con quitosano y tintadas con la extracción a ebullición de té rojo los que mayor color ofrecen, tal y como se puede observar en la Figura 1.



Figura 1. Imágenes de las muestras tintadas con distintos té, con y sin pretratamiento con quitosano.

La concentración de colorante utilizada es baja para poder conseguir un tono pastel utilizado de fondo del tejido para la estampación. Con tal de conocer el factor UV de las muestras tintadas las muestras son analizadas reflejando los resultados mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Cálculos del nivel de UPF de un tejido de algodón tintado con extractos de té

	Tejido sin tinar	QUITOSANO			SIN QUITOSANO		
		té rojo	té verde	té negro	té rojo	té verde	té negro
UPF	0,7231	2459,66	46,3432	353,97	74,7580	2,6179	21,9576

Los resultados muestran, que a pesar de emplear bajas concentraciones de colorante para no obtener colores intensos de fondo de tejido, el té rojo aporta una protección UV excelente, siendo mayor al utilizar quitosano como mordiente.

Por otro lado, la estampación natural refleja muy buenos resultados ya que se consiguen los tonos esperados que le dan el toque étnico al diseño de los turbantes, en la Figura 2 se aprecia el tejido con los estampados de todos los pigmentos usados.



Figura 2. Estampado étnico realizado con pigmentos naturales y

CONCLUSIONES

En este trabajo se concluye la eficacia del quitosano empleado como mordiente para obtener una mayor intensidad de color y un mayor factor ultravioleta en las muestras tratadas con té. También la tipología de té empleada como colorante natural en la tintura de tejidos de algodón tiene un efecto sobre el color obtenido y el factor UPF resultante, siendo la muestra tintada con té rojo la que mejor resultados muestra, siendo por tanto seleccionada para utilizarla en la tintura del turbante a diseñar. Como resultado final, se consigue un diseño étnico del turbante gracias a la estampación con colorantes naturales realizada con la que se obtienen una amplia variedad de tonos.

REFERENCIAS

- [1] Deo, HT., Desai, B.K. Coloration Technology, 115-7, 224-227 (1999) DOI: 10.1111/j.1478-4408.1999.tb00360.x
- [2] Samanta, AK., Agarwal, P. 2009, 34, 384-399 (2009) DOI: 10.1111/j.1478-4408.1999.tb00360.x
- [3] Kasiri, MB., Aleboyeh, H.; Aleboyeh, A., Applied Catalysis B: Environmental, 84-1, (2008) 9-15. doi:10.1016/j.apcatb.2008.02.024
- [4] Samanta, AK., Konar, A., Natural dyes, vol. 3, p. 29-56 (2011).
- [5] Dawson, TL. "Biosynthesis and synthesis of natural colours". Coloration Technology, 125-2, 61-73 (2009) DOI: 10.1111/j.1478-4408.2009.00177.x
- [6] Vankar, PS., Shanker, R., Verma, A.. "Enzymatic natural dyeing of cotton and silk fabrics without metal mordants". Journal of Cleaner Production, 15-15, 1441-1450 (2007) doi:10.1016/j.jclepro.2006.05.004.

Influencia de la emulsificación con ultrasonidos en la preparación de microcápsulas de aceite esencial de naranja

W. Soares-Rossi^(1,2), M. Bonet-Aracil⁽¹⁾, E. Bou-Belda⁽¹⁾, J. Gisbert-Payá⁽¹⁾,
L. Roldo⁽³⁾, W. Kindlein-Júnior^(2,3)

(1) Programa de Doctorado en Ingeniería Textil, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante), e-mail:wsrossi@gmail.com

(2) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (Rio Grande do Sul, Brasil)

(3) Programa de Pós-Graduação em Design, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Porto Alegre, (Rio Grande do Sul, Brasil)

RESUMEN

En este trabajo, exploramos la utilización de ultrasonido y agitador mecánico en la preparación de emulsificación para producción de microcápsulas de membrana polimérica de melamina-formaldehído y núcleo de aceite esencial de naranja, obtenidas por medio de polimerización interfacial. Las microcápsulas resultantes fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido y las diferencias en las morfologías de las microcápsulas fueron observadas de acuerdo con el tipo de la preparación de la emulsión utilizada. Como resultado a este estudio se obtuvo que la utilización del ultrasonido para la obtención de microcápsulas es más eficiente en cuanto a la formación de microcápsulas.

INTRODUCCIÓN

Los aceites esenciales son compuestos orgánicos que son producidos naturalmente a partir de varias partes de diversas plantas aromáticas, son compuestos naturales volátiles, caracterizados por un fuerte olor [1,2] y han sido ampliamente empleados en la sociedad moderna debido a su diversidad de bioactividad (actividad biocida y potencial antioxidante) [3,4,5], así como por la fuerte demanda de ingredientes naturales puros en muchos campos [6]. El aceite esencial de naranja (*citrus sinensis*) es un aceite cítrico, y al igual que todos los demás de esta naturaleza, contiene una variedad extremadamente amplia de compuestos [7]. El componente principal del aceite de naranja, es el limoneno, de modo que las propiedades químicas, físicas y biológicas de este compuesto afectan significativamente las propiedades del aceite, de manera que su efecto biocida se atribuye al limoneno [8]. Así, se encontraron investigaciones que presentan aplicaciones del aceite con propiedades antifúngicas [8,9] e insecticidas [10]. Las propiedades sensoriales se han asociado con el control de la ansiedad y la relajación [11,12], para aliviar náuseas o para la relajación en pacientes en tratamiento de cáncer [13] y aliviar el dolor crónico [14].

Sin embargo, el uso directo de aceites esenciales está limitado debido a su alta tasa volátil [2]. Por eso, el encapsulado con cáscara polimérica por medio de la tecnología de microencapsulación puede auxiliar en la aplicación, siendo un método económicamente viable, rápido y eficaz, y que deja residuos mínimos [2, 4]. Por la microencapsulación, la tasa volátil de los aceites se reduce y controla, además, los aceites esenciales están protegidos de la luz, el aire y el calor [2]. En la industria textil

para revestimiento de tejido se utilizan polímeros de alta resistencia para evitar que la cápsula se rompa durante el proceso de recubrimiento [2]. Muchos métodos están siendo utilizados para la preparación de microcápsulas de membrana polimérica, como la polimerización interfacial [2], método ampliamente utilizado que permite la fabricación de microcápsulas a partir de dos líquidos inmiscibles (emulsión aceite/agua) por la formación de paredes gruesas de polímero en torno a gotas de líquido en que la polimerización ocurre en la interfase [2].

Debido a la inestabilidad y volatilidad de los aceites esenciales, la producción de microcápsulas de membrana polimérica debe ser mejorada, para que puedan ser aplicadas con eficiencia para la funcionalización de textiles con propiedades biocidas y aromáticas propiedades aportadas por el aceite esencial de naranja. Por eso, es importante la búsqueda de un método eficiente para los avances de las investigaciones en el área, pues, los ingredientes activos de fragancia muchas veces pierden su actividad inmediatamente al ser almacenados o durante el uso, en ese sentido, aislar esa sustancia en el interior de las microcápsulas posibilita un ambiente controlado y de entrega persistente de estos ingredientes activos.

Este estudio explora la utilización de ultrasonido y agitador mecánico en la preparación de la emulsión para la sintetización de microcápsulas de membrana polimérica de melamina-formaldehído (MF) y núcleo de aceite esencial de naranja obtenidas por medio de polimerización interfacial. Con tal de caracterizar las microcápsulas resultantes, éstas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM, sigla del inglés, Scanning Electron Microscope) y las diferencias observadas en cuanto morfología de las microcápsulas fueron estudiadas para entender la influencia de los equipos en la preparación de la emulsión.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Aceite de esencial naranja (*citrus sinensis*), surfactante Tween 20, MF, adquiridos de Sigma-Aldrich®.

Métodos

Las microcápsulas fueron sintetizadas por el método de polimerización interfacial. Se prepararon dos emulsiones: Emulsión (1): con ultrasonidos (Cole-Parmer Modelo CV33) y la Emulsión de (2) con un agitador mecánico (Fisatron 713D).

Para la preparación de las emulsiones, fue colocado en un becker: agua destilada y surfactante. La mezcla se agitó en un agitador mecánico. Después de la agitación, el aceite esencial de naranja (*citrus sinensis*) fue agregado. En la Emulsión (1) fue llevado a ultrasonido y en la Emulsión (2) se mantuvo en un agitador mecánico. El pH se ajustó utilizando una solución de ácido acético. La emulsión fue reservada. El pre-polímero fue preparado en otro becker conteniendo agua destilada y formaldehído, luego se utilizó un agitador magnético (TE-085), con una agitación suave y se añadió la melamina. El pH se ha ajustado. El pre-polímero fue reservado. Para la preparación de las microcápsulas, un becker conteniendo la emulsión fue colocado en una placa con calentamiento y sometido a un agitador mecánico. Durante la agitación, el pre-polímero se añadió en la emulsión. Después de la adición el pre-polímero fue mantenido bajo agitación, al final, el pH fue ajustado. Después de la agitación, las microcápsulas fueron filtradas. Variaciones se hicieron en las proporciones de las cantidades (agua,

surfactante y aceite) de la Emulsión (1) para la Emulsión (2) para tratar de obtener una mayor cantidad de microcápsulas y de encontrar una mejor eficiencia en la microencapsulación. Las microcápsulas obtenidas fueron analizadas por SEM con tal de observar las posibles diferencias morfológicas obtenidas según el sistema de obtención de la emulsión, ultrasonido y de agitador mecánico. Se utilizó el SEM FEI modelo Phenom (Fei, Oregon, Estados Unidos) para la caracterización de las muestras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1A, Emulsión (1) se observa que el ultrasonido obtiene una emulsión estable ya que se observa una buena formación de las microcápsulas, observando microcápsulas con morfología regular. En la Figura 1B, Emulsión (2), se observa, en las imágenes de SEM de las microcápsulas de aceite esencial de naranja, que con la utilización de agitador mecánico no se obtuvo una buena formación de microcápsulas, ya que se obtuvo la formación de microcápsulas irregulares, con tamaño pequeño y algunas de ellas presentan orificios o zonas abiertas y presentando algunos poros, que pueden venir de la formación de espuma presente en la Emulsión (2). De este modo, podemos observar que la utilización del agitador mecánico y del ultrasonido influenciaron directamente en las características morfológicas de las microcápsulas, de acuerdo con las imágenes obtenidas por SEM (Figura 1).

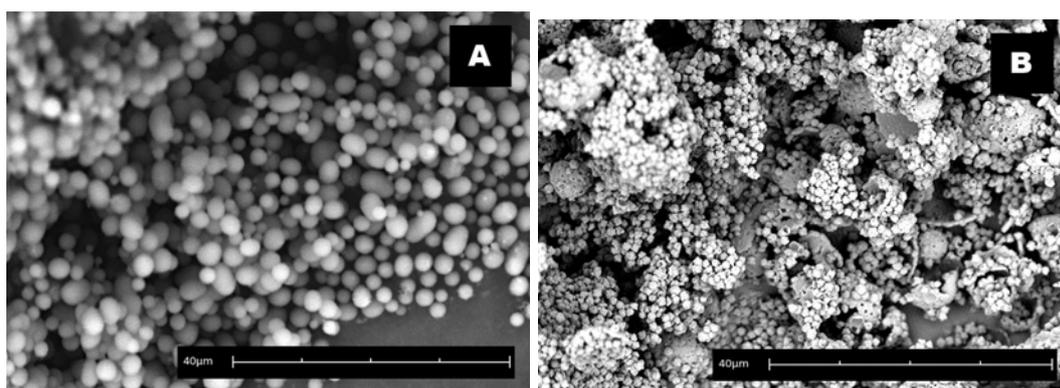


Figura 1. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de las microcápsulas de aceite esencial de naranja: (A) la emulsión (1) y la emulsión de (B) (2).

CONCLUSIONES

En comparación con las imágenes obtenidas por SEM con diferentes equipos para la preparación de la emulsión, fue posible observar las diferencias en las morfologías de las microcápsulas resultantes, de acuerdo con el tipo de equipo utilizado, en la preparación de la emulsión. De acuerdo con las imágenes obtenidas por SEM, podemos ver que el ultrasonido obtuvo una mejor formación de microcápsulas con morfología regular y uniforme. En cambio al emplear el agitador mecánico se observó que, a diferencia del ultrasonido, con el agitador mecánico, no hubo una buena formación de microcápsulas, produciendo microcápsulas con formación irregular, además de la formación aglomerados y de algunos poros visibles en la membrana. Podemos concluir que la utilización del ultrasonido influyó en la preparación de la emulsión para la formación de las microcápsulas y con el agitador mecánico no hubo una buena formación dejando las microcápsulas aglomeradas y con algunas cápsulas abiertas.

AGRADECIMIENTOS

Apoyo de las Agencias Brasileñas Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) y el proyecto Euro-Brazilian Windows+ (con el apoyo financiero concedido por la Comisión Europea a través del programa Erasmus Mundus).

REFERENCIAS

- [1] Campolo O., Romeo F.V., Malacrinò A., Laudani F., Carpinteri G., Fabroni S., Rapisarda P., Palmeri V., Effects of inert dusts applied alone and in combination with sweet orange essential oil against (Coleoptera: Bostrichidae) and wheat microbial population, *Industrial Crops and Products*, 61, 361-369 (2014).
- [2] Teeka P., Chaiyasat A., Chaiyasat P., Preparation of Poly (methyl methacrylate) Microcapsule with Encapsulated Jasmine Oil, *Energy Procedia*, 56, 181-186 (2014).
- [3] Badawy M.E., Abdelgaleil S.A., Composition and antimicrobial activity of essential oils isolated from Egyptian plants against plant pathogenic bacteria and fungi. *Industrial crops and products*, 52, 776-782 (2014).
- [4] Prakash B., Kedia A., Mishra P.K., Dubey N.K., Plant essential oils as food preservatives to control moulds, mycotoxin contamination and oxidative deterioration of agri-food commodities, *Food Control*, 47, 381-391 (2015).
- [5] Yeh K.W., Chang C.P., Yamamoto T., Dobashi T., Release model of alginate microcapsules containing volatile tea-tree oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 380:1, 152-155 (2011).
- [6] Do T.K.T., Hadji-Minaglou F., Antoniotti, S., Fernandez X. Authenticity of essential oils. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 66, 146-157 (2015).
- [7] Ruiz B., Flotats X., Citrus essential oils and their influence on the anaerobic digestion process: an overview. *Waste management*, 34:11, 2063-2079 (2014).
- [8] Tao N., Jia L., Zhou H., Anti-fungal activity of Citrus reticulata Blanco e. o. against *Penicillium italicum* and *Penicillium digitatum*. *Food chemistry*, 153, 265-271, (2014).
- [9] Viuda-Martos M., Ruiz-Navajas Y., Fernández-López J., Perez-Álvarez J., Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon* L.), mandarin (*Citrus reticulata* L.), grapefruit (*Citrus paradisi* L.) and orange (*Citrus sinensis* L.) essential oils, *Food Control*, 19:12, 1130-1138 (2008).
- [10] Kim S. I., Lee D.W., Toxicity of basil and orange essential oils and their components against two coleopteran stored products insect pests. *Journal of Asia-Pacific Entomology*, 17:1, 13-17 (2014).
- [11] Ali B., Al-Wabel N.A., Shams, S., Ahamad A., Khan S.A., Anwar F., Essential oils used in aromatherapy: A systemic review. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 5:8, 601-611 (2015).
- [12] Igarashi M., Ikei H., Song C., Miyazaki Y., Effects of olfactory stimulation with rose and orange oil on prefrontal cortex activity. *Complementary therapies in medicine*, 22:6, 1027-1031 (2014).
- [13] Dyer J., Cleary L., Ragsdale-Lowe M., McNeill S., Osland C., The use of aromasticks at a cancer centre: A retrospective audit. *Complementary Therapies In Clinical Practice*, 20:4, 203-206 (2014).
- [14] Saeki Y., Tanaka Y.L., Effect of inhaling fragrances on relieving pricking pain, *International Journal of Aromatherapy*, 15:2, 74-80 (2005).

Efecto de la adición de sulfato sódico en el proceso de tintura con colorantes naturales

V. Miralles, E. Bou-Belda, M. Bonet-Aracil, 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

Los colorantes naturales en la industria textil están siendo cada vez más estudiados con objeto de sustituir a los colorantes sintéticos. En este trabajo se estudia la influencia del empleo de sulfato sódico en el proceso de tintura con colorantes naturales como son el curri y el extracto de zanahoria. Con tal de comparar los resultados obtenidos de las muestras tintadas por agotamiento a 95 °C con y sin sulfato sódico, se analizan las muestras de algodón tintadas con el espectrofotómetro de reflexión, con el que se obtienen las coordenadas cromáticas en el espacio de color CIELAB y la constante K/S, la cual representa la fuerza de color.

INTRODUCCIÓN

Debido a que se ha demostrado el efecto nocivo de algunos de los colorantes sintéticos y la progresiva concienciación de respeto al medio ambiente, desde hace unos años se ha renovado el interés en colorantes naturales. En este campo se encuentran multitud de trabajos científicos los cuales se centran tanto en el estudio de la capacidad tintórea de determinadas plantas [1,2] y análisis de las propiedades que pueden aportar al sustrato textil [3], así como el uso de mordientes naturales capaces de fijar el colorante a la fibra mejorando la solidez al lavado y a la luz solar [4,5].

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la adición de sulfato sódico en el baño de tintura, realizando una tintura por agotamiento en abierto a 95 °C. Para poder comparar el efecto del empleo de esta sal, la cual es empleada en el proceso de tintura de la mayoría de los colorantes sintéticos, se realiza la tintura del algodón con dos colorantes naturales de distinta naturaleza, curry y extracto de zanahoria, llevando a cabo el proceso con y sin sulfato sódico.

Con tal de comparar los resultados obtenidos, se han estudiado las coordenadas cromáticas del espacio de color CIELAB de cada muestra, así como el valor de la fuerza de color (K/S) según la longitud de onda en la región visible del UV (400 a 700 nm), para la medida de color se ha utilizado un espectrofotómetro de reflexión.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Se ha utilizado un tejido de algodón 100% de estructura de calada de 210 g/m² blanqueado. Como colorantes se ha empleado extracto de zanahoria y curry. El sulfato sódico se ha empleado como producto auxiliar en el proceso de tintura.

Métodos

EL tejido de algodón se ha tintado mediante agotamiento en abierto con una relación de baño de 1/40 y empleando un 0,5% spf de colorante a 95 °C durante 1 hora. De cada colorante se han realizado 2 tinturas, una sin el uso de sulfato sódico y otra con 2 g/L de sulfato sódico.

Medida del color

Las coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) del espacio de color CIELAB de las muestras tintadas fueron obtenidas con el espectrofotómetro de reflectancia MINOLTA S.A. modelo CM-3600d con el observador estándar 10° y el iluminante D65. Se representa el valor K/S en el espectro de la región visible (400-700 nm) calculado en base a la ecuación de Kubelka-Munk:

$$K/S = (1-R)^2/2R$$

Donde K es el coeficiente de absorción, R es la reflectancia de la muestra tintada y S el coeficiente de difusión. Por otro lado la diferencia de color de las muestras tintadas respecto la muestra sin tinter fue obtenido de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Diferencia de color } (\Delta E) = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2}$$

Donde $\Delta L = L^*$ sin tinter – L^* tintada ; $\Delta a^* = a^*$ sin tinter – a^* tintada; $\Delta b^* = b^*$ sin tinter – b^* tintada; “ L^* ” describe la luminosidad, “ a^* ” medida de matices rojo-verde, “ b^* ” medida de matices azul-amarillo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras tintadas, han sido realizadas en un proceso en abierto a 95 °C. A simple vista se observan diferencias de la intensidad del color de las muestras que han sido tintadas añadiendo sulfato sódico con respecto a las que no lo han sido. Para afirmar esta afirmación, se han analizado en el espectrofotómetro, en la siguiente tabla se muestran las coordenadas cromáticas L, a, b y la diferencia de color obtenida respecto los resultados de la muestra sin tinter.

Tabla 1: Coordenadas colorimétricas CIELAB

	L^*	a^*	b^*	DE^*ab
Muestra sin teñir	91,6364	-0,3559	02,2354	-
Curry sin sal	87,2565	-7,6415	36,5823	34,1209
Curry con sal	87,3800	-8,0104	47,8752	46,8900
Zanahoria sin sal	81,8407	1,1109	01,7342	08,8582
Zanahoria con sal	83,3160	2,2567	02,0548	07,6723

Los resultados obtenidos en el espectrofotómetro muestran las coordenadas colorimétricas de las diferentes muestras teñidas (Fig. 1). Cómo se observa en la tabla 1, se obtienen valores de L^* que representan el color blanco y negro, de 100 a 0, a^* con valores negativos (verde) a positivos (azul) y b^* con valores negativos (azul) a positivos

(amarillo). El valor de la diferencia de color afirma como en los procesos de tintura que se ha utilizado el sulfato sódico la diferencia de color es mayor si el colorante utilizado es el curry, en cambio la tintura con extracto de zanahoria muestra diferencias significativas al emplear sal en el proceso de tintura.

Con tal de comparar la intensidad de color de las muestras tintadas, se representa el espectro K/S representado en la gráfica de la Fig. 1.

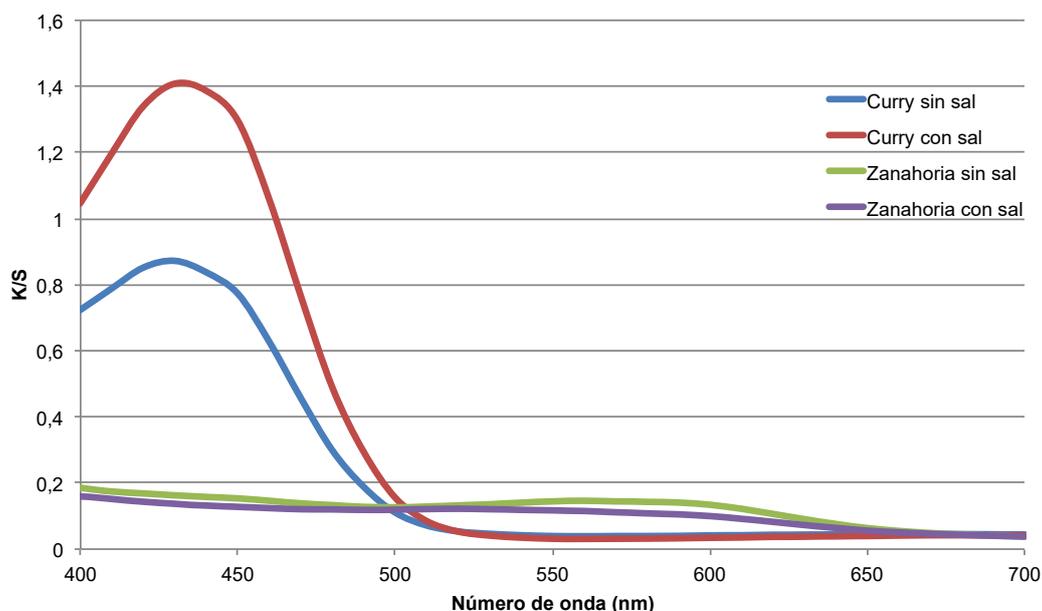


Figura 1. Espectro del valor de fuerza de color (K/S) para cada una de las muestras tintadas con y sin Na_2SO_4 .

El espectro de K/S muestra los mismos resultados comentados anteriormente, al analizar la diferencia de color de las muestras respecto la muestra sin tinar, viendo que la muestra tintada con curry utilizando sal en el proceso de tintura es la que mayor fuerza de color presenta, siendo mayor que el tejido tintado con curry pero sin sulfato sódico. En cambio, el tejido tintado con extracto de zanahoria no muestra diferencias al emplear sulfato sódico, con lo que dependiendo del colorante empleado se observan comportamientos distintos.

CONCLUSIONES

En este trabajo, se ha realizado una comparación de un proceso de tintura con dos colorantes naturales distintos. Para cada uno de ellos se han realizado dos tinturas, en una se ha utilizado un producto auxiliar como es el cloruro de sodio mientras que en la otra no. La temperatura en todos los procesos ha sido de 95 °C y el pH no ha sido modificado en ningún momento. Con los resultados obtenidos se puede concluir que el efecto de utilizar sulfato sódico en el baño de tintura depende del colorante natural empleado, viendo que con la tintura con curry se observa una mayor diferencia de color

y mayor intensidad de color al emplear sulfato sódico, no siendo el mismo comportamiento cuando la tintura se realiza con extracto de zanahoria.

REFERENCIAS

- [1] Prusty A.K., Das T., Nayak A., Das N.B., *Journal of Cleaner Production*, 18:16, 1750- 1756 (2010).
- [2] Mongkholrattanasit R., Krystufek J., Wiener J., Studnicková J., *Natural dyes*. Zagreb Intech Publisher Croatia, 57-78 (2011).
- [3] Zhou Y., Zhang J., Tang R.C, Zhang J., *Industrial crops and products*, 64, 224-232 (2015).
- [4] Benli H., Bahtiyari M.I., *Journal of Cleaner Production*, 89, 116-124 (2015).
- [5] Dev V.G., Venugopal J., Sudha S., Deepika G., Ramakrishna S., *Carbohydrate polymers*, 75:4, 646-650 (2009).

Microscopía electrónica para la caracterización de microcápsulas

W. Soares-Rossi^(1,2), M. Bonet-Aracil⁽¹⁾, E. Bou-Belda⁽¹⁾, J. Gisbert-Payá⁽¹⁾,
L. Roldo⁽³⁾, W. Kindlein-Júnior^(2,3)

(1) Programa de Doctorado en Ingeniería Textil, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: wsrossi@gmail.com

(2) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (Rio Grande do Sul, Brasil)

(3) Programa de Pós-Graduação em Design, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Porto Alegre, (Rio Grande do Sul, Brasil)

RESUMEN

Los aceites aromáticos son compuestos volátiles susceptibles al ambiente exterior, por lo tanto, la microencapsulación se ha utilizado para aumentar la estabilidad del aceite. Este estudio presenta la caracterización de microcápsulas poliméricas de melamina-formaldehído obtenidas por el método de polimerización interfacial con una proporción de aceite esencial de naranja (volátil) y la adición de un aceite de triglicéridos de cadena media (no volátil) (2:1), para ayudar a estabilizar el aceite esencial de naranja. La morfología y la estabilidad de las microcápsulas sintetizadas se analizaron utilizando el microscopio electrónico de barrido y el microscopio electrónico de transmisión.

INTRODUCCIÓN

La microencapsulación es una tecnología de protección para encapsular sustancias activas, funcionales, sensibles o volátiles formando microcápsulas con núcleos de materiales sólidos, líquidos o gaseosos [1]. El resultado es un polvo sólido que es ventajoso en muchas aplicaciones [2]. El núcleo contiene el ingrediente activo y la membrana lo protege de manera permanente o temporal del ambiente externo. Las membranas son típicamente compuestas de matrices de polímeros sintéticos o naturales, utilizados por su capacidad para formar una película, es importante que estos materiales no reaccionen con el ingrediente activo encapsulado [3,4].

Las microcápsulas ejecutan una variedad de funciones, incluyendo la liberación de sustancias funcionales, a una velocidad controlada y la protección de materiales inestables dentro de un ambiente particular [2,4]. Por lo tanto, un gran número de técnicas de microencapsulación han sido desarrolladas para la liberación controlada de ingredientes activos [4,5]. En especial, la protección de aceites aromáticos como material susceptible al ambiente exterior hecha por microencapsulación ha recibido atención, pues, puede aumentar la estabilidad del aceite, debido a su capacidad de liberar la sustancia activa por un mecanismo adecuado y de poseer estabilidad y resistencia mecánica suficiente, otras ventajas incluyen su no toxicidad [1,3,6].

Debido a las restricciones técnicas, el desafío para el encapsulado de aceites aromáticos, en este caso la esencia de naranja, es mantener el principio activo dentro de las microcápsulas tanto durante el proceso de obtención como durante el almacenamiento, pues los perfumes son mezclas de bajo peso molecular y materias primas a menudo reactivas, por lo que pueden perturbar el proceso de formación de la microcápsula o pueden difundirse fácilmente a través de la membrana [7]. Por eso, es de gran importancia un proceso de microencapsulación de aceites aromáticos controlado y preciso para obtener microcápsulas con tamaño de partícula y distribución deseable. Esto sólo es posible, si durante el proceso las condiciones de producción son precisas y óptimas, esto se vuelve crucial para el desempeño de las microcápsulas preparadas [1].

Por lo tanto, para un mejor aprovechamiento de las propiedades del aceite esencial de naranja, este estudio presenta la caracterización de microcápsulas poliméricas de melamina-formaldehído (MF) obtenidas por el método de polimerización interfacial con variaciones de proporciones de aceite esencial de naranja (volátil) con un aceite de triglicéridos de cadena media (TCM) (no volátil), para ayudar en la estabilidad del aceite esencial de naranja. La morfología de las microcápsulas sintetizadas fué estudiada utilizando el Microscopio Electrónico de barrido (SEM, sigla del inglés, Scanning Electron Microscope) y Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, sigla del inglés, Transmission Electron Microscopy), respectivamente.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Aceite esencial de naranja (*citrus sinensis*), surfactante Tween 20, melamina y formaldehído, adquiridos de Sigma-Aldrich® y aceite de triglicéridos de cadena media TCM adquirido de Delaware®.

Métodos

Las microcápsulas se obtuvieron mediante el proceso de polimerización interfacial utilizando como materia activa 4,6 ml de aceite esencial de naranja combinado con 2,4 ml de aceite TCM en la proporción 2:1 (dos partes de aceite esencial para una parte de TCM). Con objetivo de proteger la emulsión 2,5 g de surfactante Tween 20 fueron utilizados y 13 ml de precondensado de MF como material que conforma la membrana.

Después de su sintetización las microcápsulas fueron caracterizadas utilizando microscopía SEM, SEI FEI modelo Phenom (Fei, Oregon, Estados Unidos) y TEM, TEM modelo JEM-1010 (JEOL).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La utilización del aceite de naranja junto con el TCM (2:1) se realizó para mejorar la homogeneización de la emulsión, buscando estabilizar la volatilidad del aceite de naranja y por consiguiente, buscando una mejor eficiencia en el encapsulado.

En la Fig. 1, se muestra la imagen obtenida por SEM de las microcápsulas de aceite esencial de naranja y TCM en proporción de 2:1. Se observa por el análisis de la imagen por SEM que hubo formación de microcápsulas de manera homogénea y regular. En la Fig. 2, la imagen obtenida por TEM de las microcápsulas de aceite esencial de naranja y TCM 2:1, se observa también la formación de microcápsulas, pero, es posible visualizar algunos puntos más oscuros, indicación que las microcápsulas están macizas, obteniendo la formación de una pequeña bola de polímero sin el principio activo en su interior. Pero, también se pueden observar puntos más claros, que indican la presencia del principio activo (aceite de naranja) en el núcleo de las microcápsulas, indicando que se llevó a cabo el encapsulado del aceite esencial.

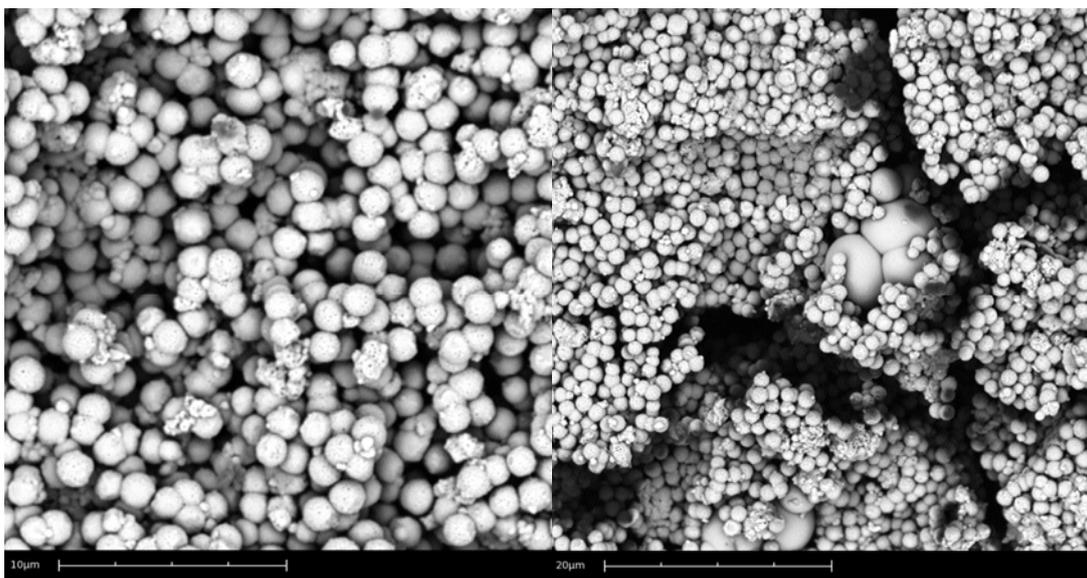


Figura 1. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de las microcápsulas de aceite esencial de naranja combinado con el aceite fijo TCM en la proporción 2:1.

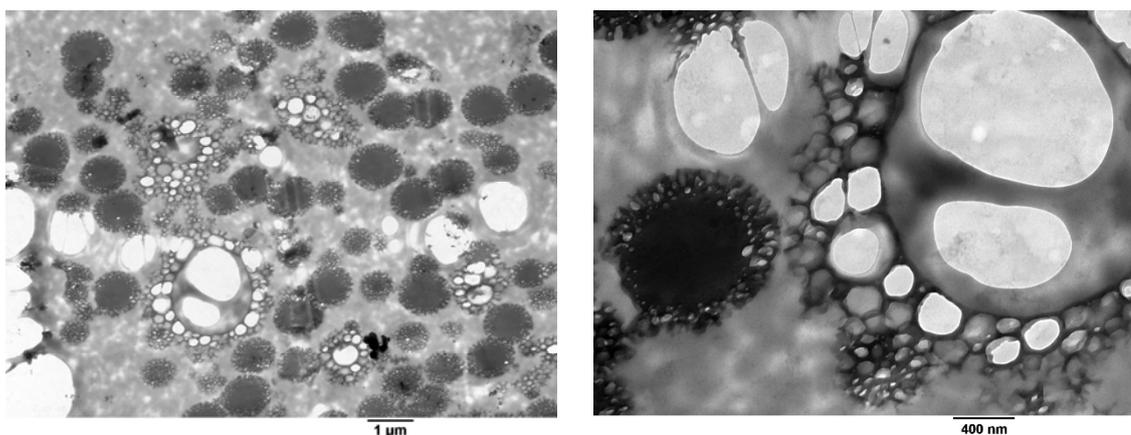


Figura 2. Imágenes obtenidas por Microscopio Electrónico de Transmisión de las microcápsulas de aceite esencial de naranja combinado con el aceite fijo TCM en la proporción 2:1.

CONCLUSIONES

Después del análisis de las imágenes por SEM y TEM, se puede percibir la importancia de estos dos análisis para caracterizar la morfología de las microcápsulas. Por medio de las imágenes de SEM, se logró observar la morfología y la formación de la superficie, mientras que con las imágenes por TEM se puede visualizar el encapsulado del principio activo (aceite esencial de naranja). La microscopía por transmisión es una técnica complementaria a la microscopía electrónica de barridonecesaria para visualizar el interior de las microcápsulas. En las imágenes TEM obtenidas se observaron algunas microcápsulas macizas, indicando el no encapsulado del aceite. Por lo tanto, los resultados todavía no son concluyentes en cuanto a la eficiencia del encapsulado, por eso, más estudios son necesarios para detectar el porqué ocurrió la formación de microcápsulas macizas e intentar solucionar este problema.

AGRADECIMIENTOS

Apoyo de las Agencias Brasileñas Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) y el proyecto Euro-Brazilian Windows+ (con el apoyo financiero concedido por la Comisión Europea a través del programa Erasmus Mundus).

REFERENCIAS

- [1] Fei X., Zhao H., Zhang B., Cao L., Yu M., Zhou J., Yu L., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 469, 300-306 (2015).
- [2] Azizi N., Chevalier Y., Majdoub M., *Industrial Crops and Products*, 52, 150-157 (2014).
- [3] Park S.J., Shin Y.S., Lee J.R., *Journal of Colloid and Interface Science*, 241:2, 502-508 (2001).
- [4] Teeka P., Chaiyasat A., Chaiyasat P., *Energy Procedia*, 56, 181-186 (2014).
- [5] Teixeira C.S.N.R., Martins I.M.D., Mata V.L.G., Filipe Barreiro M.F., Rodrigues A.E., *Journal of the Textile Institute*, 103:3, 269-282 (2012).
- [6] Hong K., Park S., *Materials Chemistry and Physics*, 58:2, 128-131 (1999).
- [7] Bône S., Vautrin C., Barbesant V., Truchon S., Harrison I., Geffroy C. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 65:3, 177-181 (2011).

Efecto de la temperatura en el proceso de tintura de Posidonia Oceánica con colorantes naturales

S. Román, E. Bou-Belda, M. Bonet-Aracil, 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

En el presente trabajo se realiza un estudio de tratamiento y tintura sobre la Posidonia Oceánica, una planta endémica del Mar Mediterráneo, utilizada como materia para la producción y desarrollo de distintos artículos. En el presente trabajo se pretende mejorar el aspecto de estas fibras con el proceso de tintura con colorantes naturales, utilizando el extracto de té blanco. Además se estudia el efecto de sistema empleado en el proceso de tintura, con el cual obtener temperaturas de 95 °C, con sistema de agotamiento en abierto y 130 °C, mediante sistema de agotamiento en cerrado. Se evalúa el color de las muestras obtenidas mediante las coordenadas cromáticas L, a, b, diferencia de color y el espectro de K/S.

INTRODUCCIÓN

La Posidonia Oceánica es una planta endémica del Mar Mediterráneo, la cual juega un papel muy importante en el ecosistema marino en el que se encuentra. El problema es que en la mayoría de las playas y costas cercanas a las superficies o bosques de Posidonia Oceánica se acumulan gran cantidad de residuos de hojas y tallos arrastradas por las olas y la corriente del mar. Por ello se le está dando gran importancia al reciclaje de este tipo de material, cuya recolección y gestión de residuos, repercute en grandes gastos por parte de los ayuntamientos de las localidades costeras.

Son muchas las aplicaciones encontradas y estudiadas en diversos trabajos científicos, como son bioenergía como biomasa [1] como compuesto de tableros aglomerados o composites [2,3] o incluso como pulpa para conseguir papel [4]. El color marrón que presenta disminuye el atractivo para ser utilizado como material base de distintos productos.

Con el fin de mejorar su apariencia, en el presente trabajo se estudia la tintura de esta fibra con colorantes naturales empleando extracto de té blanco. Para ello previamente se ha tenido que realizar un tratamiento de descruce y blanqueo previamente a la tintura, siguiendo la formulación utilizada en las fibras celulósicas en el campo textil, ya que se conoce que un alto porcentaje de esta fibra es de celulosa [5] El objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia de la temperatura utilizada durante el proceso de tintura, empleando un proceso de tintura en abierto a 95 °C y en cerrado a 130 °C. Se comparan las coordenadas cromáticas del espacio de color CIELAB, la diferencia de color de cada muestra tintada, respecto la muestra blanqueada, y la fuerza de color mediante el espectro de K/S.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Como materia fibrosa se ha utilizado Posidonia Oceánica descrudada y blanqueada. Como colorante natural se ha utilizado extracto de 2 g/L té blanco obtenido mediante maceración durante 48 horas utilizando etanol como disolvente. Se ha empleado alumbre como mordiente.

Métodos

Las fibras de Posidonia Oceánica blanqueada se han tratado previamente con 2 g/L de alumbre, posteriormente se han realizado dos procesos de tintura a distintas temperaturas, en abierto a 95 °C y en cerrado a 130 °C, con una relación de baño de 1/40 y empleando un 50% de extracto de té blanco preparado con anterioridad durante 1 hora.

Medida del color

Las coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) del espacio de color CIELAB de las muestras tintadas fueron obtenidas con el espectrofotómetro de reflectancia MINOLTA S.A modelo CM-3600d con el observador estándar 10 ° y el iluminante D65. Se representa el valor K/S en el espectro de la región visible (400-700 nm) calculado en base a la ecuación de Kubelka-Munk:

$$K/S = (1-R)^2/2R$$

Donde K es el coeficiente de absorción, R es la reflectancia de la muestra tintada y S el coeficiente de difusión. Por otro lado la diferencia de color de las muestras tintadas respecto la muestra sin tinter fue obtenido de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Diferencia de color } (\Delta E) = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2}$$

Donde $\Delta L = L^*$ sin tinter – L^* tintada ; $\Delta a^* = a^*$ sin tinter – a^* tintada; $\Delta b^* = b^*$ sin tinter – b^* tintada; “ L^* ” describe la luminosidad, “ a^* ” medida de matices rojo-verde, “ b^* ” medida de matices azul-amarillo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se puede observar a simple vista la diferencia de color entre la Posidonia descrudada y blanqueada A), tratada con alumbre de potasio para el mordentado y su posterior tintura con el colorante natural obtenido a partir del té blanco en abierto B), y en cerrado C).

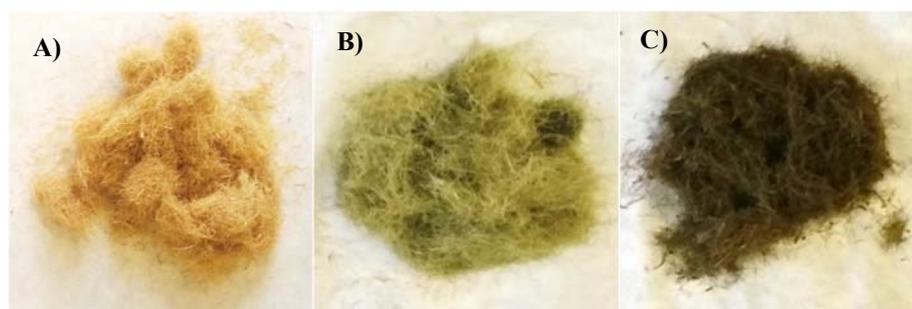


Figura 1. Fotografías de Posidonia blanqueada A), Posidonia blanqueada tratada con alumbre y tintura en abierto B), Posidonia blanqueada tratada con alumbre y tintura en cerrado C).

Para obtener un resultado numérico que cuantifique el cambio de color de las muestras en cada uno de los procesos anteriormente mencionados se ha utilizado el espectrofotómetro de reflexión. Este permite la obtención de las coordenadas cromáticas en el espacio de color CIELAB.

La Tabla 1 muestra los valores para cada coordenada y la diferencia de color respecto a la Posidonia blanqueada.

Tabla 1. Parámetros L, a, b de las coordenadas cromáticas del espacio de color CIELAB.

	L*	a*	b*	ΔE_{ab}
Blanqueada	62.38	3.71	16.83	
Té blanco alumbre en abierto	49.64	1.07	7.83	15.82
Té blanco alumbre en cerrado	41.94	2.89	5.18	23.54

La coordenada L* hace referencia a la luminosidad siendo la muestra blanqueada la más luminosa, ya que 62.38 es el valor más alto. La coordenada de la muestra tintada en abierto tiene un valor intermedio, 49.64; y la muestra tintada en cerrado es la más oscura por lo que posee el valor más pequeño, 41.94.

La coordenada a* representa los colores rojo/verde, a menor valor numérico mayor verde, siendo el menor valor para la muestra en abierto, 1.07. La muestra blanqueada es la menos verde con un valor de 3.71.

La coordenada b* hace referencia al amarillo/azul, en este caso el valor más alto, 16.83, es para la muestra de Posidonia que solo ha sido blanqueada ya que tiene un color amarillento. La muestra en cerrado es la que tiene un valor más pequeño, 5.18, esto indica que la cantidad de azul es mayor que en las otras muestras.

Entre las muestras A) y C) de la Fig. 1, la diferencia de color es mayor que entre A) y B), esto se verifica con los datos obtenidos. Con la muestra en abierto el valor obtenido es de 15.82 mientras que para la muestra en cerrado la diferencia es todavía mayor con un valor de 23.54.

La Fig. 2 representa gráficamente los valores obtenidos con el espectrofotómetro de reflexión. Los valores K/S para cada longitud de onda (nm) siendo la Posidonia teñida con el colorante natural en cerrado la que tiene un valor K/S más alto, seguida de la que se ha realizado en abierto a una temperatura menor, y siendo el valor inferior el de la Posidonia sin tinar.

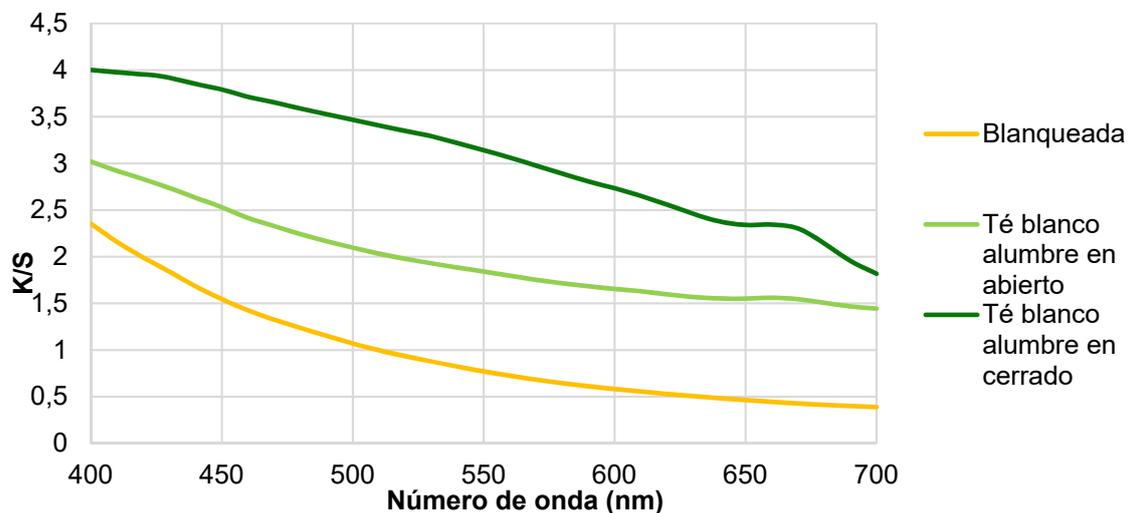


Figura 2. Representación del espectro K/S para cada una de las muestras analizadas.

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que la temperatura es un factor muy importante en el proceso de la tintura de Posidonia Oceánica con el colorante natural obtenido a partir del té blanco y el uso de alumbre de potasio para el tratamiento de mordentado. La muestra tintada en cerrado muestra una mayor diferencia de color respecto a la Posidonia blanqueada y es más oscura, menos verde y menos amarillenta que la que ha sido tintada en abierto a menor temperatura.

REFERENCIAS

- [1] Bettaieb F., Khiari R., Hassan M.L., Belgacem M.N., Bras J., Dufresne A., Mhenni M. F., *Industrial Crops and Products*, 72, 175-182 (2015).
- [2] Ferrero B., Boronat T., Moriana R., Fenollar O., Balart R., *Polymer Composites*, 34:10, 1663-1669 (2013).
- [3] Fortunati E., Luzi F., Puglia D., Petrucci R., Kenny J.M., Torre L., *Industrial Crops and Products*, 67, 439-447 (2015).
- [4] Herráiz T.R., Herráiz M.F., Domingo L.M., *Construction and Building Materials*, 102, 601-612 (2016).
- [5] Khiari R., Mhenni M.F., Belgacem M.N., Mauret E. *Bioresource Technology*, 101:2, 775-780 (2010).

Aplicación de nuevas metodologías en la enseñanza universitaria: el Inside Job.

Jordi Capó Vicedo⁽¹⁾, Antonio Giménez-Morera⁽²⁾

(1) Centre for Research in Business Management (CEGEA), Universitat Politècnica de València.

e-mail: jorcavi0@esp.upv.es

(2) Department of Economy and Social Sciences, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022, Valencia

e-mail: angimo1@doctor.upv.es

RESUMEN

En la actualidad la educación en el mundo universitario, debe de ser entendida como una necesidad social, en este sentido, el modelo del Espacio Europeo de Enseñanza Superior (EEES) considera cambios significativos que suponen una revolución en la enseñanza universitaria más tradicional, buscando una educación activa que promueva la participación del alumnado. En este contexto, resulta necesario plantearse cómo motivar a los alumnos para incrementar la participación, tomando como base la idea de que la motivación constituye un elemento clave para el aprendizaje. El principio básico que ha fundado la idea de esta experiencia de innovación ha sido el fomentar los procesos de auto-aprendizaje.

INTRODUCCIÓN

En el contexto de cambios que se está produciendo con la puesta en marcha del Espacio Europeo de Educación Superior (EEES) motivado, entre otros, por la evaluación del modelo de enseñanza-aprendizaje, cobran una especial importancia las siguientes funciones del docente:

1. La evaluación tanto de los procesos de aprendizaje de los alumnos como de los propios procesos de enseñanza de la figura del docente.
2. La formación permanente.
3. La investigación, la experimentación y la mejora del proceso educativo.

Los profesores deberán evaluar el proceso de enseñanza y su propia práctica docente, en relación con la consecución de los objetivos educativos que, previamente, se habían planteado en sus guías. Es fundamental que tenga un carácter continuo y formativo, puesto que la relación entre la evaluación de los procesos de enseñanza y la evaluación de los procesos de aprendizaje es clara: la información obtenida se convierte en un instrumento de enorme trascendencia para determinar la idoneidad de nuestra práctica docente, así como la adecuación de las guías docentes confeccionadas.

El planteamiento que se ha seguido en este proyecto ha sido el de dotar de contenidos prácticos a la asignatura de Gestión del Comercio Exterior. Asignatura que se imparte en 3º curso del grado de ADE. El proyecto ha intentado conjugar los intereses del educador con los intereses del alumnado intentando que el mismo sirva como refuerzo al contenido de la asignatura.

La puesta en práctica de esta experiencia está encaminada a conseguir una formación instrumental básica y suficiente que permita a nuestros alumnos poder adquirir la capacidad de interpretación y comprensión del mundo actual.

METODOLOGÍA

Una de las funciones fundamentales del docente se encuentra en la investigación, la experimentación y la mejora continua de los procesos de enseñanza y aprendizaje a través de la evaluación de los mismos. .Pero, ¿qué *perfil* debería tener un buen docente a la hora de investigar su práctica?. En primer lugar, la investigación presupone una *actitud crítica* en relación con los procesos educativos y la estructura-eficacia del sistema educativo.

Un buen docente también debería mostrar un *perfil comprometido* con su trabajo y con ganas de superarse día a día. Esto incluye, desde mi punto de vista, un *perfil reflexivo* sobre su propia acción para intentar buscar una mejora en el proceso educativo.

Asimismo, el profesor debe tener un *perfil experto* con grandes conocimientos sobre la enseñanza y su desarrollo, adquiridos a través de una formación inicial, y mejorados y enriquecidos con su propia práctica.

En síntesis, debe llevar a cabo un triple conocimiento: conocimiento en la acción, reflexión en la acción y reflexión sobre la acción. De todo lo expuesto hasta el momento, se desprende que es necesario romper el tradicional modelo de clase magistral universitaria, en el cual el profesor expone ideas y los alumnos se dedican a escuchar y tomar notas.

Este modelo debería dar paso a uno basado en una *metodología* activa, participativa y motivadora, que ayude a los alumnos a *aprender a aprender*. En una sociedad en la que los conocimientos se encuentran en permanente transformación, lo mejor es dotar a los alumnos de mecanismos necesarios que les permitan integrarse de forma eficaz y constructiva a la sociedad en la que viven.

La propuesta se centra en tratar temas de actualidad económica que pudieran llevar a la reflexión a los alumnos permitiendo a través de mecanismos de interlocución la expresividad y la dialéctica continuada.

En concreto en esta ocasión se utilizó como material didáctico el pase del documental, "Inside Job". Mediante este documental el que el alumno puede tomar consciencia de lo que realmente son los "mercados financieros" y de qué forma los mismos pueden interactuar dentro del comercio internacional. El documental genera después de su visión un debate en el que los alumnos se "crecen" de forma intuitiva haciendo un alarde de críticas sobre los mismos, y despertando en los alumnos un afán de ser un protagonista más dentro del documental aunque en este caso el protagonista sea " otro perjudicado más".

La metodología utilizada se ha diseñado entorno al interés y la motivación personal que generan los temas de comercio internacional como la posibilidad de que la internacionalización de nuestras empresas pueda suponer la solución al menos parcial

a la crisis que está soportando nuestro país. También ven la relación de los contenidos con ejemplos la vida real y comprueban que existe una aplicación práctica.

Con este tipo de metodología se cumplen tres objetivos comunicativos. Por un lado el emisor del mensaje transmite con tranquilidad ya que el receptor es proclive a la recepción del mensaje, y al mismo tiempo el mensaje ayuda al proceso comunicativo. Otra de las metodologías que se han utilizado en esta innovación ha sido la de "aprender a aprender", con este método lo que se ha intentado es que el alumno obtenga suficiente autonomía para que por ellos mismos aprendan día a día. Inculcar que se puede aprender, participando en una reunión, formando parte de una asociación, leyendo la prensa, debatiendo temas de actualidad con sus compañeros y un sin fin de actividades que se ofrecen en su entorno más cercano que les posibilitará el sentir uno mismo que lo que está haciendo enriquece de forma innata sus habilidades y sus conocimientos.

RESULTADOS

El criterio que se ha utilizado en la evaluación a lo largo del curso de aplicación de esta experiencia ha sido fundamentalmente el grado de implicación que el alumnado ha demostrado en los temas tratados. Las propuestas que han partido desde el alumnado también han sido evaluadas por el profesor. Se evalúa el trabajo realizado en clase, los resultados obtenidos en los exámenes y el trabajo de prácticas reflejado en un cuaderno escrito por los propios alumnos.

Las encuestas tabuladas a posteriori nos permitieron observar que el 99% de los alumnos había estado atento en el pase del documental, este porcentaje se obtuvo a través de preguntas sobre el mismo que aportaban veracidad a las contestaciones, solamente un alumno de los que participaron en la experiencia mostró un nulo conocimiento sobre el visionado de la misma, a posteriori se ha comprobado que dicho alumno no ha superado la asignatura. De las encuestas se ha deducido también que los alumnos aprecian nuevas metodologías de impartición de la clase. Se sienten desmotivados con las clases magistrales pero sé que les gustan las clases participativas. El 88% de los alumnos supo contestar a preguntas relacionas entre el tema que se estaba tratando y el visionado del documental y casi el 100% de la clase valoró de forma positiva la actitud del docente y la forma de plantear la clase.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos con la aplicación de este proyecto de innovación educativa han sido realmente satisfactorios, ya que nos ha permitido alcanzar los objetivos propuestos mediante la puesta en marcha de actividades donde los alumnos se han sentido parte activa en el proceso de enseñanza-aprendizaje, permitiendo que los resultados de la evaluación sean muy positivos.

La experiencia ha demostrado que se puede generar una motivación extra tanto al profesor como a los alumnos. Como consecuencia de la implementación de esta innovación académica se ha podido constatar a través de los resultados de las evaluaciones una diferencia importante en cuanto a la consecución de resultados académicos se refiere.

REFERENCIAS

- [1] Apodaca, P. y C. Lobato. Calidad en la universidad: orientación y evaluación, Madrid, Editorial Laertes, (1997).
- [2] Bain, K. " Lo que hacen los mejores profesores de Universidad". Harvard University Press, (2004)
- [3] Coll, C. "El currículo universitario en el siglo XXI", en C. Monereo y J. Pozo (eds.). La universidad ante la nueva cultura educativa: enseñar y aprender para la autonomía, Madrid, Editorial Síntesis, 2003, pp. 271-283.
- [4] Elliot, J. La investigación-acción en educación, Madrid, Morata, (2000).
- [5] Finke, D. "Enseñar con la boca cerrada". Publicaciones de la Universidad de Valencia (2008).
- [6] Alonso Tapia, J. Motivación y aprendizaje en el aula. Cómo enseñar a pensar, Santillana, Madrid (1995).

Cálculo de la permeabilidad de un tejido de fibra de basalto y simulación FEM del proceso de infusión de resina con bolsa de vacío.

B. Oliver-Borrachero, S. Sanchez-Caballero, O. Fenollar, M. A. Selles.

*Departamento de Ingeniería mecánica y de materiales, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)
e-mail: berolbor@epsa.upv.es*

RESUMEN

Los materiales compuestos son ampliamente utilizados en la industria de transporte terrestre, marítimo y aeroespacial. Se están utilizando cada vez más en la fabricación de todo tipo de componentes en diferentes áreas por sus propiedades físicas y mecánicas [1]. Sin embargo, para producir piezas en el nivel de calidad requerido por el mercado es necesario controlar todos los parámetros involucrados en el proceso de fabricación [2]. El objetivo de este trabajo es generar un modelo de elementos finitos del proceso de fabricación de un componente utilizando la técnica de infusión de resina con bolsa de vacío. Para generar el modelo, es necesario obtener los datos del material respecto a su porosidad y permeabilidad a partir de una infusión monitorizada. Finalmente, se pretende comparar los resultados de la simulación con los de la prueba real.

INTRODUCCIÓN

Para hacer frente a las circunstancias del nuevo mercado, las empresas intentan adoptar una serie de medidas estratégicas encaminadas a la disminución de costes de proceso y producto en la fabricación, por lo que se muestra necesario un estricto control de la materia prima y los parámetros involucrados en el proceso de transformación con el fin de conocer de antemano todo el proceso, lo cual supone una oportunidad inmejorable para el lanzamiento de líneas de I+D+i.

Los materiales compuestos están formados por la combinación de al menos dos o más constituyentes, no solubles entre sí, con diferentes propiedades que se combinan al nivel macroscópico para alcanzar una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales individualmente [3]. La ventaja de los materiales compuestos aparece cuando comparamos su módulo específico (módulo de elasticidad por unidad de peso) y su resistencia específica (resistencia por unidad de peso) con los de otros materiales [4].

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Ensayo de permeabilidad. Procedimiento.

Las técnicas de medición de la permeabilidad en el plano se dividen en dos categorías distintas. El ensayo lineal se realiza introduciendo el fluido desde un borde y obligándolo a avanzar a lo largo de una cavidad. La mayor ventaja de la prueba de permeabilidad lineal es la simplicidad de la configuración y la facilidad con la que se calculan los resultados. El ensayo radial se realiza usando una toma central para producir un flujo radial. La prueba radial ofrece dos ventajas principales, se obtienen datos simultáneos

de las dos principales permeabilidades en el plano y disminuyen los efectos de "race tracking" [5].

El ensayo de permeabilidad realizado ha sido el de tipo radial y ha consistido en realizar una infusión de resina con bolsa de vacío, monitorizando presiones y avance de resina. La extracción de resina se ha realizado mediante un tubo helicoidal posicionado en el perímetro del molde y separado un radio constante de la toma de entrada de resina. Debemos controlar la presión a la entrada y a la salida del molde puesto que son datos necesarios para la simulación.

El tiempo que tarda la resina en llenar el molde está influenciado por la viscosidad de la resina, la permeabilidad del tejido, la diferencia de presión, el número de entradas de resina y el tamaño de la pieza. La resina toma la trayectoria de menos resistencia, por lo que es importante que no existan espacios entre tejido/molde, ni zonas con valores de permeabilidad muy distintos al promedio, para evitar fenómenos de "race tracking" y generar áreas no impregnadas [6].

Cálculo de la permeabilidad.

El coeficiente de permeabilidad (k) es una constante cuyo valor define la resistencia que ofrece el tejido al paso de un fluido a través de él [7]. La velocidad en el ensayo de permeabilidad realizado, se expresa por la ley de Darcy escrita para el flujo radial, mediante la sustitución de la nueva distribución de presión en la ecuación y la integración de las ecuaciones a partir del uso de las condiciones límite, la permeabilidad se obtiene de la siguiente manera [8].

$$k = \left\{ r_f^2 \left[2 \ln\left(\frac{r_f}{r_0}\right) - 1 \right] + r_0^2 \right\} \frac{1}{t} \frac{\mu \mathcal{E}}{4\Delta P} \quad \text{Ec. (I)}$$

K: Permeabilidad; r_f : Radio final; r_0 : Radio inicial; t : Tiempo para alcanzar el radio final; μ : Viscosidad de la resina; \mathcal{E} : Porosidad; ΔP : Diferencia de presión.

El valor de permeabilidad se puede evaluar para un instante de tiempo puntual (Ec.(I)). Para obtener un valor constante de permeabilidad para el caso particular del estudio, es necesario obtener la pendiente de la línea de tendencia generada por varios puntos en diferentes instantes de tiempo (f_{iso}) [8].

$$k = f_{iso} \frac{\mu \mathcal{E}}{4\Delta P} \quad \text{Ec. (II)}$$

La porosidad del material puede definirse como el porcentaje de volumen hueco de un material sobre su volumen total. La permeabilidad depende de la porosidad por lo que es necesario realizar el cálculo de esta a partir de la siguiente ecuación:

$$\mathcal{E} = 1 - V_f = 1 - \frac{NW_f}{d\rho} \quad \text{Ec. (III)}$$

\mathcal{E} : Porosidad; V_f : Fracción de volumen; N : Número de capas; W_f : Peso por unidad de área; D : Espesor total; P : Densidad.

Para el caso de estudio debe calcularse la porosidad media de las dos capas de fibra de basalto, el peel ply y la malla de difusión, puesto que la resina avanza por todo el conjunto.

$$\mathcal{E} = 1 - \Sigma(V_f) \quad \text{Ec. (IV)}$$

Modelado CFD.

El modelo ha sido simulado a partir de los valores de permeabilidad calculados mediante el software ANSYS CFD. El proceso se inicia generando la geometría CAD de conjunto. Seguidamente se realiza el mallado y se definen las áreas de entrada y salida de la resina. A continuación, en el FLUENT se introducen los valores medidos del ensayo como son la presión de entrada, presión de salida y condiciones de trabajo, además de las propiedades de los materiales como son la viscosidad y densidad para la resina, permeabilidad y porosidad para los tejidos. El valor de la permeabilidad y la porosidad calculados influyen directamente en el tiempo de llenado por lo que es importante comparar a posteriori los tiempos de llenado experimentales con los tiempos de llenado obtenidos en el software.

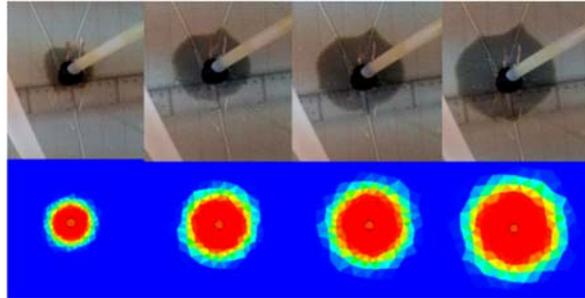


Figure 1. Test de permeabilidad. Tiempo: 2s.-5s.-7s.-10s.

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Para realizar las simulaciones ha sido necesario calcular la porosidad de los tejidos. En este caso, a diferencia de los estudios para VARTM, la porosidad ha de calcularse para el conjunto de tejidos por los que circulará el flujo de resina considerándose la porosidad de la capa de peel ply, de malla de diffusion y las dos capas de basalto según la ecuación (IV).

Tabla I. Propiedades y condiciones de contorno.

Porosidad (%)	Densidad de la resina (Kg/m3)	Viscosidad dinámica (mPa.s)	Presión de entrada (Pa)	Presión de salida (Pa)
41	1090	362	-3.999	-57.431

El cálculo de la permeabilidad ha sido realizado a partir de la ecuación (I) partiendo de los datos experimentales de distintos puntos de frente de flujo a sus correspondientes tiempos.

Tabla II. Tiempos de frente de flujo.

Tiempo(s)	Rf(mm)	$\left\{ r_f^2 \left[2 \ln\left(\frac{r_f}{r_0}\right) - 1 \right] + r_0^2 \right\}$
2	25.44	0.001547581
5	40.58	0.005405999
10	50.46	0.009509932
17	61.10	0.015361331

A partir de la pendiente de la recta de ajuste (f_{iso}) obtenida de los puntos anteriores, es posible calcular la K mediante la ecuación (II). El valor obtenido es $K = 6.25 \cdot 10^{-10} \text{ (m}^2\text{)}$ para el tejido de basalto con porosidad del 41%.

Analizando los resultados de obtenidos del método de RTM los valores varían debido a que la porosidad varía de la nuestra puesto que no se consideran para el cálculo materiales auxiliares (peel ply, malla). En el RTM es posible variar el valor de la porosidad modificando el número de capas, pero el espesor será el mismo, puesto que está determinado por el molde. En cuanto a los resultados de las simulaciones es posible comparar los valores de avance del frente de flujo medido experimentalmente para cada tiempo con los obtenidos en el software ANSYS. No obstante, cabe resaltar que mientras que las simulaciones muestran un avance de flujo circular o cuasicircular, la realidad es que en todos los ensayos realizados experimentalmente el avance del flujo se muestra irregular. Esto es debido a que el software no tiene en cuenta la distribución de las fibras dentro del tejido, sino que simula el tejido como un sólido isométrico con un porcentaje de porosidad equitativo repartido en toda su área.

CONCLUSIONES

El método utilizado para el cálculo de la permeabilidad mediante la ley de Darcy ofrece buenos resultados, como se ha observado en distintos artículos (8)(9). Cabe resaltar para la aplicación de la técnica sobre infusión de resina con bolsa de vacío que la porosidad para el cálculo de la permeabilidad se ha de calcular teniendo en cuenta los materiales auxiliares por los que circula la resina. El error medio del software con respecto al avance del flujo respecto del tiempo ha sido del 11,95%. No es un valor excesivamente alto aunque se ha observado que las simulaciones en ANSYS fluent muestran un avance de flujo circular casi perfecto mientras que la realidad es que en los ensayos realizados experimentalmente el avance del flujo se muestra irregular. Esto es debido a que el software no tiene en cuenta la distribución de las fibras dentro del tejido(sarga), sino que simula el tejido como un sólido isométrico con un porcentaje de porosidad equitativo repartido en toda su área.

A pesar del error, se trata de una buena herramienta de trabajo que permite realizar la simulación del proceso de infusión de resina sobre una geometría real permitiendo prevenir fallos del proceso debidos a parámetros de control y supone una mejora que incide en una disminución de costes de proceso y producto.

REFERENCIAS

- [1] Miravete, E. Larrode, L. Castejon. Materiales compuestos. Book 2007.
- [2] K.K. Cha. Composite materials: Science and Engineering. Book 2013.
- [3] De la Figal, J. G. y Rodríguez, P. A., El cálculo de los materiales compuestos por elementos finitos. Instituto Panamericano de ingeniería naval, pp. 1-11 (2007).
- [4] Hull, D. Materiales compuestos. Reedición en español, Barcelona: Editorial REVERTÉ. Book 1987.
- [5] D. Rudd, A. C. Long, K. N. Kendall, C. Mangin. Liquid Moulding Technologies. Book 1997.
- [6] J. L. Mejia Montero. Estudio de la permeabilidad y la fabricación de materiales compuestos tipo sánwich por RTM. 2013.
- [7] J. Sanchez. Ley de Darcy. Conductividad hidráulica. Dpto. Geología Universidad de Salamanca. (2014)
- [8] Y. Cho, Y. Song, K. Chung, T. Kang, J. Youn. Permeability Measurement of a Circular Braided Preform for Resin Transfer Molding. Fibers and Polymers vol.4 (2003).
- [9] J. Weitzenbock, P. Wilson. Radial flow permeability measurement. Part A: Theory Composites vol. 30 (1999).

Comportamiento reológico de mezclas de biopolímero con partículas de madera.

F. Parres, M.A. Peydro, A. Nadal, J. E. Crespo

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM),

Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales, Universitat Politècnica de València

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

e-mail: fraparga@dimmm.upv.es

RESUMEN

Se han preparado mezclas de biopolímero con partículas de madera mediante el uso de una extrusora de doble husillo con el fin de obtener una mezcla homogénea de polímero y carga. Se han utilizado tres tipos de partícula que abarcan tamaños desde 0.07 a 1.10 mm, preparando mezclas con 10, 20 y 30% de partícula de madera. La caracterización reológica es de elevada importancia ya que ésta permite conocer los parámetros en los procesos de transformación de los polímeros. La presencia de partículas de madera embebidas en la matriz polimérica provoca un incremento de la viscosidad en función del porcentaje de partícula de madera incorporada.

INTRODUCCIÓN

La necesidad de cambiar los hábitos de la sociedad es indudable, la generación de residuos es tan alta que existen verdaderos problemas medioambientales. El consumo de polímeros se ha ido incrementando desde su aparición, a día de hoy no entenderíamos nuestra vida sin este tipo de materiales. El gran inconveniente que presentan es la gran cantidad de residuos que se generan en ciertos sectores, tales como el sector del envase y embalaje [1,2].

Dada esta problemática, desde hace décadas se viene investigando en polímeros biodegradables [3,4], en la actualidad, son múltiples los estudios realizados, éstos abarcan desde la incorporación de aditivos para mejorar propiedades [5,6], estudios del proceso de degradación [7], o el efecto de la adición de partículas sobre sus propiedades en general [8,9].

A pesar de la existencia de polímeros biodegradables su aplicación a nivel industrial aún no ha experimentado una gran implementación. Uno de los motivos por los que esta implementación no se haya llevado a cabo es la diferencia de precio que existe entre los polímeros convencionales (procedentes del petróleo) y los biopolímeros.

Existen diversas formas de reducir el precio de un material, en primer lugar y quizás la más difícil, es la búsqueda de materia prima más económica, en segundo lugar, fomentar el consumo de biopolímeros para así aumentar la demanda y producir en mayores cantidades, finalmente, otra forma de reducir costes, es a través de la incorporación de cargas en el material.

A día de hoy, esta parece ser la opción más viable, dado que puede ser aplicada de forma inmediata. Las cargas se han utilizado desde hace mucho tiempo en el

abaratamiento de costes de materiales poliméricos, en este caso nos encontramos con un condicionante, la carga incorporada debe mantener las características biodegradables del polímero.

Son múltiples las cargas aditivadas en matrices poliméricas de carácter biodegradable, organomontmorillonite, lignin, TiO₂ [10-12] son algunas de ellas.

Por otro lado, la industria maderera obtiene en su proceso productivo una serie de subproductos que aprovecha para generar derivados de la madera, para la revalorización energética [13,14] e incluso para el sector agroalimentario como parte del alimento del ganado [15,16] incluso para el tratamiento de enfermedades intestinales en humanos [17]. La harina de madera ha sido estudiada y analizada como carga en diferentes materiales [18-21].

Con estas premisas el objetivo del presente trabajo es analizar la influencia de la harina de madera de diferente granulometría en la procesabilidad del biopolímero.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

Los materiales utilizados en este trabajo son productos comerciales, Solanyl® C1201 (IMCD España Especialidades Químicas, S.A., Barcelona, Spain) y diferentes tipos de partículas de madera Lignocel® C120, Lignocel® BK 40-90 y Lignocel® Grado 9 (Rettenmaier Ibérica S.L. y Cia. S. Com (Grupo JRS GmbH), Barcelona, Spain). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas de las partículas de madera utilizadas.

Tabla 1. Propiedades físicas de las diferentes partículas de madera.

	C120	BK 40-90	Grade 9
Color	amarillo	amarillo	amarillo
Estructura	fibrosa	cubica	cubica
Distribución en el tamaño de partícula, mm	0.07 – 0.15	0.30 – 0.50	0.80 – 1.10

Preparación de muestras

Las mezclas analizadas fueron preparadas mediante una extrusora de doble husillo haciendo uso de las siguientes temperaturas de extrusión: 135 – 150 – 160 – 165 °C y variando el contenido de partículas de madera desde un 0% incrementándose en un diez por cien hasta alcanzar un 30%.

Caracterización Reológica

Los análisis reológicos de las diferentes mezclas fueron llevados a cabo mediante el uso de un reómetro capilar (Thermo Haake Rheoflizer MT1). La temperatura utilizada a lo largo de este experimento fue de 140 °C, temperatura recomendada por el proveedor del biopolímero, además se hizo uso de un rango de velocidades de cizalla que se inicia en 100 s⁻¹ y finaliza en 10000 s⁻¹. Por otro lado, la obtención de las curvas reológicas requiere del uso de tres boquillas, todas ellas con un diámetro de 1 mm y una relación

de longitud/diámetro de 10, 20 y 30. Todos los ensayos se realizaron bajo la aplicación de la norma ISO 11443 con la media de cinco experimentos por muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización mecánica y térmica de un material es de elevada importancia ya que esta caracterización nos permite conocer las variaciones producidas por la presencia de cargas, tratamientos térmicos, radiación ultravioleta, ciclos térmicos, ... Pero, es igual de importante que el material obtenido o las mezclas realizadas se caractericen para que sean manipuladas a nivel industrial. En el caso de los polímeros es necesaria la caracterización reológica con el fin de conocer el comportamiento del polímero en su procesado en máquina.

El uso de la reología capilar requiere de la aplicación a posteriori de diversas correcciones; Bagley permite corregir el valor de presión consecuencia de la diferencia entre el radio del depósito y el radio de la boquilla, además Rabinowitch permite corregir el gradiente de la velocidad de cizalla por la desviación producida entre el comportamiento del polímero y el de fluidos newtonianos.

Tras la aplicación de Bagley y Rabinowitch las curvas reológicas muestran un leve incremento de la viscosidad en función de la incorporación de las diferentes partículas de madera. Este mismo comportamiento ya fue observado por otros autores utilizando otras matrices poliméricas [22,23], donde la interacción entre polímero y partícula produce un incremento de la viscosidad de la mezcla final obtenida (Tabla 2).

Tabla 2. Viscosidad de las mezclas en función del porcentaje, tipo de carga y velocidad de cizalla.

Velocidad de cizalla, s ⁻¹		100	200	500	1000	2000	5000	10000
	% de carga	Viscosidad, Pa s						
C120	0	3061.25	1730.00	815.25	463.87	236.75	90.38	49.92
	10	3244.37	1900.46	842.38	500.87	250.785	95.31	52.85
	20	3300.25	2000.65	974.27	520.51	251.09	95.91	59.22
	30	3492.50	2101.56	985.37	543.18	280.06	103.15	63.23
BK 40/90	0	3061.25	1730.00	815.25	463.875	236.75	90.38	49.92
	10	3408.25	2109.37	1022.62	532.46	256.84	110.56	60.87
	20	3662.51	2271.56	1095.25	587.18	295.46	120.87	70.23
	30	3720.00	2500.32	1200.54	610.87	306.43	126.32	75.98
Grado 9	0	3061.25	1730	815.25	463.87	236.75	90.38	49.92
	10	3304.37	2036.87	1021.62	565.87	291.90	110.28	60.67
	20	3400.25	2286.56	1109.62	598.56	309.81	118.95	65.99
	30	3563.12	2500.65	1200.87	620.15	325.46	120.38	70.15

CONCLUSIONES

La viscosidad obtenida haciendo uso de la temperatura recomendada (140 °C) se incrementa a medida que el porcentaje de partícula de madera es mayor alcanzando

valores que oscilan entre el 15-20% para velocidades de cizalla bajas (100 s^{-1}) y 25-50% para velocidades de cizalla altas (10000 s^{-1}).

A partir de estos resultados se puede concluir que la adición de partículas en el biopolímero es viable desde el punto de vista de su procesabilidad, aunque se recomienda incrementar gradualmente la temperatura de procesado a medida que el porcentaje de partícula es mayor sin llegar a superar los 165°C , temperatura máxima de trabajo del biopolímero.

REFERENCIAS

- [1] Hamilton, J.D., Reinert, K.H., Hagan, J.V. and Lord, W.V., *J Air Waste Manag Assoc*, 45, 247-251 (1995)
- [2] Kolek, Z., *Pol. J. Environ. Stud.*, 10, 73-76 (2001)
- [3] Owen, A.J. and Jones, R.A.L., *Macromolecules*, 31, 7336-7339 (1998)
- [4] Plucknett, K.P., Normand, V., Pomfret, S.J. and Ferdinando, D., *Polymer*, 41, 2319-2323 (2000)
- [5] Aguilar, R., Nakamatsu, J., Ramirez, E., Elgegren, M., Ayarza, J., Kim, S., Pando, M.A. and Ortega-San-Martin, L., *Constr Build Mater.*, 114, 625-637 (2016)
- [6] Vanamudan, A. and Sudhakar, P.P., *Int. J. Biol. Macromolec.*, 86, 262-268 (2016)
- [7] Chamieh, J., Biron, J.P., Cipelletti, L. and Cottet, H., *Biomacromolecules*, 16, 3945-3951 (2015)
- [8] Bagheriasl, D., Carreau, P.J., Riedl, B., Dubois, C. and Hamad, W.Y., *Cellulose*, 23, 1885-1897 (2016)
- [9] John, M.J., *Polym. Compos.*, 36, 2042-2050 (2015)
- [10] Bouakaz, B.S., Pillin, I., Habi, A. and Grohens, Y., *Appl. Clay Sci.*, 116, 69-77 (2015)
- [11] Gordobil, O., Delucis, R., Eguees, I. and Labidi, J., *Ind Crops Prod*, 72, 46-53 (2015)
- [12] Mofokeng, J.P. and Luyt, A.S., *Polym. Test*, 45, 93-100 (2015)
- [13] Nosek, R., Holubcik, M. and Jandacka, J., *BioResources*, 11, 44-53 (2016)
- [14] Rollinson, A.N. and Williams, O., 3, (2016)
- [15] Kuzmina, I., 6-8 (2015)
- [16] Lindahl, K.B. and Westholm, E., *Forests*, 2, 51-65 (2011)
- [17] Besnier, P., Nekka-rich composition, used to treat intestinal diseases e.g. traveler's diarrhea caused by enterotoxigenic *Escherichia coli* in humans and as food supplement for human and animals, comprises bark extracts of oak wood of *Quercus acuta*, EP2687221-A1; FR2993459-A1; FR2993459-B1
- [18] Li, X., Wang, X., Yin, L., Guo, L. and Kong, C., PVA (polyvinyl alcohol)-based modified silica gel wood ceramic and preparation method thereof, CN104446636-A
- [19] Lin, J.-H., Huang, C.-L., Lin, Z.-I. and Lou, C.-W., *J Compos Mater.*, 50, 2099-2109 (2016)
- [20] Samarzija-Jovanovic, S., Jovanovic, V., Petkovic, B., Dekic, V., Markovic, G., Zekovic, I. and Marinovic-Cincovic, M., *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 29, 656-669 (2016)
- [21] Sun, L., Wu, Q., Xie, Y., Cueto, R., Lee, S. and Wang, Q., *J. Fire Sci.*, 34, 226-239 (2016)
- [22] Mazzanti, V., Mollica, F. and El Kissi, N., *Polym. Compos.*, 37, 3460-3473 (2016)
- [23] Lewandowski, K., Piszczek, K., Zajchowski, S. and Mirowski, J., *Polym. Test*, 51, 58-62 (2016)

Estudio reológico del efecto de la incorporación de Termoplásticos Elásticos (TPE) en las propiedades reológicas de mezclas estirénicas

M.A. Peydró, M. Spinelli, F. Parres, D. Juárez

*Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales,
Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrandiz y Carbonell, 1 03801 Alcoy (Alicante)
e-mail: mpeydro@mcm.upv.es*

RESUMEN

La incorporación de un termoplástico elástico como el Estireno-Etileno-Butileno-Estireno (SEBS) fue analizada previamente sobre mezclas binarias de Acrililonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) y Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) al 50%, donde se evaluaron las propiedades mecánicas de dichas mezclas, en este caso los resultados fueron muy satisfactorios. La aplicación de un polímero requiere de su caracterización reológica con el fin de obtener los parámetros de presión y temperatura idóneas en los diversos procesos de transformación.

La reología capilar permite realizar una caracterización detallada del polímero, aunque requiere a posteriori de la aplicación de la corrección de Bagley y Rabinowitsch con el fin de ajustar los valores obtenidos para la tensión de cizalla (τ) y velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) respectivamente, y por ende, los valores de la viscosidad (η).

Se han caracterizado en primer lugar muestras binarias compuestas por ABS, HIPS y SEBS en un porcentaje del 50%, posteriormente se han estudiado mezclas ternarias compuestas por ABS-HIPS-SEBS en diferentes porcentajes (45 – 45 – 10, 40 – 40 – 20, 35 – 35 – 30).

Los resultados revelan una correcta interacción de las mezclas tanto binarias como terciarias, donde la presencia del SEBS en la mezcla ternaria de ABS-HIPS-SEBS disminuye la viscosidad y con ello reducir las presiones y temperatura en el proceso de transformación.

INTRODUCCIÓN

Las empresas transformadoras de plásticos cada vez más intentan optimizar los procesos productivos, al mismo tiempo que intentan incrementar su competitividad. La dependencia del precio de los polímeros del petróleo hace que el precio varíe en función de la cotización internacional de este. Por este motivo hay muchas empresas que han recurrido al uso de materiales reciclados e investigadores estudiando la viabilidad [1]. Una de las dificultades en los procesos de recuperación de materiales poliméricos es la pureza del material recuperado, es frecuente encontrar otros polímeros presentes en la mezcla final, a pesar que los sistemas actuales están altamente optimizados. En el caso que los polímeros fueran compatibles no sería necesaria su separación, ya que dicha mezcla poseería unas propiedades mecánicas, térmicas y reológicas válidas para el sector industrial.

En este estudio, se evaluó el comportamiento de la mezcla estirénica ABS-HIPS, dos termoplásticos de gran utilización en múltiples sectores, que a su vez generan una gran cantidad de residuos. Ciertamente como se ha dicho en artículos previos [2], una desventaja de los termoplásticos es la variación de sus propiedades tanto por efectos de los reprocesados como también por la exposición a fenómenos atmosféricos [3]. Estudios previos sobre la mezcla estirénica binaria de ABS y HIPS demostraron que la compatibilidad entre estos dos polímeros era parcial, ya que se producían pérdidas importantes en cuanto a resistencia al impacto de las probetas ensayadas, así como pérdidas en el valor porcentual de alargamiento hasta la rotura [2]. Ahora bien, se evidenció que la incorporación de SEBS mejoraba los valores en la caracterización mecánica de las mezclas binarias de ABS-HIPS en cuanto al alargamiento a la rotura y resistencia al impacto.

Dados estos resultados en la caracterización mecánica de mezclas ternarias ABS-HIPS-SEBS, se plantea como objetivo caracterizar reológicamente estas mezclas con el fin de conocer los parámetros ideales de transformación de dichas mezclas.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Material

Los polímeros empleados en la realización de este estudio son todos grados comerciales; siendo el ABS Terluran GP 32 de BASF (BASF, Ludwigshafen, Alemania), HIPS 6541 de Total Petrochemicals ® y, el SEBS TA de Applicazioni Plastiche Industrial ® (Mussolente, Italia).

Se prepararon mezclas binarias del 50% de todos los componentes, así como mezclas ternarias de ABS – HIPS – SEBS en las siguientes composiciones: 45 – 45 – 10, 40 – 40 – 20, y 35 – 35 – 30. Las mezclas se obtuvieron con el uso de una extrusora de doble husillo a una temperatura calibrada en 210°C.

Tabla 1. Sistemas de mezclas poliméricas reológicamente estudiados y temperaturas para ensayo empleadas

Sistema	Proporción (%)	T1 (°C)	T2 (°C)
ABS	100	220	260
HIPS	100	200	240
SEBS	100	180	200
ABS-HIPS	50-50	220	240
ABS-SEBS	50-50	200	220
HIPS-SEBS	50-50	180	200
ABS-HIPS-SEBS	45-45-10	200	220
ABS-HIPS-SEBS	40-40-20	200	220
ABS-HIPS-SEBS	35-35-30	200	220

Caracterización reológica

El estudio reológico de los materiales y combinaciones antes descritas, se realizó empleando un reómetro capilar ThermoHaake Rheoflizer MT® de ThermoHaake (Dieselstr - Karlsruhe, Alemania). Las temperaturas empleadas para cada material ensayado se encuentran detalladas en la Tabla 1. En cuanto a las velocidades de cizalla, se emplearon velocidades comprendidas en el rango de 100 s⁻¹ y 10000 s⁻¹. Todo el

estudio reológico se llevó a cabo mediante el uso de tres boquillas con longitudes de 10, 20, 30 mm y un diámetro de 1 mm. El tiempo de permanencia de la grana en el reómetro fue de 5 minutos para cada ensayo.

Los valores de viscosidad obtenidos de cada boquilla, corresponden a la media del valor obtenido para cinco ensayos; tomando como marco de acción para la ejecución de los ensayos la norma ISO 11443. Tras la obtención de datos se procede a la aplicación de las correcciones de Bagley y Rabinowitsch a fin de ajustar la tensión de cizalla (τ) y la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, se pueden observar las curvas reológicas de los materiales vírgenes y las correspondientes mezclas binarias. En ella se puede observar como el ABS es el material de mayor viscosidad y el SEBS como el de menor viscosidad.

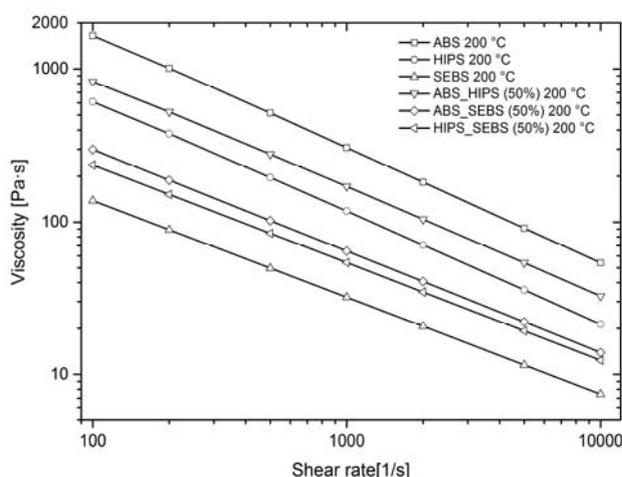


Figura 1. Curvas reológicas para los sistemas de materiales vírgenes y los sistemas binarios ensayados a 200 °C

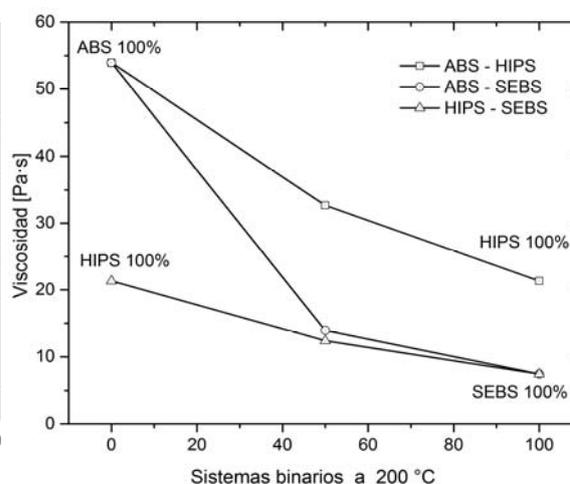


Figura 2. Curvas reológicas para materiales vírgenes y sistemas binarios ABS-HIPS, ABS-SEBS y HIPS-SEBS a velocidad de cizalla de 10000 s⁻¹ y 200 °C

Uno de los procesos de transformación de mayor exigencia en el campo de los materiales poliméricos es la inyección, donde las presiones y velocidades de cizalla presentan valores muy altos. Por otro lado, los problemas de transformación suelen surgir cuando las exigencias sobre el material son elevadas.

La Figura 2, muestra los valores de viscosidad de los materiales vírgenes y las mezclas binarias al 50% para una velocidad de cizalla de 10000 s⁻¹. Los resultados indican cierta linealidad entre las mezclas de ABS – HIPS y el HIPS – SEBS, no mostrando esta tendencia las mezclas de ABS – SEBS. En este último caso, la mezcla binaria presenta una viscosidad más cercana a la fase de SEBS.

Finalmente, se procedió a realizar los ensayos de reología capilar a los sistemas ternarios de ABS-HIPS-SEBS, este último a distintas proporciones (10%, 20%, 30%), demostrando un comportamiento pseudoplástico estable, en el que la viscosidad disminuía de forma directamente proporcional al incremento del porcentaje de SEBS en la mezcla ternaria. La disminución de la viscosidad fue más acusada a partir del 10% de SEBS, ya que con este último porcentaje a una velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) de 10000 s⁻¹

tiende a igualar la viscosidad de la mezcla binaria ABS-HIPS (50%-50%). En la Figura 3, se puede ver de manera gráfica el comportamiento de la viscosidad de la mezcla en función del incremento del TPE SEBS.

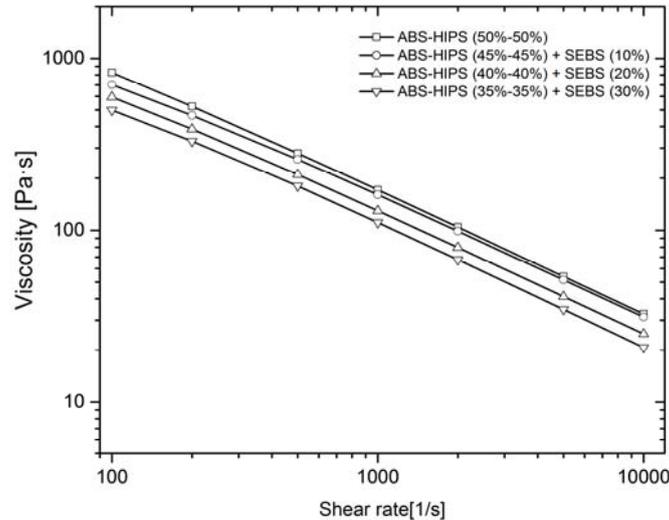


Figura 3. Curvas reológicas para el sistema binario ABS-HIPS y sistemas ternarios ABS-HIPS-SEBS a 200 °C

CONCLUSIONES

Se pudo comprobar que las mezclas poliméricas binarias compuestas de ABS - HIPS - SEBS, presentaron una linealidad bastante regular en cuanto a la viscosidad en función de la proporción empleada, salvo por la mezcla ABS-SEBS (50%-50%) cuya viscosidad se aproximó significativamente más a la fase de SEBS.

La mezcla ternaria de ABS - HIPS -SEBS, este último a distintas proporciones (10%, 20%, 30%) mostró un comportamiento pseudoplástico regular, en el cuál la viscosidad disminuyó en función del aumento de la proporción del TPE SEBS, enfatizando el hecho de que con 10% de SEBS en la mezcla ternaria, la viscosidad tiende a incrementarse conforme aumenta la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) aproximándose a la viscosidad de la mezcla binaria ABS-HIPS (50%-50%), comportamiento que no se observó para el 20% y 30% de SEBS.

REFERENCIAS

- [1] Singh, R., Singh, N., Fabbrocino, F., Fraternali, F., Ahuja, I. COMPOSITES PART B-ENGINEERING. 105, 23-29, (2016)
- [2] Peydró M. A., Parres F., Navarro R., Crespo J. E. Journal of Elastomers & Plastics (2014) DOI: 10.1177/0095244313516886
- [3] Balart, R., Lopez, J., Garcia, D., Salvador, M. European Polymer Journal. 41 (9), 2150-2160, (2005)

Modelización de la eficiencia. Estudio para residencias geriátricas.

Antonio Giménez-Morera¹, Jordi Capó Vicedo²

(1) *Universitat Politècnica de València, Department of Economy and Social Sciences, Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain angimo1@doctor.upv.es*

(2) *Centre for Research in Business Management (CEGEA), Universitat Politècnica de València, Spain. jorcavi0@esp.upv.es*

RESUMEN

El presente estudio, se presenta con el objetivo del análisis de la problemática creada por el envejecimiento poblacional. En él además de analizar el problema social que dicho envejecimiento representa, propondremos un modelo de estudio, el cual analizaremos desde el punto de vista puramente económico a través de un plan de viabilidad así como desde el punto de vista del análisis del estudio de eficiencias.

Con el estudio se pretende llegar a la conclusión de la importancia que van a adquirir las residencias en un futuro próximo además de demostrar las rentabilidades que se pueden obtener en las mismas. Dicho estudio podrá ser aplicado por las administraciones públicas y fundamentalmente por las empresas privadas que deseen invertir en la creación y gestión de residencias geriátricas.

El estudio de eficiencias nos ayudará por último a la obtención de modelos eficientes, basado en los estudios de campo que hemos realizado.

INTRODUCCIÓN

En el año 2050 habrá en España más de 16 millones de personas mayores según proyecciones estadísticas recientes. Esta cifra puede tender aún más al alza ya que probablemente se continuará con un descenso de la tasa de mortalidad. La esperanza de vida a los 65 años aumenta más que la esperanza de vida al nacer.

Un dato importante a tener en cuenta es el de que se está produciendo paulatinamente un envejecimiento de la población ya vieja. En los últimos 10 años, los octogenarios son el colectivo que más crece. En el año 2050 más de 6 millones de personas en España serán octogenarios. En la Comunidad Valenciana los índices coinciden con el Estado Español.

La prolongación de la vida de los ya viejos y su consiguiente envejecimiento adicional hará que la imagen de una persona mayor cuidando de otra de mayor edad sea una realidad en pocos años.

Es un hecho significativo que este envejecimiento reducirá la riqueza global. Con el fin de cubrir el déficit en ahorro y riqueza financiera, las economías domésticas y los gobiernos, deberán de incrementar sus tasas de ahorro e incrementar los beneficios sobre los activos que ya se posean.

Es por tanto una obligación, el diseño de políticas destinadas al apoyo de las familias y al incremento de los servicios para atender las necesidades futuras.

Las residencias de la tercera edad, pueden ser un buen negocio de futuro y además un gran potencial laboral en nuestro país, el envejecimiento de la población lleva en el punto de mira de algunas compañías hace ya mucho tiempo.

METODOLOGÍA

El análisis de productividad/eficiencia en residencias geriátricas conduce a modelos matemáticos que buscan rankings completos o incompletos.

Consideraremos un determinado número de actividades o unidades de decisión denominadas DMU's que vendrán definidas por un conjunto de outputs (cuanto más mejor) y un número de inputs (cuanto menos mejor).

Las unidades de decisión seleccionadas provienen de un estudio de las características principales que hacen que el usuario adopte la decisión de ir a una residencia geriátrica o prefiera otra.

En Data Envelopment Analysis (DEA), la información recogida empíricamente se introduce en un modelo fraccional que responde al objetivo de maximizar el ratio de eficiencia siguiendo la condición de que todos y cada uno de los ratios análogos para las distintas actividades sean iguales o menores que la unidad. Las incógnitas son pesos de alegación. Sin embargo el método DEA no proporciona un ranking completo sino que clasifica las actividades en no eficientes y eficientes, concediendo a las últimas un índice igual a 1 para todas ellas. Por tanto, el método DEA no resulta adecuado cuando se quiere conseguir un índice diferencial para cada actividad. En otras palabras se detectan ineficiencias pero no se asegura una medida objetiva de la eficiencia.

Un ranking completo de alternativas se puede obtener con el método *Single Price Model* (SPM). Este método se sigue por diversos investigadores como por ejemplo Muller y Talluri. Una aplicación a hospitales donde el método se generaliza al problema de la eficiencia de escala, se encuentra en el artículo de Ballester y Maldonado (2004).

La maximización condicionada la aplicaremos a cada una de las actividades para obtener su índice de eficiencia (score). Aplicaremos el método (SPM) a las residencias geriátricas, intentando jerarquizar las actividades (Residencia) según criterios objetivos concretados en un sistema único de pesos. El sistema único garantiza la consistencia de los datos que obtenemos.

La jerarquización de las residencias nos permitirá seleccionar aquella que sea más eficiente y la distinguirá de aquellas que la siguen.

RESULTADOS

La información que hemos recogido de la experiencia y del trabajo de campo realizado, y posterior tratamiento de la misma a través del (SPM) nos ha llevado a la elaboración del Ranking de eficiencias.

Orden	Residencia	Valor
1	Residencia 14	0,13845814
2	Residencia 15	0,11536737
3	Residencia 9	0,09597883
4	Residencia 3	0,08325024
5	Residencia 13	0,06996523
6	Residencia 2	0,06839041
7	Residencia 17	0,05529292
8	Residencia 12	0,05111837
9	Residencia 6	0,04770701
10	Residencia 1	0,04691149
11	Residencia 5	0,04186109
12	Residencia 4	0,03256882
13	Residencia 8	0,02963775
14	Residencia 7	0,02527758
15	Residencia 10	0,02321784
16	Residencia 11	0,02007105
17	Residencia 16	0,01361153
18	Residencia 18	0,00662295

La residencia o actividad número 14 ha sido la residencia que ocupa el primer lugar en la escala, dicha residencia se ajusta perfectamente al modelo definido para el estudio (MR1), la misma se encuentra perfectamente dimensionada con respecto al número de personas a las que atiende, ya que no llega a las 100 pero tampoco se queda en cantidades inferiores a 50 lo que hace que sea el modelo a seguir para la consecución de márgenes de rentabilidad amplios, dicha residencia se caracteriza también en que dispone del personal adecuado para la atención de los clientes, ampliando incluso el número de personal que requiere la legislación, pero quizás la variable que más influye comparativamente con las demás es el mayor número de habitaciones individuales de que dispone, sin dejar de lado otras variables como la de servicios complementarios que se encuentra dentro de la media y los metros de zona verde de que dispone la misma.

Por el contrario, la residencia peor clasificada en el Ranking es la residencia número 18, y el motivo es que la misma está sobredimensionada en su ocupación, aunque ofrece más servicios complementarios que todas las demás, tiene handicaps añadidos como la bajada en el ratio del personal por cliente atendido así como la subida en la variable más-peor en cuanto al número de camas no individuales y distancias hasta el centro hospitalario más cercano.

CONCLUSIONES

Por lo tanto, a través del Ranking, hemos podido lograr, identificar la residencia más eficiente con las variables utilizadas que han surgido del estudio de las preferencias de los consumidores.

Como conclusión final de este estudio podemos afirmar que el método del análisis de la eficiencia, ha podido ser aplicado al estudio de residencias geriátricas, de forma que cumpliendo la hipótesis de que el beneficio agregado de una actividad no-ineficiente debe cubrir el respectivo costo agregado llegamos a la conclusión de que la ineficiencia

se podrá asimilar como una situación de beneficios insuficientes para la cobertura de los costos, por lo tanto, el modelo que se extrae de las conclusiones del trabajo de investigación y del Ranking de actividades nos condicionará o nos ayudará en el cálculo de parámetros que deberemos de tener en cuenta a la hora de acometer proyectos destinados a la atención geriátrica.

El modelo jerarquizado extraído del estudio de las propuestas, nos sirve por lo tanto para la creación del modelo eficiente, que de otra forma no hubiésemos podido construir o al menos no tendría las garantías necesarias para lograr la optimización de rentabilidades que de forma directa vienen relacionadas con las prioridades de los consumidores.

REFERENCIAS

- [1] Ballester, E. Measuring efficiency by a single price system. *European Journal of Operational Research*, 115, pp 616-623 (1999).
- [2] Ballester, E. and Maldonado, J.A. Objective measurement of efficiency: applying single price model to rank hospital activities. *Computers and Operations Research*, 31 (4), pp 515-532 (2004).
- [3] Barker, R.D. Charnes, A. and Cooper, W.W. Some models for estimating technical and scale inefficiencies in Data Envelopment Analysis. *Management Science*, 30, pp 1078-1091 (1984).
- [4] Coscullueta, J., y Garcia, G. Centros residenciales para personas mayores en situación de dependencia: dependencia de futuro. *Revista de Servicios Sociales*, 73 pág. 35-42 (2006).
- [5] Fornas, M. El efecto de los factores demográficos sobre la demanda hospitalaria. Perspectivas. *Revista Valenciana de economía y hacienda*. 6 (3), pág. 65-84 (2002).
- [6] Instituto Nacional de Estadística (INE). Anuario estadístico (2016).
- [7] Instituto Nacional de Estadística, Bases de Datos (INE:INEBASE) (2016).
- [8] López, J., y Ridruejo, Z. Pensiones, crecimiento y envejecimiento poblacional. *Investigaciones económicas*, 27 pág. 343-367 (2003).
- [9] Montero-Muñoz, M. Estructura demográfica y sistema de pensiones. *Investigaciones económicas*, 24 pág. 297-327 (2000).
- [10] Muller, B. Ranking of technically efficient processes in the frame of the Data Envelopment Analysis (DEA) at exemplary cases of the dairy sector. *Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte*.55 (2), pp 89-105 (2003).
- [11] Talluri, S. Single price system model for optimal decisions in capital equipment purchasing. *International Journal of production research*, 40 (4), pp 1003-1016 (2002).

Robótica etimológica. La robotología y la implementación de robots en la industria.

F.J. Tormo-García

Grupo de Robótica y Mecatronica (Gromep), Universitat Politècnica de València, Campus d'Alcoi

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

e-mail: fratorg7@epsa.upv.es

RESUMEN

Aunque de forma muy breve, se expone un ensayo sobre la robotología. La robotología se presenta como una guía, manual de *“buena praxis”* ingenieril o científica de cara al diseño y la implementación de robots en este caso en industria. Partiendo de su definición etimológica que funcionará como el eje conceptual e intelectual y será la referencia de cara a la concepción, diseño e implementación de un robot.

INTRODUCCIÓN

No es de vital importancia es bueno saber de dónde venimos para saber a dónde vamos, o por los menos saber de dónde venimos para saber que se está haciendo, bien o mal, y poder parar, mejorar o rectificar. Aunque parezca un tema muy filosófico, la filosofía es parte de la ciencia o al revés, la ingeniería es ciencia y el conocimiento es la base de todo, así que se partirá desde la definición etimológica de la palabra robot.

Acuñada por el escritor checo Karel Čapek y su hermano para la obra de teatro del primero *“R.U.R. (Robots Universales Rossum)”* en 1920. Esta distópica obra narra la implementación en fábrica de una plantilla de robots humanoides con el fin de liberar al ser humano de la carga del trabajo hasta provocar un masivo despido en todos los sectores, véase la Fig. 1. Etimológicamente la palabra *“robot”* deriva del checo *“robotá”*, referido especialmente a los llamados *“trabajadores alquilados”* que vivieron en el Imperio Austrohúngaro hasta 1848 (es decir, un trabajo o trabajador forzado, servil o esclavizado) y *“rabota”* (servidumbre), podemos observar en todas ellas la raíz RBT o RB y según las deformaciones culturales estas pueden aparecer como LV, LB o RV como se puede observar en la definición de trabajo en alemán *“arbeit”*, ruso *“rabot”*, en italiano *“lavoro”*, en latín *“labor”* o francés *“larkin”* la cual se utiliza para referirse a un criado o sirviente o *“corvee”* para faena.

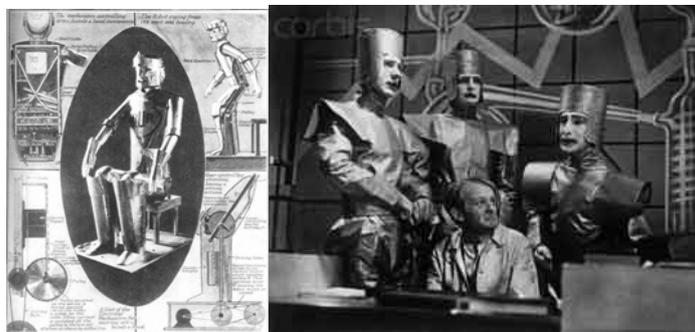


Figura 1. Imágenes de la obra de Karel Čapek *“R.U.R. (Robots Universales Rossum)”* en 1920.

Vistas las referencias al trabajo, se abordará su definición etimológica.

Existen dos vertientes de la etimología de trabajo, aunque las dos se abordan desde su punto de vista etimológico veremos que una se acerca más a una cuestión conceptual y la otra puramente ligística. La primera, la conceptual (la que nos servirá para argumentar esta teoría) expone que la palabra trabajo procede del latín “*tripaliare*” y esta a su vez de “*tripalium*” un yugo hecho con tres palos con el cual amarraban a los esclavos para ser azotados y así proporcionar dolor y sufrimiento.

La segunda definición, la basada en un análisis lingüístico más profundo es la que relaciona la raíz RB o sus deformaciones LV, LB o RV como se ha comentado anteriormente con la definición real de trabajo. La T inicial es un prefijo indoeuropeo que significa exclusión. Por tanto, aquellos que trabajan están excluidos de la labor en el sentido más noble del término. El trabajo vendría a ser la actividad de los siervos, en oposición a las otras actividades consideradas más nobles realizadas por los hombres libres.

Comprobada y expuesta la relación entre etimologías revisaremos rápidamente en qué punto se encuentra la investigación de la robótica industrial.

Actualmente la colaboración entre humanos y máquinas en una planta de fabricación [1, 2], véase la Fig. 2, como son los manipuladores móviles, técnica en la que se combinan las aplicaciones de robots colaborativos y la movilidad, lo cual incrementa el impacto en la interacción robot-humano. El estudio de los sistemas complejos en el ámbito de la teoría de control y la toma de decisiones de cara a la integración en un robot industrial al igual que la visión artificial son los temas de interés en el campo de la investigación y el desarrollo de la robótica industrial. Una investigación que no satisface más que al interés del empresario y del estado, relegando al trabajador a un estado de confinamiento en el olvido sin darle un futuro mejor ni teniendo en cuenta las consecuencias reales de todas estas técnicas.



Figura 2. Robot en colaboración con un trabajador.

DESARROLLO

La relación entre trabajar, servir y sufrir es directa y para nada nueva, solo que se ha visto difuminada, criminalizada y perseguida por la tesis nacionalsocialista de que el trabajo nos hará libres como podemos ver un modelo de trabajador ávido, el cual ha podido o ha creído encontrar una vía de escape del esclavo estándar mediante, estudios teledirigidos por el estado o como nuevo empresario, pero aun así sigue atrapado entre las mismas paredes que el resto de trabajadores, sosteniendo y perpetuando el sistema [3]. El trabajo es la técnica de dominación más efectiva creada por los poderes y el hombre, por naturaleza, no desea trabajar, así lo demuestran las conquistas del movimiento obrero, que han ido siempre encaminadas en esa dirección. Aunque se consideren formas merecidas de escaqueo las reducciones en la jornada laboral y la mejora en las condiciones, bajas médicas, de lactancia, etc. se justifican en esta teoría como una forma de cambio no polémica y de transición sin agitación social. Así pues, se tiene una herramienta útil para contraatacar, el robot y un concepto que lo sostiene, la robotología, pues combatamos.

La concepción del diseño y la implementación de los robots debe partir de las siguientes premisas, herramientas que nos faciliten la vida y máquinas que tengan como objetivo final el de liberar la mano obrera del ser vivo y no en beneficio del empresario o del estado, sino en beneficio de quien ha hecho posible tal hazaña intelectual y técnica, el pueblo.

Como indica la segunda etimología de trabajo expuesta anteriormente, es la exclusión de un grupo de personas de las tareas nobles para estar al servicio de otro grupo (no será necesario comentar el tamaño de tales grupos), es el nacimiento de las clases. Con las clases los derechos, con los derechos la reivindicación y con ella, la guerra y la historia. Por historia y derecho, el diseño e implementación de robots debe atender a los siguientes criterios y fases:

- Concepción de la tarea y consecuencia de la implementación: Se deben optimizar los recursos en su diseño para que el empresario no vea en el robot un objeto con el que deba amortizar la inversión con el despido de más trabajadores.
- Roles derivados de la implementación: Como son el trabajo colaborativo, funciones de teleoperación, tareas de diseño, mejora o de mantenimiento.
- Fases, niveles de descarga laboral: Como son la implementación parcial o total y sus tiempos de implementación, siempre en función del operario y sus roles, si es una implementación rápida no es viable para el trabajador, salvo que el empresario tenga una alternativa laboral para el operario.
- Nivel de descarga laboral, nuevos derechos del trabajador: Reconocer como derechos la reducción de la jornada laboral por implementación de robots, la protección en riesgos laborales más avanzada mediante tecnología derivada de la robótica, una jubilación anticipada para trabajadores con una edad por encima de los 55 años y que así lo deseen, y como consecuencia de la desesclavización la herencia tecnológica del obrero de cara a los descendientes.

Se crea el concepto de robotólogos, a grandes rasgos, un científico de carácter libertario que mire por el bien común, con un ojo en la sociedad y otro en la industria.

Como robotólogos tenemos en nuestras manos la responsabilidad de que los trabajadores, hasta que no se consiga tal objetivo final, no caigan en olvido debido a la implementación de robots, que se creen y respeten unos nuevos derechos derivados de esta implementación.

CONCLUSIONES

¿Es buena la implementación de robots? Quita puestos de trabajo, sí, pero también se requiere mano de obra para la mejora de estos robots, para su implementación y la nueva concepción de estas herramientas. Por otra parte, mientras que el beneficio de esta implantación sea para el empresario, no. ¿Por qué no? Porque, aunque el empresario sea quien tiene el poder económico, los robotólogos tienen el conocimiento, conocimiento adquirido a lo largo de muchos años de estudio y experimentación el cual aparte de la remuneración económica que conlleva debe integrar las exigencias de la robotología, anteriormente expuestas.

Un resultado real de este concepto a día de hoy es la reducción de la jornada laboral. Como contrapunto los operarios remplazados se verán obligados al aprendizaje y con este, al conocimiento, nuestra gran baza.

Un conocimiento organizado es más valioso que un recurso adquirido.

REFERENCIAS

- [1] Heyer, C. Human-Robot interaction and future industrial robotics applications. In Proceedings of the IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS2010), Taipei, Taiwan. Ieee, pp. 4749-4754. (2010).
- [2] Bjoern, M. New safety standards for collaborative robots, ABB YuMi® dual-arm robot. Workshop "Robotic co-workers - methods, challenges and industrial test cases", (IROS 2015), Hamburg, Germany. (2015).
- [3] Tarín. A. Anarquismo y desmitificación del trabajo. Disponible en: <http://www.alasbarricadas.org/noticias/node/20177/> (2012).

Eliminación de metales pesados mediante coagulantes naturales y técnicas de membrana

Luz Adriana A. Heredia⁽¹⁾, Maria-Fernanda López-Pérez⁽²⁾, J. Lora García⁽²⁾

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

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

RESUMEN

Para la eliminación de la presencia de metales pesados residuales, contenidos en aguas de superficie, destinadas para riego complementario, en zonas mineras en vías de desarrollo del Altiplano boliviano se proponen dos métodos, uno experimental utilizando la técnica de membrana de ultrafiltración mejorada con micelas, y otro analítico de biosorción con levadura *Saccharomyces Cerevisiae*. Estas técnicas permiten alcanzar altos coeficientes de rechazo promedio, dependiendo del metal a ser extraído y la tecnología seleccionada.

INTRODUCCIÓN

El agua símbolo de pureza, se ha vuelto gradualmente en un producto alimentario que debe responder a normas de calidad cada vez más severas. La contaminación presente en los efluentes industriales y de labor extractiva puede ser de muy diversa naturaleza, siendo de especial interés la provocada por metales pesados ya que no son biodegradables en condiciones naturales, tienden a acumularse en los organismos vivientes causando diferentes desórdenes y enfermedades.

Respecto al agua las actividades de extracción minera se han clasificado en dos amplios grupos el del uso del agua y el de contaminación del agua.

Si bien existen tecnologías exactas que permiten el tratamiento de aguas, en Bolivia, en la región del altiplano, en zonas con características agroproductivas y de extrema pobreza las aguas provenientes de la industria de extracción minera y pasivos mineros que son tratadas total o parcialmente, confluyen o van directamente a los ríos cuyas aguas son usadas para riego complementario, los metales pesados presentes detectados son principalmente el plomo, arsénico, mercurio, cadmio, zinc, cobre, hierro y manganeso.

La remoción de los metales pesados en aguas residuales puede ser hecha por medio de diversos procesos, tales como precipitación por vía química, osmosis reversa, coagulación, adsorción, oxireducción, la selección del tratamiento más adecuado depende de la concentración inicial del metal, de los componentes del agua residual, del capital de inversión y del coste operativo, de la flexibilidad de la planta y del impacto ambiental.

La ultrafiltración (UF) es un proceso de separación mediante membranas que se basa en la eliminación por tamaño (en un rango de 0.05 μm a 1 nm), cuya fuerza motriz con la que trabaja es la diferencia de presión entre las dos caras de la membrana y que tiene dos productos, el de retención (moléculas grandes) y el de permeado (moléculas pequeñas). La ultrafiltración se ha vuelto una técnica con diversos matices de aplicación como por ejemplo en el tratamiento de las aguas, efluentes industriales, producción de agua potable y tratamiento de efluentes, entre otros. [1,2]

La biosorción es una tecnología que representa una alternativa eficiente y de bajo coste a los tratamientos tradicionales de recuperación de metales pesados en efluentes acuosos, permitiendo la reutilización de residuos procedentes de procesos industriales o agrícolas, de los diferentes tipos de biosorventes tanto de origen vegetal como microbiano, las células de la levadura *Saccharomyces cerevisiae* se constituye en una buena alternativa para la remoción de metales en efluentes líquidos [3].

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Toma y análisis de las muestras

En la etapa del método experimental con membrana, se ha realizado la identificación (en términos de contenidos de metales pesados) de datos de muestras reales de aguas de superficie. Posteriormente, se han realizado el experimento de ultrafiltración, bajo las siguientes características:

Tabla 1. Datos y cálculos para la medida del hierro en disolución (ISO 6332)

Material Base		
Sulfato de hierro (II) pentahidratado (mineral: siderito) =	$\text{FeSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Masa atómica (para 1 mol) =	242.135	g/mol
Masa atómica del Hierro contenido (en 1 mol) =	55.845	g/mol
	56	g/mol
Medida de Sulfato de Hierro (II) para 1 litro de disolución (agua destilada) =	1	litro
	20	mg de Fe
	0.0865	gr
Medida de Sulfato de Hierro (II) para 10 litros de disolución =	10	litros
	0.865	gr
Surfactante		
Dodecil Sulfato Sódico (SDS) =	Alconox	
Peso molecular del SDS =	288.38	g/mol
	0.008	moles
Medida de SDS para 1 litro de disolución (agua destilada) =	1	litro
	2.3	gr
Medida de SDS para 10 litro de disolución (agua destilada) =	10	litros
	23.0	gr

Ensayos de ultrafiltración

Se ha empleado membrana de poliamida aromática (PA) y se ha seguido el siguiente proceso:

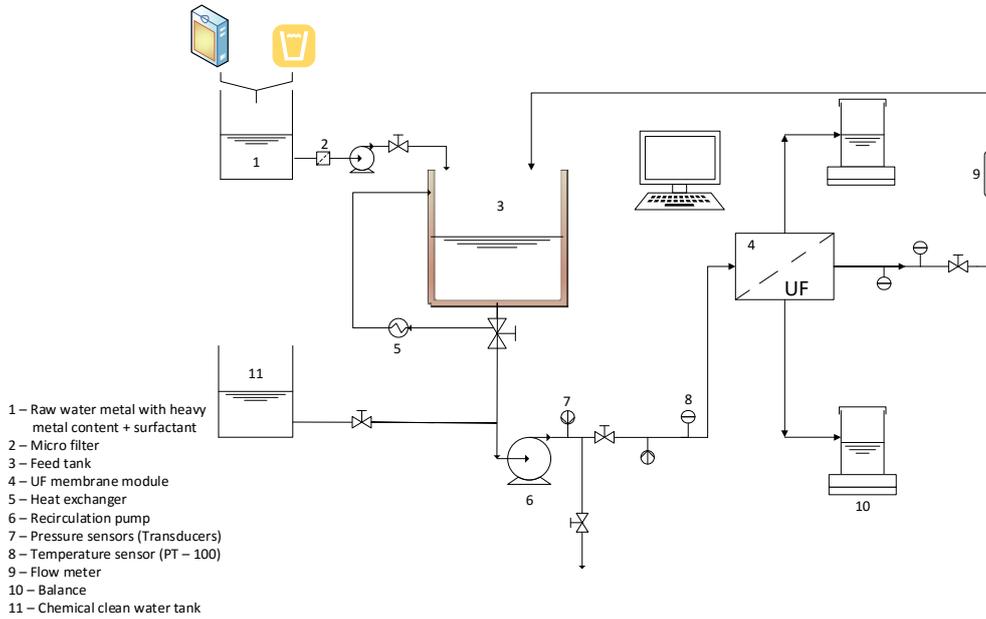


Figura 1. Proceso de ultrafiltración mejorada con micelas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

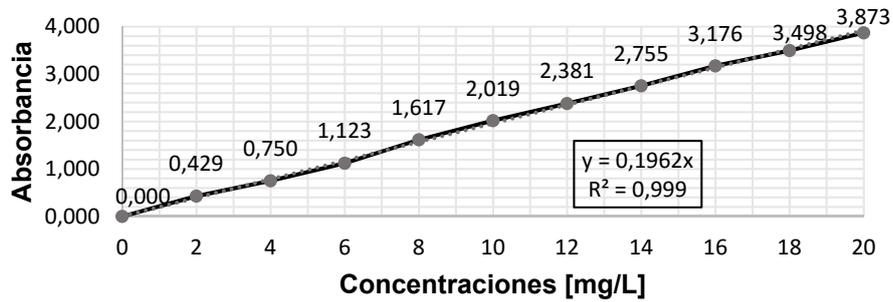


Figura 2. Recta de calibrado

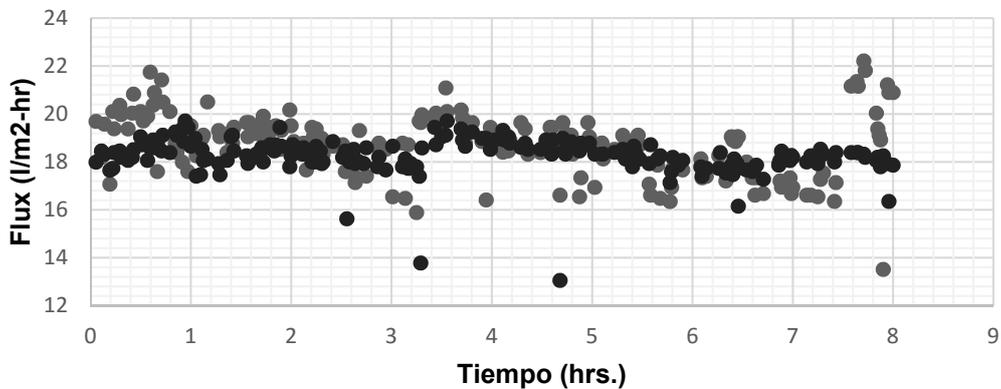


Figura 3. Flujo de permeado en función del tiempo

Se ha obtenido una concentración inicial de 18.1 mg/l de hierro y una concentración final de 2.4 mg/l de hierro.

En la etapa del método analítico por bioadsorción, se ha adoptado una metodología consistente en el tratamiento clásico por reducción y precipitación aliado a un sistema de pulido que utilizó la levadura *Saccharomyces Cerevisiae* para la remoción de metales pesados residuales.

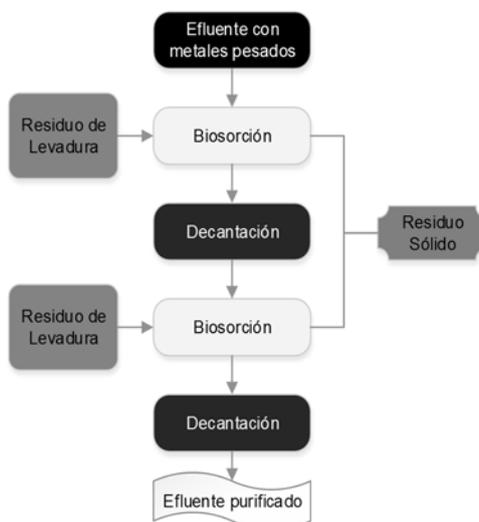


Figura 4. Proceso tipo para biosorción

CONCLUSIONES

Se ha logrado la viabilidad del método por membranas de ultrafiltración mejorada con micelas, para la eliminación del metal pesado Fe, contenido en disolución sintética de sulfato de hierro II y surfactante tipo SDS, resultando su eliminación en un 86.75%.

Se ha proyectado el proceso para ejecución del método de biosorción con una masa microbiana accesible, como lo es la levadura *Saccharomyces Cerevisiae*, para la eliminación de metales pesados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Universitat Politècnica de València y a la Universidad Católica Boliviana "San Pablo", por el apoyo brindado en la elaboración del presente trabajo realizado para la Maestría de Investigación en Tecnología del Agua.

REFERENCIAS

- [1] Cheyan, M. (1998). *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. United States of America: CRC Press LLC.
- [2] Mulder, M. (1991). *Basic Principles of membrane technology*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- [3] Wang, J., Chen C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, 24,427-451.

Optimización de parámetros de operación en proceso de ultrafiltración para la eliminación de materia orgánica en la regeneración de aguas de proceso de una industria papelera

Mayko Rannany S. Sousa, Jaime Lora-Garcia, Maria-Fernanda López-Pérez
Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM) Universitat Politècnica de València (UPV). Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n 03801 Alcoy (Alicante). e-mail: maysanso@doctor.upv.es

RESUMEN

El objetivo de ese artículo es estudiar la eficiencia de un proceso de UF para la eliminación de material orgánico coloidal, en una planta piloto de laboratorio, mediante optimización de los parámetros de operación que incluyen velocidad de flujo de entrada (VFE), presión transmembrana (TMP) y temperatura.

INTRODUCCIÓN

El agua es una materia prima esencial para la fabricación de papel y cartón, lo cual se genera un gran volumen significativo de hasta 70 m³ de aguas residuales por cada tonelada de papel y cartón producido, dependiendo de la naturaleza de la materia prima, del tipo de producto terminado y del grado de reutilización del agua en el proceso [1,2]. Los efluentes crudos de la fabricación de papel y cartón pueden ser potencialmente contaminantes al medio ambiente, debido a elevados niveles de carga de contaminación por sólidos suspendidos (90-240 kg/tonelada de papel producido), demanda bioquímica de oxígeno (85-370 kg/tonelada de papel producido) y demanda química de oxígeno (500-1100 kg/ tonelada de papel) [3] además de una variedad de desechos gaseosos, líquidos y sólidos [4]. El tratamiento de las aguas residuales es parte crítica del proceso productivo y en general las propias fabricas tienen sus propias plantas de tratamiento de efluentes mediante técnicas convencionales, las que en algunos casos son insuficientes para cumplir los límites permisibles de la normativa vigente, por lo que tienen que ser conducidos a una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) Municipal para su posterior tratamiento. En caso específico abordado en ese estudio algunos parámetros de calidad físico-químicos de los efluentes de la fabricación de papel reciclado son presentados en la tabla 1 [5].

Tabla 1- Parámetros típicos de calidad físico-químicos del agua residuales producción de cartón reciclado. * Parámetros en mg / L excepto pH, DBO₅/ DQO, y tamaño de flóculo/ partícula en µm.

Parámetros	Rango*
pH	6.2–7.8
Tamaño de flóculo/ partícula	08–300
Temperatura °C	35–45
Demanda química de oxígeno (DQO)	3380–4930
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	1650–2565
DBO ₅ / DQO	0.488–0.52
Alcalinidad	300–385
Ca	375–420
Mg	10–15
Sólidos totales (TS)	3530–6163
Sólidos disueltos totales (TDS)	1630–3025
Sólidos Suspendidos Totales (TSS)	1900–3138
Total de sólidos volátiles (VSS)	840–2920

Sin embargo, estos efluentes presentan un tipo de materia orgánica biodegradable en estado coloidal y pueden ser sometidos a un proceso adicional tratamiento mediante ultrafiltración (UF) para la eliminación de coloides y la reutilización de las aguas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Agua de proceso usada en la ultrafiltración (agua residual de la producción de papel reciclado)

Las muestras de agua residuales usadas en ese estudio son provenientes de un tratamiento secundario de agua residual (reactor biológico) de una fábrica de producción de papel y cartón reciclado ubicada al sur de la comunidad autónoma de Valencia – España. Algunas de las principales características del agua residual son presentadas en la tabla 2.

Tabla 2 - Características físico-químicas del agua residual usada en los experimentos.

Turbidez (NTU)	DQO (mg/L)	Sólidos Suspendidos Totales (TSS) (g/L)	Sólidos <i>sedimentables</i> (SSC) (mg/L)	Conductividad (ms/cm)	pH	Nitrógeno total (mg/L)	Temperatura °C
39.5	252	0.1986	3.5	3.56	7.8	1.7	23.5

Planta piloto de ultrafiltración

Se llevarán a cabo ensayos experimentales de filtración en flujo cruzado en una planta piloto UF, consistente en un tanque para soluciones de alimentación con una capacidad de 10 litros, un módulo de UF para membranas planas con un área efectiva de 154,8 cm² (el módulo permite trabajar con dos membranas en paralelo), una bomba hidráulica 3CP-1221 responsable por la circulación del fluido (agua del proceso) en el sistema. Adquisición de datos (temperatura de entrada y presión entrada/salida) mediante tarjeta DAQ y software LabVIEW®. El flujo de permeado a través de la membrana en tiempo real se calculó a partir de la diferencia entre las medidas de peso para el permeado registrada en una balanza de precisión, los resultados obtenidos fueron analizados mediante MALTAB® (Mathworks). El diagrama esquemático para el proceso de la planta piloto se muestra en la Figura 1.

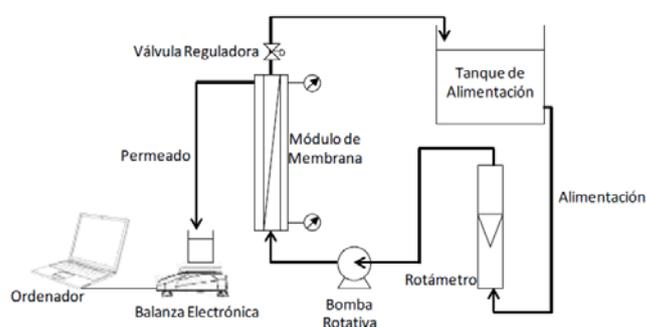


Figura 1. Esquema de la planta piloto de membranas para ensayos de UF.

Efectos de las variables de proceso en el flux de permeado (UF)

Al comienzo de la experimentación se midió el flux de permeado en la membrana con agua pura (agua desionizada) sin ensuciar la misma, con el objetivo de caracterizar la membrana de Polisulfona (PES) de peso molecular de 10 kDa. Una vez caracterizada la membrana, las pruebas de eficiencia en la eliminación de material orgánico coloidal y disminución del flux de permeado sobre efectos de los parámetros de operación (velocidad de flujo de entrada, presión transmembrana y temperatura) se llevaron a cabo con aguas residuales pre- tratadas a 5 micras en una planta de filtración

convencional. Los experimentos se realizaron a diferentes presiones transmembrana (1.0, 2.0 y 3.0 bar), velocidad de flujo de entrada (4.5, 3.0 y 1.5 L / min), temperatura (22 ° C y 30 ° C) y concentración de alimentación de sólidos suspendidos totales de 0.1986 g / L.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las figuras 2, 3 y 4 muestran respectivamente los efectos de la presión transmembrana, de la velocidad de flujo de entrada y de la temperatura en el flux de permeado, para un proceso de UF con membrana (PES) de 10 kDa y resistencia intrínseca (R_m) previamente determinada alrededor de $1,629 \cdot 10^{12} (\text{m}^{-1})$.

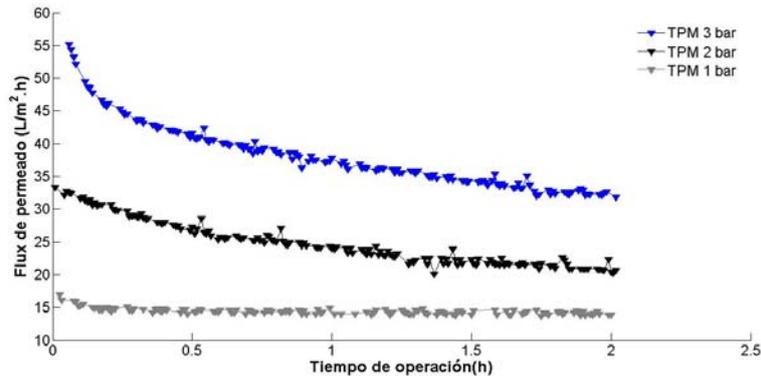


Figura 2 - Flux de permeado durante UF vs Tiempo de operación, a diferentes presiones transmembrana (1.0, 2.0 y 3.0 bar).

Transmembrana presión es un importante parámetro operación en UF y afecta directamente el flux de permeado, un aumento en la TPM resulta en un aumento proporcional del flux permeado inicial. También se puede observar cuanto más alta la TPM resulta en mayor declino del flux de permeado, causado principalmente por el depósito de sólidos en suspensión y coloides sobre la membrana, que podemos tomar como una analice preliminar de la tasa global de ensuciamiento de la membrana (R_t):

$$R_t = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_p} - R_m.$$

La figura 3, muestra el efecto de la velocidad de flujo de entrada sobre la disminución del flujo de permeado operado a una TPM de 3.0 bar. Para cada VFE examinado, observamos una disminución en el flux de permeado, alcanzando un valor de estado estacionario aproximadamente después 120 minutos de operación. También podemos observar que el aumento de la velocidad de flujo de entrada aumenta la velocidad de flux de permeado, principalmente por el aumento del coeficiente de transferencia de masa promovido por la turbulencia dentro del módulo de UF.

En la figura 4, observar sé que el aumento de la temperatura de operación resulta en aumento del flux de permeado debido a la disminución de la viscosidad de la solución de alimento. Así es favorable trabajar a temperaturas de operación elevadas siempre que posible sin dañar la membrana o los componentes de la solución de alimento y permeado. Sin embargo, mayores temperaturas resultas en mayores consumos de energía.

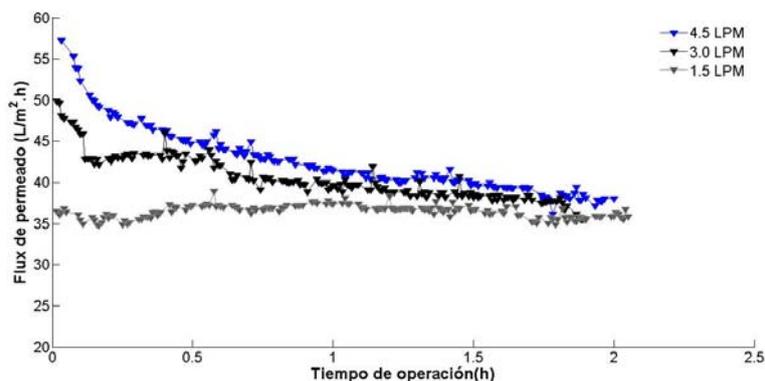


Figura 3 - Flux de permeado durante UF vs Tiempo de operación, a diferentes velocidades de flujo de entrada (4.5, 3.0 y 1.5 L / min).

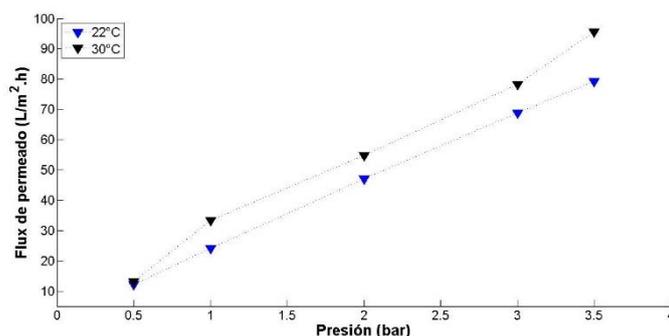


Figura 4 - Relación entre el flux de permeado y presión transmembrana, a diferentes temperaturas (22°C y 30°C).

CONCLUSIONES

Este estudio evaluó los efectos de algunas variables de operación (velocidad de flujo de entrada, presión transmembrana y temperatura) en un proceso de UF para la eliminación de materia orgánica en la regeneración del agua en una industria papelera. Los resultados experimentales muestran que el mayor valor del flux de permeado a través de la membrana fue de aproximadamente 55.16 L/m²/h (J_0), $J_{ss} = 31.84$ L/m²/h y $R_t = 1.89 \cdot 10^{13}$, obtenidos 3.0 bar, 4.5 L/min and 30 °C.

REFERENCIAS

- [1] G. Thompson et al. The treatment of pulp and paper mill e.uent: a review. *Bioresource Technology* 77 (2001) 275 – 286.
- [2] Martin A. Hubbe, Jeremy R. Metts,. Wastewater treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities. *BioResources* . 2016, Vol. 11 Issue 3, p1-139. 139p. 23 Diagrams, 2 Charts.
- [3] Mathur RM, Panwar S. Agro-based pulp and paper mills: environmental status, issues and challenges and the role of Central Pulp and Paper Research Institute. In: Tewari PK (Eds) *Liquid asset, proceedings of the Indo-EU workshop on promoting Efficient Water Use in Agro Based Industries*. TERI Press, New Delhi, India, pp: 99-114.
- [4] Ali M, Sreekrishnan TR (2001) Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Adv Environ Res* 5: 175-196.
- [5] 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.

PLA plastificado para uso agrícola

P. Cordobés, A. Carbonell-Verdú, D. García-García, M. D. Samper

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

RESUMEN

El PLA es un poliéster producido a partir de ácido láctico derivado de recursos renovables. Es un polímero muy interesante para uso agrícola debido a su biodegradabilidad. Sin embargo, la baja flexibilidad de este polímero limita sus aplicaciones. Por este motivo, el PLA ha sido mezclado con aceite de karanja epoxidado (EKO). La adición de EKO disminuye la temperatura de transición vítrea e incrementa la elongación a la rotura.

INTRODUCCIÓN

El ácido poliláctico (PLA) presenta propiedades interesantes como son la biodegradabilidad, biocompatibilidad, buena procesabilidad y buenas propiedades mecánicas. Por estas razones el PLA es un candidato interesante en muchas aplicaciones, por ejemplo, debido a que es brillante y transparente, resistente a la humedad y a la grasa y tiene características de barrera de sabor y olores similares al polietilentereftalato lo hacen idóneo para su uso en envases para alimentación [1]. Debido a su estabilidad a la luz UV y a su baja inflamabilidad se utiliza en tejidos que no se decoloran y en no tejidos para aplicaciones en agricultura [2]. El PLA también es biocompatible y se usa ampliamente en la industria médica como en liberación controlada de medicamentos [3] o en ingeniería de tejidos [4].

Sin embargo, la rigidez y fragilidad del PLA puro limitan su uso en un amplio rango de limitaciones. Para mejorar las propiedades mecánicas dúctiles del PLA se pueden aplicar diferentes técnicas sin alterar su condición de ser respetuoso con el medio ambiente, por ejemplo, mezclar el PLA con diferentes polímeros [5-7]. La mejora de las propiedades dúctiles también se puede conseguir incorporando plastificantes no tóxicos [8-10] o la utilización de aceites vegetales [11, 12].

Los aceites vegetales son económicos, tienen baja toxicidad y se pueden modificar químicamente para mejorar algunas propiedades, y por tanto son interesantes para usar como plastificantes o en la formulación de nuevos materiales.

En el presente estudio, se ha utilizado aceite de karanja epoxidado (EKO) para modificar las propiedades dúctiles del PLA. El trabajo se centró en el estudio de las propiedades térmicas y mecánicas del PLA modificado con un 2,5% de EKO, con el fin de obtener un equilibrio entre propiedades dúctiles y resistentes.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Proceso de epoxidación del aceite de karanja

La epoxidación del aceite de Karanja, suministrado por Cosaveg (Córdoba, España) se realizó mediante el método "in situ", los productos utilizados para la epoxidación fueron: ácido acético (CH_3COOH), suministrado por Sigma Aldrich, peróxido de hidrógeno

(H₂O₂) suministrado por Panreac Chemistry y ácido sulfúrico (H₂SO₄) suministrado por Panreac Chemistry. En la tabla 1 se pueden observar las condiciones óptimas de epoxidación del aceite de Karanja.

Tabla 1. Condiciones óptimas de epoxidación del aceite de Karanja.

Condiciones óptimas de epoxidación	
Ratio molar de peróxido	3
Ratio molar de ácido acético	0.5
Temperatura manta	80-85°C
Volumen aceite (ml)	200
Volumen ácido acético	19.05 mL
Volumen de peróxido	186.67 mL
Volumen de ácido sulfúrico	1.49 mL
Tiempo óptimo	4 horas

Producción de PLA plastificado con EKO

Inicialmente se el PLA fue secado a 60°C durante 24 horas con el fin de eliminar la humedad pues de lo contrario se podría producir una degradación hidrolítica. A continuación, se realizó la mezcla con el aceite de karanja epoxidado (2,5%) con el PLA y se procesó mediante extrusión en una extrusora de doble husillo cortante a 12 rpm y con una temperatura de procesado de 165 – 180 °C para obtener el PLA plastificado con EKO. Posteriormente, la muestra PLA-2,5EKO fue extruida para obtener cast-film a una temperatura alrededor de 200 °C a 35 rpm.

El film obtenido se caracterizó mediante tracción, calorimetría diferencial de barrido (DSC), ángulo de contacto, colorimetría, degradación en tierra, tasa de transmisión de oxígeno (OTR) y caracterización microscópica de barrido (SEM).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez realizado la epoxidación del aceite de karanja se realizaron los films de PLA con 2,5% de aceite de karanja. En la figura 1 se puede observar las propiedades mecánicas de los films realizados, se puede observar que la adición de aceite de karanja prácticamente no disminuye la resistencia a tracción, ya que el film de PLA presenta una resistencia de 41,8 MPa y el film con un 2,5% de EKO 40,2 MPa, el cambio más significativo se encuentra en el alargamiento, ya que el film de PLA alarga 6,8 % y la adición de 2,5% de EKO 12 %, un 76% más.

Por otro lado, se realizó el ensayo de humectabilidad del film, figura 2, y se puede apreciar que el ángulo de contacto del film con EKO es superior ya que presenta un valor de 74,2° respecto a 71,2 ° del film de PLA, este datos nos indica que el film de PLA-2,5EKO es más hidrófobo que el film de PLA.

Los films realizados fueron sometidos a degradación en tierra según la norma ISO20200:2015 con el fin de determinar el tiempo que tardan en degradar bajo estas condiciones, en la figura 3 se pueden observar films recuperados después de estar enterrados 1, 3, 7 y 14 días.

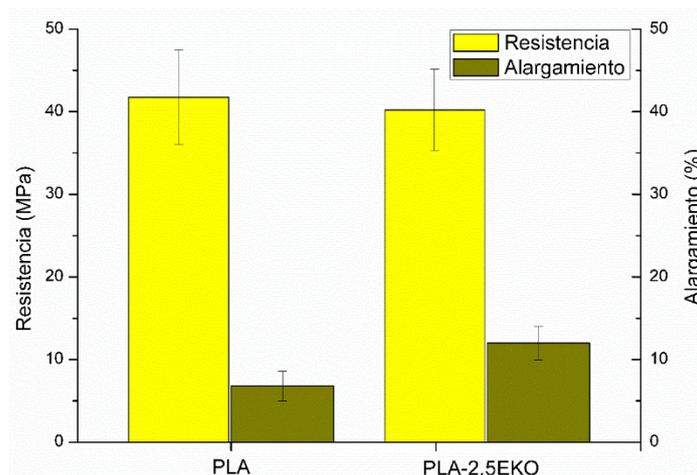


Figura 1. Propiedades mecánicas de film PLA y film PLA plastificado con 2,5% de EKO.

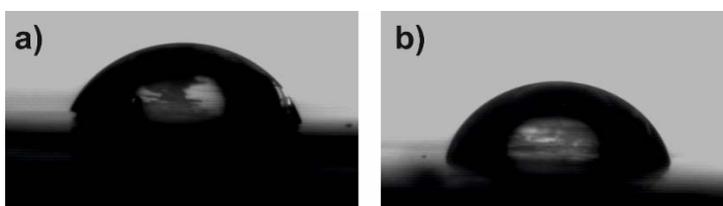


Figura 2. Imágenes del ángulo de contacto de agua sobre film de a) PLA y b) PLA-2,5EKO.

A tiempo 0 se puede observar que los films son completamente transparentes y con solo 1 día en condiciones de compost el film se vuelve blanquecino, indicando el inicio de la degradación, los films enterrados 7 días ya son quebradizos y se recuperan rotos en diferentes trozos y los fragmentos de film recuperados el día 14 son prácticamente en su totalidad inferiores a 2 mm, lo que se puede considerar como fin de la degradación.

Tiempo degradación (días)	0	1	3	7	14
PLA					
PLA-2,5EKO					

Figura 3. Imágenes del film degradado en condiciones de compostaje de muestras de film de PLA y PLA-2,5EKO.

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que al añadir el aceite de karanja al PLA, éste actúa como plastificante mejorando así las propiedades dúctiles del material, como el alargamiento a la rotura. Además, el aceite de karanja epoxidado provoca un aumento de la hidrofobicidad en el film de PLA y en cambio no se observa ninguna influencia en la degradación en suelo de los films.

Por tanto, el film realizado con aceite de karanja epoxidado mejora las propiedades dúctiles del film de PLA, pero se debe conseguir un mayor alargamiento para poder ser apto para film destinado a agricultura ecológica.

REFERENCIAS

- [1] Alam J., Alam M., Raja M., Abduljaleel Z., Dass L.A., International Journal of Molecular Sciences. 15, 19924-19937 (2014).
- [2] Dharmalingam S., Hayes D.G., Wadsworth L.C., Dunlap R.N., Debruyne J.M., Lee J., Wszelaki A.L. Journal of Polymers and the Environment. , 23, 302-315 (2015).
- [3] Serafini L.M., Lis Arias M., Carreras N., Luis Boemo R., Antonio Tornero J. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications. 33, 4002-4008 (2013).
- [4] Llorens E., Calderon S., Del Valle L.J., Puiggali J. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications. 50, 74-84 (2015).
- [5] Arrieta M.P., Fortunati E., Dominici F., Lopez J., Kenny J.M. Carbohydrate Polymers. 121, 265-275 (2015).
- [6] Vieira A.C., Vieira J.C., Ferra J.M., Magalhaes F.D., Guedes R.M., Marques A.T. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 4, 451-460 (2011).
- [7] Zhang K.Y., Ran X.H., Zhuang Y.G., Yao B., Dong L.S. Chemical Research in Chinese Universities. 25, 748-753 (2009).
- [8] Chieng B.W., Ibrahim N.A., Yunus W.M.Z.W., M.Z. Hussein M.Z. Journal of Applied Polymer Science. 130, 4576-4580 (2013).
- [9] Piorkowska E., Kulinski Z., Galeski A., Masirek R. Polymer. 47, 7178-7188 (2006).
- [10] Burgos N., Martino V.P., Jimenez A. Polymer Degradation and Stability. 98, 651-658 (2013).
- [11] Chieng B.W., Ibrahim N.A., Then Y.Y., Loo Y.Y. Molecules. 19, 16024-16038 (2014)
- [12] Premeh N., Li J., Liu D., Das K., Maiti S., Zhang Y. Polymer Science Series A. 56, 856-863 (2014).

Soldadura de un tejido 3D polimérico para sustitución de cartílago

M.A. Sellés⁽¹⁾, S. Sánchez-Caballero⁽¹⁾, E. Pérez-Bernabeu⁽²⁾, V. J. Seguí⁽¹⁾, R. Plá-Ferrando⁽¹⁾

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

(2) Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y de Calidad

RESUMEN

Un problema común para los pacientes jóvenes es el daño localizado del cartílago. Esto puede sanar, pero a menudo resulta en una condición dolorosa que requiere intervención. Se ha sugerido una tela de polímero tridimensional tejida soldada como un reemplazo de cartílago adecuado porque dichos materiales coinciden estrechamente con las propiedades mecánicas del cartílago artificial. Sin embargo, estos materiales son malos cuando se evalúan con respecto al desgaste. Una investigación microscópica de los mecanismos de desgaste mostró que es fundamental que las fibras no se desvíen lateralmente bajo una carga normal. Esta observación condujo a la utilización de un nuevo procedimiento para la soldadura láser selectiva de las capas superficiales de tejidos tridimensionales con el fin de mejorar su resistencia al desgaste. Las evaluaciones experimentales se realizaron en una disposición de pin-on-disc con una carga biomimética. Todos los materiales utilizados en los estudios se han utilizado previamente en dispositivos ortopédicos o cumplen los requisitos de la aprobación de biocompatibilidad Clase VI de la Convención Farmacopea de los Estados Unidos (USP). Las velocidades de desgaste se redujeron significativamente y la vida útil de los tejidos se mejoró notablemente debido a la soldadura superficial, haciendo de esta una opción viable para la sustitución del cartílago in vivo.

INTRODUCCIÓN

El uso de tejidos se ha investigado ya para usos ortopédicos, tanto como construcciones de ingeniería de tejidos como como implantes sintéticos. El empleo de tejidos 3D de colágeno se ha utilizado como sustitución de un canino [1]. Se ha realizado un polilactida-co-glicolida tridimensional trenzado (PLAGA) y se ha evaluado para su uso como una estructura de tejido bi-reabsorbible para la reconstrucción del LCA [2]. Las propiedades mecánicas de la estructura son similares a los de una ACL natural, mostrando potencial de reconstrucción de la tibia y el hueso femoral [2].

La sustitución sintética del tendón de Aquiles fueron creados a partir de quitina, poli-ε-caprolactona (p-CL) y ácido poliláctico (PLA) para la implantación en conejos [3]. Tanto el PLA y los chitin / p-CL híbridos mostraron un ritmo de crecimiento interno y de resistencia a la tracción aceptables [3]. Tejidos de polietileno tereftalato (PET) se utilizaron como estructuras para generar reemplazo de tendones [4].

Otros autores propusieron tejidos tri-axiales tridimensionales de polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE) como implantes sintéticos para el cartílago, el

menisco y el reemplazo de discos intervertebrales [5]. Estos tejidos han mostrado un comportamiento mecánico similar al cartílago y a los discos intervertebrales en compresión, torsión y tensión. Se observó también un endurecimiento compresivo similar al cartílago natural.

Un implante artificial de disco sintético tridimensional basado en el trabajo anterior de Shikinami y Kwarada en 1998 se desarrolló y analizó con pruebas in vitro e in vivo [6]. El implante está diseñado para presionar entre los cuerpos vertebrales cervicales y permanecer en su lugar con la ayuda de pines bioabsorbibles que sobresalen de ambos lados del disco artificial. Las superficies de disco artificial se recubrieron con hidroxiapatita para promover la unión y el crecimiento del hueso [6]. Los discos artificiales mostraron un buen comportamiento dinámico durante 105 millones de ciclos de pruebas in vitro, sin que se detectaran señales de desgaste [6]. Rodts [7] investigó este sistema, y evaluó la rigidez restringida de los materiales tejidos, lo que demuestra su idoneidad para su uso como un reemplazo de cartílago. El principal problema con el uso de materiales tridimensionales para aplicaciones de sustitución de cartílago es que su desgaste es elevado.

SOLDADURA SELECTIVA DE TEJIDOS 3D

La soldadura por transmisión láser se utiliza a veces para soldar polímeros, pero no es útil para las fibras debido a la longitud de onda del láser y a los tamaños de fibra que se utilizan. Una solución es el uso de un tóner como revestimiento de la fibra, que se selecciona para absorber la energía del láser y causar su calentamiento, permitiendo que la soldadura se produzca correctamente. En esta investigación se utilizó un tóner comercial biocompatible, el Clearweld®.

Un tejido ortogonal típico se muestra en la Figura 1. Se puede imaginar fácilmente un material tejido que tiene algunas fibras, como por ejemplo las fibras de unión, infiltradas por Clearweld® a medida que las fibras son hiladas. Estas fibras serían calentadas por el láser, mientras que las otras fibras no se verían afectadas, produciéndose así el láser selectivo de las fibras. Esta fue la estrategia utilizada para restringir la deflexión lateral de las fibras durante la prueba de desgaste.

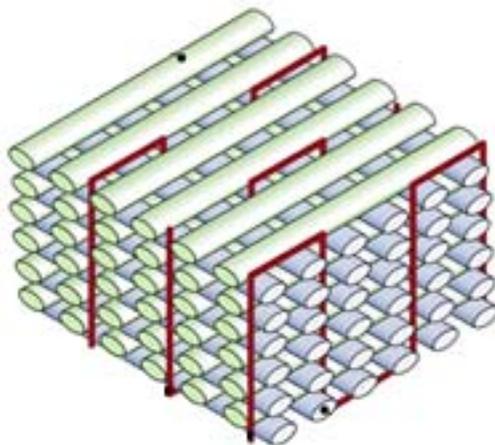


Figura 1. Tejido ortogonal, mostrando las direcciones de la trama y de la urdimbre.

Como su nombre indica, el material Clearweld® permite una interfaz de soldadura completamente transparente. El material Clearweld® se consume al absorber la energía del rayo láser incidente. Como resultado, una vez que la soldadura se ha completado a cierta profundidad, la radiación láser pasa a través de la zona de soldadura a las capas subsiguientes. Es posible producir estructuras de material graduadas de esta manera, puesto que la ubicación de las fibras que contienen Clearweld® es controlable durante el proceso de tejido.

El enfoque de este trabajo permite que todas las fibras sean tratadas después de fabricarse el tejido, disolviendo el tóner en un soporte, e infiltrando el material y luego evaporando el fluido portador. En esta investigación, se utilizó acetona como un soporte Clearweld®.

Se ha investigado la soldadura de las fibras para determinar la potencia y exposición adecuadas del láser. Una exposición insuficiente condujo a una soldadura o una unión débil, mientras que la exposición excesiva condujo a daños en las fibras (Figura 2). Con los ajustes adecuados del láser, se pueden producir soldaduras consistentemente buenas.

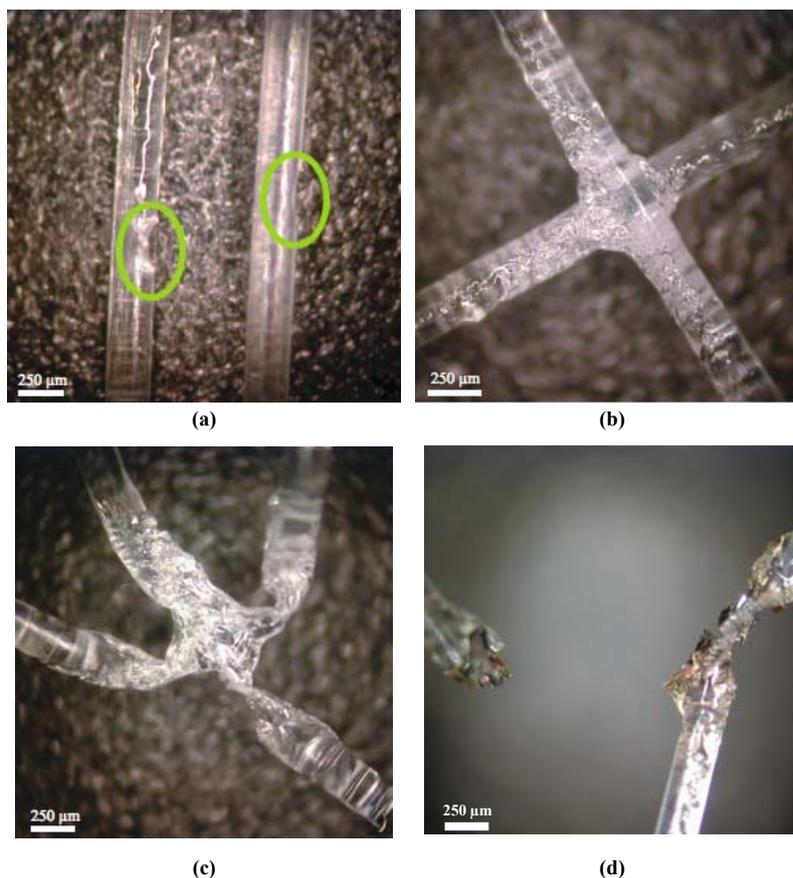


Figura 2. Ejemplos de soldadura de fibra con un tóner. (a) potencia láser insuficiente, que produce una mala adherencia; (b) soldadura fuerte; (c) y (d) daño de la fibra que resulta una soldadura defectuosa

CONCLUSIONES

La soldadura se ha realizado sobre tres tejidos distintos para crear versiones soldadas de cada tipo. Los tejidos se soldaron de nuevo uniformemente con buena repetibilidad, siendo sometidos a pruebas de desgaste.

Estos tejidos han superado a las versiones no soldadas de los tejidos ortogonales. Las tasas de desgaste se redujeron en más del 90% a través de casi dos millones de ciclos; mientras que las telas ortogonales no soldadas fallaron en el millonésimo ciclo. La reducción de la tasa de desgaste se atribuye a la superficie reforzada, que es a la vez resistente a los daños. Cualquier daño que se produzca se limita al perfil de desgaste.

Finalmente, con los estudios de desgaste de pin-on-disc, se propone aquí un diseño de implante que incorporaría características de varios de los tejidos ensayados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo de la Generalitat Valenciana (GV / 2016/081), sin el cual hubiese sido imposible la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] Cavallaro J. F., Kemp P. D., and Kraus K. H., "Collagen Fabrics as Biomaterials," *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 43, pp. 781–791, 1993.
- [2] Cooper J. A., H. H. Lu, F. K. Ko, J. Freeman W., and C. T. Laurencin, "Fiber-based tissue-engineered scaffold for ligament replacement: design considerations and in vitro evaluation," *Biomaterials*, vol. 26, pp. 1523–1532, 2005.
- [3] Sato M., Maeda M, Kurosawa H., Inoue Y., Yamauchi Y. and Iwase H., "Reconstruction of rabbit Achilles tendon with three bioabsorbable materials: histological and biomechanical studies," *Journal of Orthopaedic Science*, vol. 5, pp. 256–267, 2000.
- [4] Karamuk E., Mayer J., and Raeber G., "Tissue engineered composite of a woven fabric scaffold with tendon cells, response on mechanical simulation in vitro," *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 885–891, 2004.
- [5] Shikinami Y. and Kawarada H., "Potential application of a tri-axial threedimensional fabric (3-DF) as an implant," *Biomaterials*, vol. 19, pp. 617 -635, 1998.
- [6] Shikinami Y., Kawabe Y., Yasukawa K., Tsuta K., Kotani Y., and Abumi K., "A biomimetic artificial intervertebral disc system composed of a cubic three-dimensional fabric," *The Spine Journal*, vol. 10, pp. 141–152, 2010.
- [7] Rodts, T., *Welded-Woven Fabrics for Use as Synthetic, Minimally Invasive Orthopedic Implants*, PhD Thesis, University of Notre Dame, 2012.
- [8] Giordano, M., and Schmid, S.R., "Evaluation of Individual Fiber Wear Resistance Using Accelerated Life Testing," *Tribology Transactions*, v. 55, 2012, pp. 140-148.

Diseño de una planta de concentración de fangos activos procedentes de un tratamiento biológico, mediante ósmosis directa

A. Valor, J. Lora García, Maria-Fernanda López-Pérez, A. Abad Sempere
*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: avalor@iqn.upv.es*

INTRODUCCIÓN

En el proceso de tratamiento de aguas residuales, se obtienen diferentes clases de residuos entre los que se encuentran los lodos en forma líquida o líquida semisólida que generalmente presenta un alto contenido en sólidos, y según el proceso empleado varía, entre un 0.25 y 12% en sólidos. El proceso de lodos activos es el método más utilizado para el tratamiento de aguas residuales urbanas. En una estación depuradora de aguas residuales urbanas (EDAR), es imprescindible el espesado de lodos, con el fin de reducir el volumen anual de lodos activos, y reducir el coste de operación [1]. Los tratamientos de espesamiento convencional, realizados con procesos de sedimentación tienen un campo de acción limitado, y por ello la tecnología de membranas, se presenta como una apuesta y alternativa, dada su eficiencia energética y bajo coste [2]. La ósmosis directa (Forward Osmosis, FO), emerge como una tecnología con un gran potencial, para mitigar estos problemas. Básicamente la FO utiliza la difusión inducida de forma natural a través de una membrana semi-permeable, desde una disolución con baja concentración de sales, a una disolución con alta concentración. De forma ideal, las membranas semi-permeables forman una barrera, permitiendo al agua pasar a su través, pero que rechaza las sales o los elementos no deseables. El proceso solo tiene lugar si hay una membrana semi-permeable que divida la alimentación (Feed solution FS, baja presión osmótica) de la disolución de arrastre (Draw Solution DS, con alta presión osmótica), produciéndose una diferencia de presión osmótica a través de la membrana [3].

El principal objetivo de este trabajo es el diseño y modelización del proceso de ósmosis directa para el caso concreto de concentración de lodos, por salmuera procedente de industria aceitunera.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Equipo de Osmosis Directa

Módulo de membrana o celda, para FO directa fabricado por STERLITECH, es un módulo plano, con una superficie útil de contacto de 34 cm². La celda está constituida por dos placas de politetrafluoruro de etileno (PTFE). Las disoluciones FS y DS están bombeadas por dos bombas con caudales de 2 L/min y 0.5 L/min, respectivamente, termostatizadas a una temperatura de 20°C (Figura 1). La variación de concentración se realizaba mediante la medición de conductividad, mientras que los valores de caudal permeado se obtenían mediante la variación de masa de la DS, medidos con una balanza analítica. Para la adquisición de datos se ha utilizado el programa LABVIEW®, mientras que para el cálculo matemático se utilizó el programa MATLAB®.

Disoluciones utilizadas

La Disolución alimento (FS) son lodos procedentes de una EDAR municipal, con una concentración en sólidos de alrededor de 6800 mg/L. La disolución de arrastre (DS) es salmuera residual procedente de una empresa de aceitunas con una conductividad de alrededor 100 mS/cm.

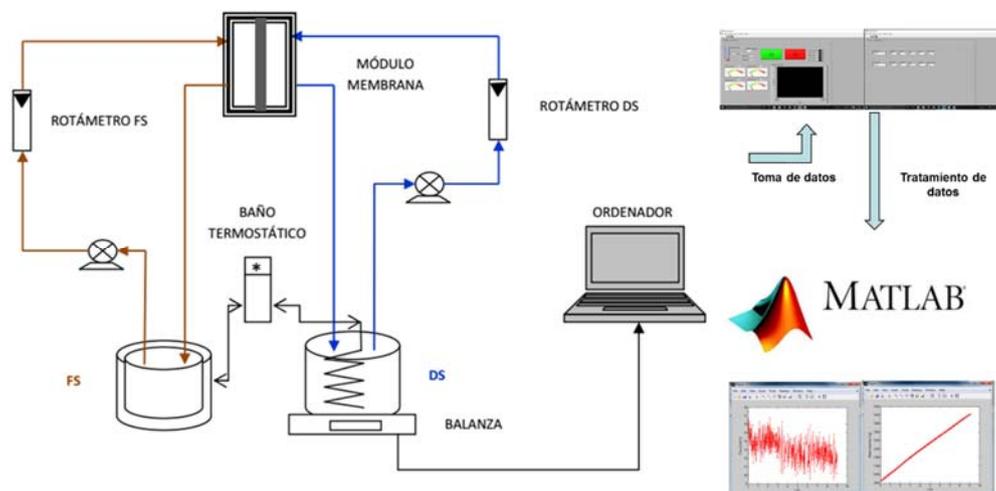


Figura 1. Equipo experimental de OD a escala de laboratorio

Modelo matemático

El modelo matemático está basado el balance de materia de NaCl y la variación de caudal de la disolución de salmuera a lo largo del canal de la membrana, suponiendo que no hay flujo de sólidos desde la disolución DS a la FS.

$$\frac{dQ_{DS}}{dV} = \frac{dQ_{DS}}{h \cdot w \cdot dz} = J_w \cdot \frac{1}{h}; \quad \frac{dQ_{DS}}{w \cdot dz} = J_w$$

$$\frac{dQ_{DS}}{dz} = J_w \cdot w$$

$$\frac{dm_{NaCl}}{dV} = \frac{d(Q_{DS} \cdot C_{DS})}{dV} = C_{DS} \cdot \frac{dQ_{DS}}{dV} + Q_{DS} \cdot \frac{dC_{DS}}{dV} = 0$$

$$\frac{dC_{DS}}{dz} = - \frac{C_{DS}}{Q_{DS}} \cdot J_w \cdot w$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron ensayos con los lodos de depuradora como FS y salmuera como DS, para poder determinar la relación entre el Flux ($m^3/m^2 \cdot s$) y la concentración de la disolución DS (Kg/m^3) para poder resolver el modelo presentado anteriormente. Para ello, la cara activa de la membrana se colocó hacia la FS. Los ensayos se mantuvieron en funcionamiento durante 24 horas, consiguiendo una concentración de fangos de 16850 mg/L y una dilución de la salmuera hasta alcanzar una concentración del 50%, estudiándose el flux y la conductividad a lo largo del tiempo (Figura 2).

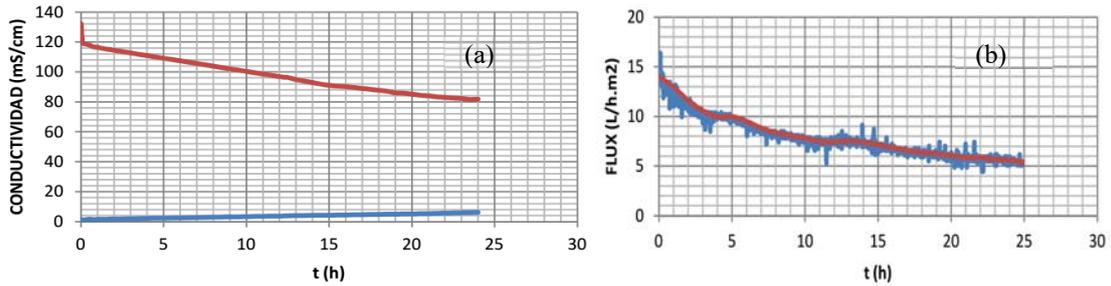


Figura 2. (a) Evolución de la conductividad. (---) Conductividad DS, (---) Conductividad de FS (b) Evolución del flux vs tiempo de ensayo.

Con los datos obtenidos de esto experimentos, puede determinarse la relación entre el flux y la concentración de la salmuera (DS), con el objetivo de tener la información suficiente para la resolución del modelo matemático (Figura 3).

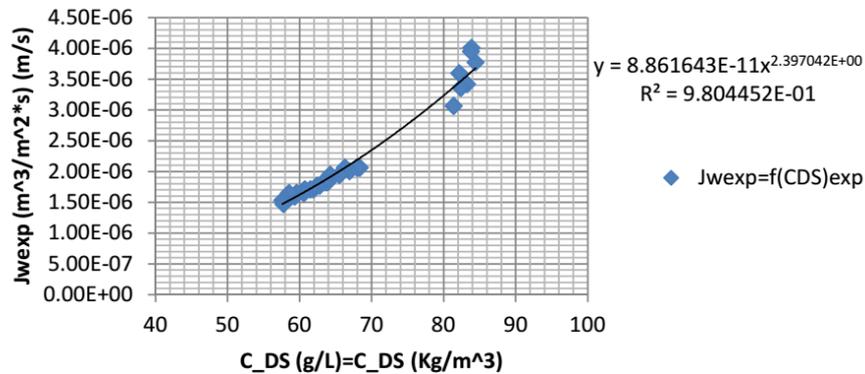


Figura 3. (♦) Relación del flux con la concentración de la salmuera obtenidos de los experimentos de ósmosis directa. (---) Ajuste para la resolución del modelo matemático.

Una vez se han resuelto el sistema de ecuaciones diferenciales, podemos tener la relación de los parámetros operacionales con la longitud necesaria de membrana para conseguir la dilución de la salmuera en un 50% y una concentración de fangos de cuatro veces la inicial (desde 6200 mg/L hasta 25000 mg/L) y las dimensiones del módulo industrial de PORIFERA INC. Los parámetros operacionales estudiados son la concentración de salmuera (Kg/L), caudal de la disolución de salmuera (m³/s). Los perfiles de todos estos parámetros, nos indican el número de módulos de PORIFERA INC. a instalar, para conseguir los objetivos deseados (Figura 4).

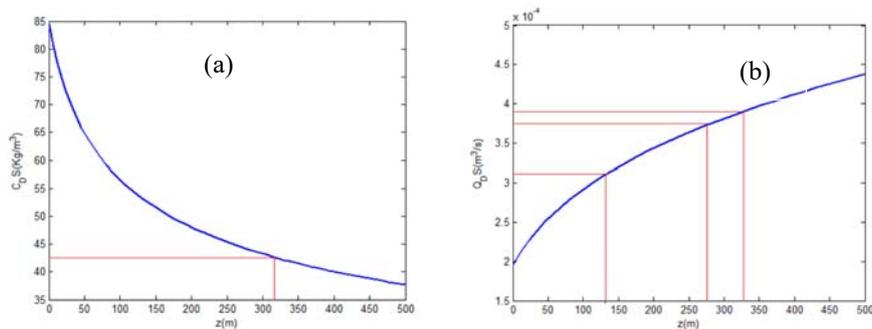


Figura 4. Variación de la concentración (a) y caudal (b) de la salmuera (DS) en función de la longitud de la membrana a instalar.

Se puede observar que para una dilución de la salmuera del 50% necesitamos alrededor de 320 m de membrana. Teniendo en cuenta que cada módulo PORIFERA PFO-9S tiene 139 m y el PFO-100, 62 m, tendremos un bastidor formado por dos módulos de PFO-9S y un PFO-100, colocados en serie. Con esta configuración se obtiene una concentración de fangos de 8273 kg/m³, lejos de los 25000 kg/m³ deseados, por lo que hay que instalar varios bastidores. En el caso que nos ocupa necesitamos instalar tres bastidores para poder lograr la deshidratación del fango propuesta inicialmente (Figura 5). Gracias a un área total de membrana de 462 m².

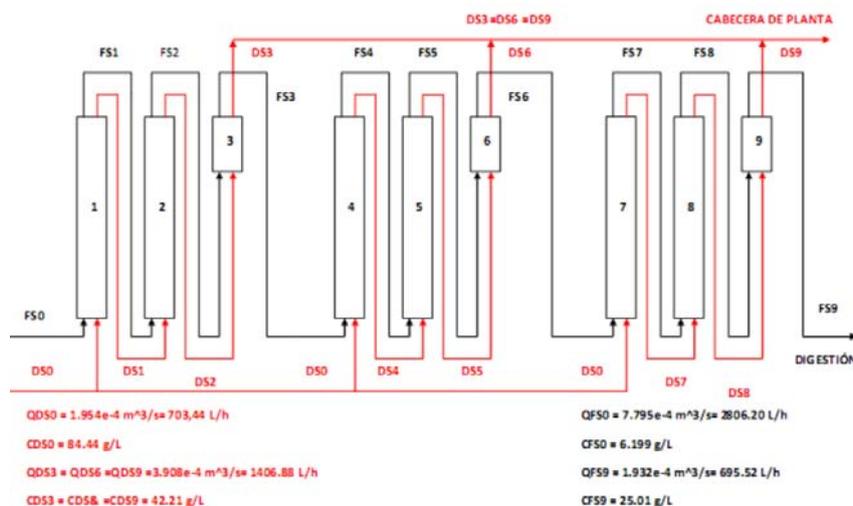


Figura 5. Esquema instalación industrial planta OD. Unidad de concentración (3 bastidores con 3 módulos PORIFERA Inc.). Dilución salmuera en paralelo. Concentración de Fangos en serie

CONCLUSIONES

Se ha determinado de forma experimental, las variables de diseño más importantes: flux, presión de trabajo, conversión del sistema y la concentración final del lodo, de 6.199 hasta 25.01 kg/m³, diluyendo la salmuera desde 84.44 a 42.21 kg/m³. Se han obtenido los parámetros de diseño para el escalado de un Prototipo de Ósmosis Directa. Caudales de lodo tratados de 2.80 m³/h y 8.44 m³/h/bastidor de salmuera, para las condiciones fijadas de concentración/dilución.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la Universitat Politècnica de València el apoyo recibido en la realización del trabajo presentado

REFERENCIAS

- [1] Niu M.Q., Zhang W.J, Wang D.S., Chen Y., Chen R.L.. Bioresour. Technol., 144, 337-343 (2003).
- [2] Wang Z., Wu Z., J.Hua, Wang X., Hua H., Hazard J., Mater. 154, 535-542 (2008).
- [3] García J., Ingeniería Química.net. <https://www.ingenieriaquimica.net/articulos/292-tecnologias-emergentes-de-osmosis-directa-retos-y-oportunidades> (2012)

Influencia de la aplicación de una resina acrílica en la absorción acústica de un material textil compuesto

**M. P. Segura-Alcaraz, M. A. Bonet-Aracil⁽¹⁾,
J. G. Segura-Alcaraz⁽²⁾, I. J. Montava-Seguí⁽¹⁾**

*(1) Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy, (Alicante)*

*(2) Departamento de Mecánica de los Medios Continuos y Teoría de Estructuras, Universitat
Politécnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy, (Alicante)*

RESUMEN

El tratamiento de un tejido de rizo a base de microfibras, que constituye la capa resistiva de un material textil compuesto, con una resina acrílica no afecta negativamente a su capacidad de absorción del sonido, incluso la mejora levemente. Esto abre la puerta al uso de dicha resina como ligante de diferentes productos susceptibles de mejorar dicha absorción. Esta fijación permite mejorar las características de manejo, uso y disfrute del material a obtener.

INTRODUCCIÓN

La contaminación acústica es causa de falta de confort y puede afectar a la salud. La exposición a un ruido excesivo es la causa más prevalente de pérdida de audición, y depende tanto de la intensidad del sonido como del tiempo de exposición al mismo. La exposición continua un ambiente ruidoso producir efectos cardiovasculares [1,2], cefaleas, estrés, falta de sueño, etc., sobre todo en la infancia y adolescencia. La pérdida de audición inducida por el ruido es insidiosa, comenzando en la adolescencia y afectando a las frecuencias más altas en primer lugar.

El ruido en el interior de salas puede deberse al ambiente exterior, diseño y acústica de la sala, y a las actividades de los ocupantes. Una de estas actividades es el habla. El sonido emitido al hablar se refleja en las paredes, el suelo y el techo del local en un porcentaje que depende del material que forme estos elementos, produciendo reverberación. Si no se reflejase en absoluto, la situación sería como estar al aire libre.

Una de las formas más comunes para la eliminación de las reverberaciones es el empleo de materiales absorbentes acústicos. Entre éstos destacan los materiales porosos de tipo fibroso como las lanas minerales o la guata de poliéster. Esta última presenta la ventaja de su bajo peso, y fácil manejo.

Es posible recubrir el material poroso con un tejido para mejorar su aspecto estético y también para modificar su absorción, todo ello sin aumentar prácticamente su espesor, añadiendo una capa de tejido [3].

El tratamiento de textiles con resinas acrílicas puede proporcionar impermeabilidad, resistencia a la abrasión, etc. Uno de los usos de estas resinas es como medio de

fijación de micro cápsulas. Entre sus ventajas destaca la resistencia a las radiaciones UV, al frote, a algunos productos químicos y al agua, junto a su bajo precio.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

El no tejido empleado es una guata de poliéster obtenida por unión térmica con fibras de unión. Las fibras que lo componen son lisas, macizas, de sección redonda y tras ser analizadas con Vibroscopio Lenzing Instruments se ha hallado un título de 12,33 dtex. El no tejido tiene una densidad de 160 g/m² y un grosor de 15 mm. El tejido está compuesto a base de microfibra con una composición mezcla de poliéster y poliamida 80/20 y ligamento de rizo. La resina empleada es el ligante de estampación pigmentaria Resina Center STK/100. Es un copolímero acrílico/estireno.

Preparación de las muestras

Se trata únicamente el tejido, no así el no tejido. Se realizan dos pases de foulard con las concentraciones descritas en la tabla 1. A continuación secado con aire a 80°C y polimerizado 2 min en cinta a 110°C.

Tabla 1. Concentración de resina.

Muestra	Concentración (g/L)
1	75
2	50
3	25
4	10

Ensayo en tubo de impedancia

Se mide el coeficiente de absorción de las distintas muestras de tejido tratado en combinación con no tejido, sin cámara de aire posterior. Se consideran tres espesores de no tejido. Para ello se superponen dos capas para alcanzar el espesor de 30mm y tres capas para 45mm.

Las mediciones se realizan siguiendo el método descrito en la Norma ISO 10534-2: Determinación del coeficiente de absorción acústica y de la impedancia acústica en tubos de impedancia, parte 2: Método de la función de transferencia. Se emplea la configuración mostrada en la figura 1.

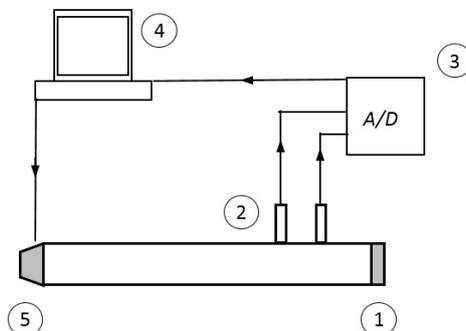


Figura 1. Esquema del tubo de impedancia empleado para medir el coeficiente de absorción de sonido, en el que 1) es la muestra, 2) los micrófonos G.R.A.S. modelo 40AO, 3) el sistema de adquisición de datos NI-9233, 4) el PC, y 5) la fuente de sonido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha medido la absorción de las muestras a dos niveles de concentración: 10 g/L y 75 g/L, y se han comparado con el tejido sin tratar, añadiendo 15, 30 y 45 mm de guata. Se ha utilizado una capa de tejido y una capa de guata situando el tejido en la cara más cercana al altavoz.

La figura 2 muestra los coeficientes de absorción del conjunto tejido + no tejido empleando distintos grosores de no tejido y distintas concentraciones de resina.

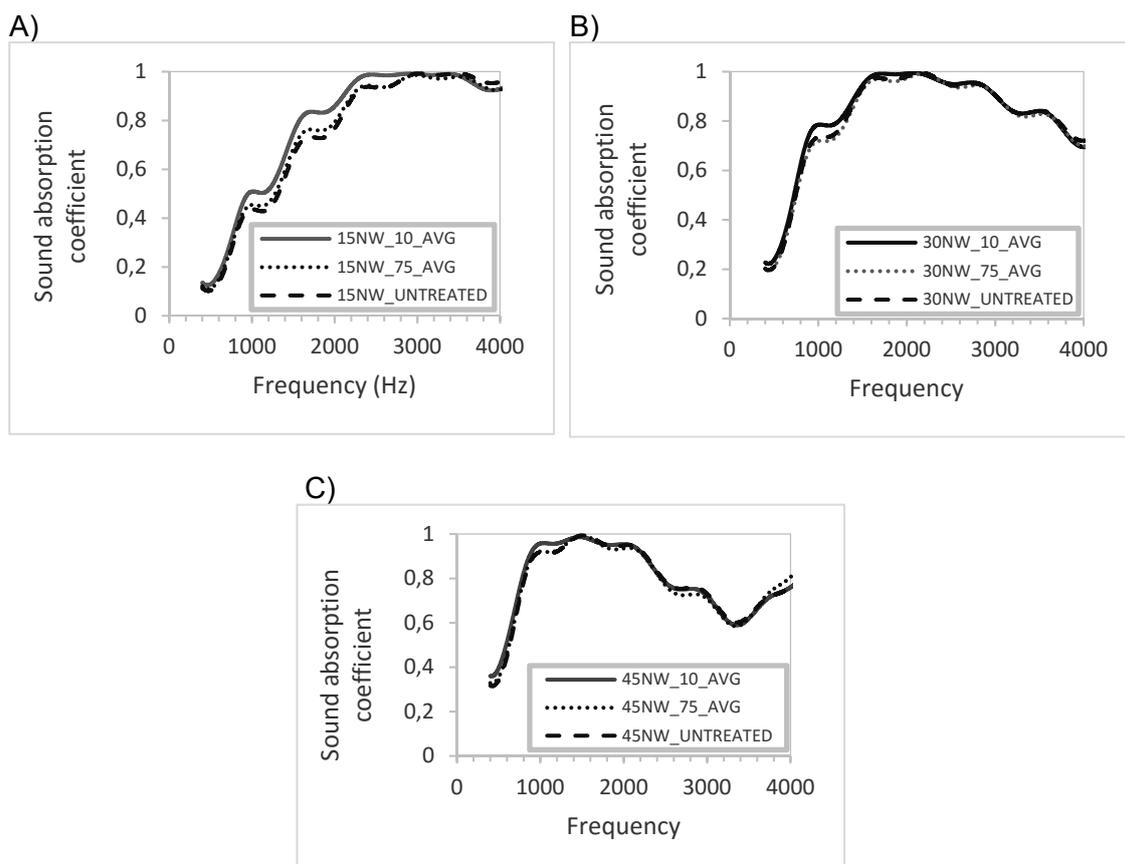


Figura 2. A) Coeficiente de absorción de sonido para el conjunto formado por tejido de rizo de microfibras y no tejido de 15 mm de espesor. B) Ídem con 30 mm. C) Ídem con 45 mm.

La muestra de la figura 2A) con 15 mm de guata y 10 g/L de resina mejora la absorción del tejido sin tratar. Sin embargo, al aumentar el espesor de la guata esta mejora se reduce progresivamente, de forma que con 45 mm de guata, la mejora es imperceptible, como se puede ver en la figura 2C). En la figura 2 también se puede apreciar que la concentración máxima de resina utilizada no produce una mejora importante para ningún espesor de guata. Si bien, tampoco produce ningún descenso en la absorción del conjunto.

En la figura 3 se muestran las fibras tras la aplicación de distintas concentraciones de resina, comparativamente a las fibras sin tratar. Los canales que forman dichas fibras se aprecian más rellenos a medida que aumenta la concentración de resina.

Además, aparecen unos restos de resina en forma de hilillos y laminillas que unen unas fibras a otras, en algunos puntos.

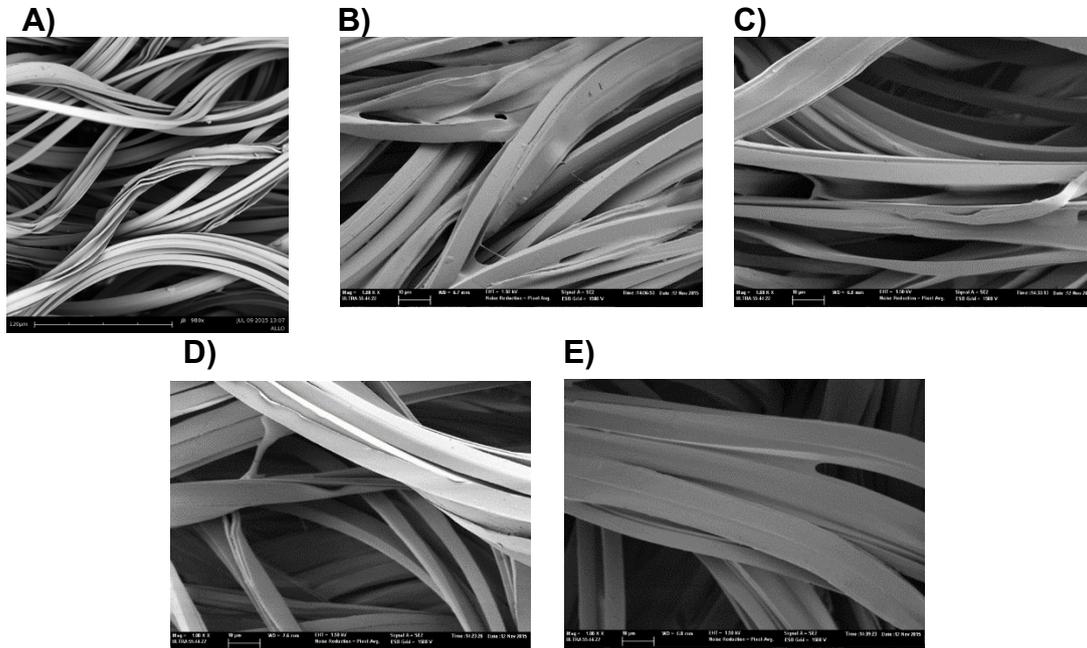


Figura 3. Imágenes SEM del tejido de microfibras: A) sin tratar, y tras aplicar distintas concentraciones de Resina Center STK/100: B) 10 g/L, C) 25 g/L, D) 50 g/L y E) 75 g/L.

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que el tratamiento con una resina acrílica entre 10 y 75 g/L sobre un tejido de rizo de microfibras no produce ningún efecto negativo en la absorción del conjunto formado por dicho tejido y un no tejido de espesores entre 15 y 45 mm.

La concentración más adecuada y que es capaz de proporcionar un aumento del coeficiente de absorción para 15 mm de espesor es la mínima ensayada, que corresponde a 10 g/L.

Como líneas futuras queda pendiente aplicar diversos tratamientos empleando esta resina como ligante.

REFERENCIAS

- [1] Children's Health and the Environment. WHO Training Package for the Health Sector. World Health Organization. Accessed 3 July 2017 at http://www.who.int/ceh/capacity/training_modules/en/
- [2] Lindval T., Schwela D., WHO Guidelines for Community Noise, World Health Organization, Geneva. (1999).
- [3] Chevillotte, F. Controlling sound absorption by an upstream resistive layer. *Applied Acoustics* 73, 56-60 (2012).

LISTADO DE PARTICIPANTES

<u>Listado de autores</u>	<u>Páginas</u>
Abad-Sempere, A.	233
Aldás-carrasco, M.	157 161
Amat, A.M.	71
Arques, A.	71
Arrieta, M.P.	161
Balart, R.	43
Belda, A.	83
Benavent-Hinrichs, J.	153
Blanes-Nadal, C.R.	91
Blanes, M.M.	43
Blasco-Torregrosa, M.	23 27
Boix, M.	165
Bonet-Aracil, M	169 173 177 181 185 189 237
Boronat, T.	35
Botí-Andrés, M.	91
Bou-Belda, E.	173 177 181 185 189
Cantó-Perelló, J.	75
Cantó, B.	103
Cantó, R.	103
Capablanca, L.	145
Capó-Vicedo, J.	193 209
Carbonell-Verdú, A.	225
Carlos, S.	59 67
Chacón, V.	39
Cordobés, P.	225
Crespo, J.E.	107 111 149 201
Debón, A.	141
Díaz-García, P.	15 99 189
Díaz-Rojo, G.	141
Domingo, M.	31 115 133
Duart, S.	47
Escobar, J.	133
Escribano, R.	133
Esquerdo-Lloret, V.	165
Fages, E.	55
Faulin, J.	95
Fenollar, D.	119 123
Fenollar, O.	51 197
Ferrándiz-Bou, S.	157
Ferrándiz, M.	145 169
Ferri-Azor, J.M.	157 161
Fombuena, V.	35

Fontoba-Ferrándiz, J.	107			
Gadea-Borrell, J.M.	153			
Gallego, V.	19			
Gálvez, Ó.	133			
García-Ballesteros, S.	71			
García-Díaz, J.C.	87			
García-García, D.	225			
García-Negueroles, P.	71			
García-Sanoguera, D.	43			
Giménez-Morera, A.	193	209		
Giner-Bosch, V.	137	141		
Ginestar, D.	79			
Gironés, S.	149			
Gisbert-Payá, J.	173	177	185	
Gisbert-Soler, V.	23	27		
Gisbert, J.	149			
Gutiérrez, O.	55			
Heredía, L.A.A.	217			
Herrero, V.J.	133			
Hidalgo, I.	173			
Hospitaler, A.	75			
Jaramillo, C.	79			
Jorda-Vilaplana, A.	35	39	47	
Jordán, J.	83			
Juan, A.A.	95			
Juárez, D.	119	123	205	
Juliá-sanchis, E.	153			
Kindlein-Júnior, W.	177	185		
Lidón, A.	79			
Llinares-Berenguer, J.	99			
López-Martínez, J.	157	161		
López-Pérez, M.F.	63	217	221	233
Lora-García, J.	63	217	221	233
Luna-Ferrándiz, R.	31			
Luna, R.	31	115	133	
Martín, R.	133			
Martorrel, S.	19	59	67	
Micó-Vicent, B.	83			
Micó, P.	165			
Millán, C.	31	115	133	
Millet-Roig, J.	15			
Miralles, V.	181			
Miró-Martinez, P.	15	83	99	
Moldovan, S.	169			

Montanes-Muñoz, N.	39	43	47	51
Montava-Belda, I.	153			
Montava, I.	181	237		
Monzó, M.R.	35			
Moreno, E.	133			
Moreno, F.	133			
Muñoz-Martí, F.	149			
Muñoz-Caro, G.	133			
Muñoz, O.	133			
Nadal-Gisbert, A.V.	107	111	149	153 165 201
Oliver-Borrachero, B.	197			
Oltra-Crespo, S.	83			
Ortiz, J.	67			
Palacios-Guilém, M.	23	27		
Paralera, J.	111			
Parres-García, F.	107	111	201	205
Pellicer-Climent, F.J.	75			
Pérez Bernabeu, E.	23	27	95	229
Pérez-Blanco, L.	15			
Pérez-Fuster, J.	129			
Pérez-García, C.	129			
Peydro, M.A.	201	205		
Plá-Ferrando, R.	229			
Quiles-Carrillo, L.	39	43	47	51
Quintero-Díaz, L.	161			
Ramos, C.	79			
Roldo, L.	177	185		
Román, S.	189			
Sáez-Muñoz, M.	67			
Samper-Madrigal, M.D.	157	225		
Sanchez-Caballero, S.	197	229		
Sanchez-Nacher, L.	47			
Sanchez-Saez, F.	59			
Sánchez, A.I.	19	59		
Sánchez, L.	55			
Santonja, C.	31	115	133	
Santos-Juanes, L.	71			
Satorre, M.Á.	31	115	133	
Sawik, B.	95			
Seguí, V.J.	229			
Segura-Alcaraz, J.M.	153	237		
Segura-Alcaraz, M.P.	237			
Sellés, M.A.	197	229		
Soares-Rossi, W.	177	185		

Sousa, M.R.S.	221
Spinelli, M.	205
Tanarro, I.	133
Tormo-García, F.J.	213
Torres-Giner, S.	51
Trull, O.	87
Urbano, A.M.	103
Valor-Rizo, A.	63 233
Villanueva, J.F.	59